# YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ

## Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi



# YUZUNCU YIL UNIVERSITY

## Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences

https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed

ISSN: 1300 - 5413 / e-ISSN: 2667-467X

Yıl / Year : 2025 Cilt / Volume : 30 Sayı / Issue : 2

**YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ / YUZUNCU YIL UNIVERSITY JOURNAL OF THE INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**SAHİBİ / OWNER**

Prof. Dr. Hamdullah ŞEVLİ
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Rektörü
Rector of Van Yuzuncu Yil University

**EDİTÖR / EDITOR-IN-CHIEF**

Prof. Dr. Harun AKKUŞ
Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Director of Van Yuzuncu Yil University the Institute of Natural and Applied Sciences

**YARDIMCI EDİTÖRLER / ASSOCIATE EDITORS**

Doç. Dr. Dilara ÖZTÜRK
Doç. Dr. Ferda KARAKUŞ
Dr. Öğr. Üyesi Ömer Faruk ÖZDEMİR

**YAYIN KURULU / EDITORIAL BOARD**

Prof. Dr. Atilla DURMUŞ, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Burak DİKİCİ, Atatürk Üniversitesi
Prof. Dr. Burak ORDİN, Ege Üniversitesi
Prof. Dr. Cemil TUNÇ, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Çeknas ERDİNÇ, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Elvan OCAK, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Ekrem MUTLU, Kastamonu Üniversitesi
Prof. Dr. Hüsnü KOÇ, Siirt Üniversitesi
Prof. Dr. İsmail KASAP, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Prof. Dr. Kenan SÖĞÜT, Mersin Üniversitesi
Prof. Dr. Levent PELİT, Ege Üniversitesi
Prof. Dr. Mahmut KARA, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet Emin MERAL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet Sait TAYLAN, Hakkari Üniversitesi
Prof. Dr. Onur ŞATIR, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Özgür KARAOĞLU, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Prof. Dr. Özlem SELÇUK ZORER, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Reza ABDİ-GHALEH, University of Bonab
Prof. Dr. Rıdvan SARAÇOĞLU, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Sebaheddin ŞEVGİN, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Sedat YAYLA, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Prof. Dr. Semra DEMİR, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Alper HAMZADAYI, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Baran YOĞURTÇUOĞLU, Hacettepe Üniversitesi
Doç. Dr. Barış ERDİL, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Duygu YAŞAR ŞİRİN, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi
Doç. Dr. Emel ÖZ, Atatürk Üniversitesi
Doç. Dr. Ferhat KIZILGEÇİ, Mardin Artuklu Üniversitesi
Doç. Dr. Memduh KARALAR, Bülent Ecevit Üniversitesi

Doç. Dr. Müge ÜNAL ÇİLEK, Fırat Üniversitesi
Doç. Dr. Nergiz YILDIZ YORGUN, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Doç. Dr. Özal YILDIRIM, Fırat Üniversitesi
Doç. Dr. Zehra Funda AKBULUT, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi

**İSTATİSTİK EDİTÖRÜ / STATISTICS EDITOR**

Prof. Dr. Abdullah YEŞİLOVA

**DİL EDİTÖRLERİ / LANGUAGE EDITORS**

Doç. Dr. Mustafa TEKPINAR
Doç. Dr. Selçuk TOPAL
Dr. Öğr. Üyesi Gül ŞEN
Arş. Gör. Dr. Murat TURAN

**MİZANPAJ EDİTÖRÜ / LAYOUT EDITOR**

Doç. Dr. Fikriye Şeyma KAYA

**SEKRETER / SECRETARY**

Dr. Öğr. Üyesi Ogün Ozan VAROL

**YAZI İŞLERİ / EDITORIAL AFFAIRS**

Dr. Öğr. Üyesi Bahar KALKAN TAŞDEMİR
Dr. Öğr. Üyesi Burak ÖZDEMİR
Arş. Gör. Dr. Ayşenur KALMER İPEK
Arş. Gör. Dr. Murat TURAN
Arş. Gör. Mehmet ERZEN
Zilan KAYA

**YAZIŞMA ADRESİ / CORRESPONDENCE ADDRESS**

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 65080 Tuşba/VAN
Van Yuzuncu Yil University the Institute of Natural and Applied Sciences, 65080 Tuşba/VAN

**Telefon / Telephone**: +90 432 225 10 97
**Belgegeçer / Fax:** +90 432 225 11 23
**E-posta / E-mail**: fbedergi@yyu.edu.tr

**Cilt / Volume:** 30
**Sayı / Issue:** 2
**Web:** https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed
**Basım Yeri ve Tarih / Published in:** Van, 2025

**DERGİ BİLGİLERİ / INFORMATION**

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences
**ISSN** 1300-5413 | **e-ISSN** 2667-467X | **Yayın Aralığı** Yılda 3 Sayı / 3 Issues Per Year

**İçindekiler / Contents**

**Fen Bilimleri ve Matematik / Natural Sciences and Mathematics**


- Canik Tuzlası'ndaki (Erciş-Van) Kriptik Siliyat (Ciliophora) Biyoçeşitliliği 412-420
  *Naciye Gülkız ŞENLER, İsmail YILDIZ*
- Determination of the Ornithological Potential and Coastal Waterbirds Density Distributions of Istanbul Terkos (Durusu) Lake Using Geographical Information Systems (GIS) 421-437
  *Erkan AZİZOĞLU, Özdemir ADIZEL*
- Bird Diversity of Nemrut Caldera Natural Monument (Bitlis) 438-444
  *Hümeyra NERGİZ UYAR, Halil İbrahim GÖKŞEN*
- Bioaccumulation of Metals and Metallothionein Levels in Some Fish Species Living in Murat River 445-458
  *Hülya YILDIRIM, Necati ÖZOK*
- *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'un Biyoaktif Bileşen Profili: Vitaminler, Fitosteroller ve Organik Asitlerin Değerlendirilmesi 459-467
  *Filiz UÇAN TÜRKMEN, Zehra GÖKÇE, Ümit Haydar EROL*
- Gümüşkanat Şelalesi (Mutki/Bitlis) Çevresinin Florası 468-484
  *İbrahim DEMİR, Yelda ÖZABAY*
- Kars ili Endemik ve Nadir Bitki Türlerinin Tanımlanmasında ITS1 ve ITS2 Gen Bölgelerinin Etkinliği 485-498
  *Funda ÖZDEMİR DEĞİRMENCİ, Asiye ULUĞ, Gül Esma AKDOĞAN KARADAĞ, Fevzi ÖZGÖKÇE4*
- Computational Investigation of Ternary Borides Fe3Al2B2, Ru3Al2B2, and Os3Al2B2: Structural, Mechanical, and Phonon Properties 499-511
  *Sibel ÖZDOĞRU ŞENEL, Engin ATAŞER, Hacı ÖZIŞIK, Engin DELİGÖZ*
- Modeling of Monthly Mean Solar Energy Potential using Artificial Neural Network 512-523
  *Erdinç TİMOÇİN*

- Natural Radionuclide Analysis in Building Materials Used in Bursa
  *Mağrur BAŞ, Abdullah MAVİ, Nergiz YILDIZ YORGUN* — 524-536
- Synthesis, Characterization, Antimicrobial Activities and Molecular Docking Studies of Nanoparticles from *Polygonum Cognatum, Mentha Pulegium* and *Tragopogon Reticulatus*
  *Saniye ASLAN, Aybek YİĞİT, Yunus BAŞAR* — 537-554
- On the Stochastic Analysis of Consecutive-k-out-of-n:F Repairable System Using Higher Priority Repair Rule
  *Sevcan DEMIR ATALAY, Agah KOZAN, Gozde KUS* — 555-571
- The Specific Energy and Specific Angular Momentum: On Special Tube Surfaces in G3
  *Fatma ALMAZ* — 572-583
- A Hybrid Technique for Detection and Handling Noise in Binary Classification
  *Nur UYLAŞ SATI* — 584-595


**Mühendislik ve Mimarlık / Engineering and Architecture**


- A New Method for Determining the Number of Clusters Without Clustering
  *Duygu Selin TURAN* — 596-607
- Drone Classification with a Hybrid Deep Learning Approach based on Mel-spectrogram Representation
  *Nida KUMBASAR, Rabiye KILIÇ, Emin Argun ORAL, Ibrahim Yucel OZBEK* — 608-620
- Makine Öğrenmesi Algoritmaları ile Malatya ilinde PM10 ve SO2 Konsantrasyonlarının Tahmini
  *Ayşegül DEMİR YETİŞ, Nagehan İLHAN, Songül KARAKUŞ* — 621-635

- Enhancement of Pretreatment Feasibility of Lignocellulosic Substrates for Biogas Production with Alkaline Lake Water 636-646
  *Ozan Kadir BEKMEZCİ, Zehra SAPCI, Ezgi PİRO, Hülya DURMAZ*
- Hakkari Merkez ve Yüksekova Katı Atık Vahşi Depolama Alanlarının Rehabilitasyonu ve Değerlendirilmesi 647-662
  *Mesrur DEMİR, Ayşe ÖZGÜVEN*
- Şamran Karst Kaynağında Toplam Sertlik Parametresi Gideriminin Kolon Sistemi ile İncelenmesi (Gürpınar, Van) 663-682
  *Muhammed Fatih DOĞRAR, Erkan DİŞLİ*
- Erzurum İçme Suyu Arıtma Tesisi Arıtılmış Suların Niteliğinin Değerlendirilmesi 683-698
  *Fatma EKMEKYAPAR TORUN, Mehmet TOPAL*
- A Paradigm on the Qualitative Behavior of Dynamical Systems Inspired by Circuit Theory 699-707
  *Muzaffer ATEŞ, Muhammet ATEŞ*
- Plakalı ve İç İçe Borulu İki Farklı Tip Isı Değiştiricinin Enerji ve Ekserji Analizi 708-718
  *İrfan UÇKAN, Göksel GÜNDAL*
- Forecasting Models Based on Total Population for Primary Energy Consumption of the N – 11 Countries 719-736
  *Büşra DEMİR AVCI, İzzet KARAKURT, Gökhan AYDIN*
- Bioaccessibility of Phenolic and Antioxidant Substances in Gluten-Free Cookies Prepared with Sorghum Flour, Rice Bran, and Quinoa 737-751
  *Raciye MERAL, Nazan KUTLU, Aslıhan ALAV*
- Kovid-19 Hastalığında Kullanılan İlaç Etken Maddesi Molnupiravirin Elektrokimyasal Yöntemlerle Belirlenmesi 752-770
  *Mehmet IŞIKLI, Hilal ÇELİK KAZICI*

- Van ili için Şebekeden Bağımsız Rüzgâr, Güneş ve Hibrit (Rüzgâr/Güneş) Enerji Sistemlerinin Tasarımı ve Karşılaştırmalı Analizi — 771-797
  *Yunus DURSUN, Mehmet YILMAZ*
- Lice Formasyonu Yapılar Üyesi (Siirt Batısı) Sedimanter Kayaçlarının Mineralojik Özellikleri ve Ekonomik Önemi — 798-814
  *Türker YAKUPOĞLU, Nihat SÜLÜNOĞLU, Çetin YEŞİLOVA*

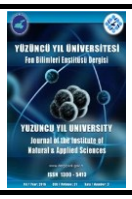
**Zirai Bilimler / Agriculture**

- Cloning and Heterologous Expression of Cyanobacterial Genes Encoding Phosphinothricin N- acetyltransferase in *E. coli* — 815-829
  *Kübra ÖZKUL, Ebru YILMAZ, Aslıhan KURT KIZILDOĞAN*
- Van ili Ovapınar Bölgesinde Bodur ve Yarı Bodur Anaçlarına Aşılı Elma Çeşitlerinin Beslenme Durumu — 830-838
  *Sibel BOYSAN CANAL, Mehmet Ali BOZKURT*
- Tarım Römorklarında İkaz İşaretlerinin Görünürlük ve Trafik Güvenliği Üzerine Etkileri: Aydın ili Örneği — 839-847
  *Cem DUYAR, Mehmet Fırat BARAN, Ali BOLAT*

**Derleme / Review**

- Bitki Hastalıklarının Erken Teşhisinde Vis-NIR Spektroskopi Yöntemi — 848-859
  *Ayşin BİLGİLİ, Ali Volkan BİLGİLİ*
- Nanoteknolojinin Gıdalarda Kullanım Alanları: Su Ürünleri Özelinde İncelemeler — 860-877
  *Tuğde Nur TAN, Cansel KALEMCİ, Adem Barış YILMAZ, Bengünur ÇORAPCI*

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi

# Canik Tuzlası'ndaki (Erciş-Van) Kriptik Siliyat (Ciliophora) Biyoçeşitliliği

**Naciye Gülkız ŞENLER[1], İsmail YILDIZ[*2]**

[1]Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 59030, Tekirdağ, Türkiye
[2]Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 65080, Van, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: iyildiz@yyu.edu.tr

**Öz:** Bu çalışmada, aşırı tuzlu ekstrem bir ekosistem olan Canik Tuzlası'ndaki (Erciş-Van) kriptik (örnekleme sırasında aktif olmayan) siliyat çeşitliliği belirlendi. Örnekler tuz tesisinde bulunan 56 buharlaştırma havuzundan steril koşullar altında kompozit olarak alındı. Alınan su örneklerinin başlangıç tuzluluk oranları ‰170-340 arasında ölçüldü. Bu tuzluluklara sahip örnekler üzerinde yapılan incelemelerde hiçbir aktif siliyat türü gözlenmedi. Ancak hazırlanan seyreltme kültürlerinde tuz yoğunluğunun ‰5-85 aralığında seyreltilmesi ve besin ilavesi ile zenginleştirilmiş alt kültürlerde siliyat türleri gözlendi ve Canik Tuzlası'ndaki siliyat türlerinin tümünün kriptik (gizli) olarak tohum bankasında saklı olduğunu ve uygun büyüme koşullarını bekledikleri anlaşıldı. Seyreltme kültürlerinde üreyen siliyat türleri hem canlı hem de çeşitli gümüş boyama teknikleri uygulanarak ve siliyatolojide kullanılan temel eserlerden yararlanılarak türlerin teşhisleri gerçekleştirildi. Çalışmada 8 siliyat türü (*Euplotes moebiusi*, *Urosoma* sp., *Oxytricha oxymarina*, *Oxytricha* sp., *Bryophyllum* sp., *Edaphospathula* sp., *Pseudocohnilembus pusillus*, *P. persalinus*) teşhis edildi. Yeterli sayıda birey elde edilemediği için üç hypotrich türünün teşhisi yapılamadı. Tür çeşitliliği açısından Canik Tuzlası'nın oldukça fakir olduğu bulunmuştur. Bu durumun olası nedenleri tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Ekstrem habitat, Gizli biyoçeşitlilik, Siliyat, Tuzla

## Cryptic Ciliate (Ciliophora) Biodiversity in Canik Tuzlası (Erciş-Van)

**Abstract:** In this study, the cryptic (inactive at the time of sampling) ciliate diversity in Canik solar saltern (Erciş-Van), an extremely saline ecosystem, was determined. Samples were taken as composites from 56 evaporation ponds in the saltern under sterile conditions. The initial salinities of the water samples were measured between 170-340‰. No active ciliate species were observed in the samples at these salinities. However, ciliate species were observed in subcultures enriched by dilution of the salt concentration in the range of 5-85 ‰ and addition of nutrients, and it was understood that all of the ciliate species in Canik Tuzlası were cryptically hidden in the seed bank and were waiting for suitable growth conditions. The ciliate species grown in dilution cultures were identified both in vivo and by applying various silver staining techniques and using the basic literature used in ciliatology. In present work eight ciliate species (*Euplotes moebiusi*, *Urosoma* sp., *Oxytricha oxymarina*, *Oxytricha* sp., *Bryophyllum* sp., *Edaphospathula* sp., *Pseudocohnilembus pusillus*, *P. persalinus*) were identified. Three hypotrich species could not be identified due to insufficient number of individuals. Canik Tuzlası was found to be rather poor in terms of species diversity. Possible reasons for this situation are discussed.

**Keywords:** Ciliate, Cryptic biodiversity, Extreme habitat, Solar saltern

## 1. Giriş

Ekstrem çevreler, canlılığın sürdürülmesini ya da gelişmesini engelleyen çok sert koşulların (örneğin; oksijensiz, çok sıcak, çok soğuk, aşırı kuru, aşırı tuzlu gibi) hüküm sürdüğü zor habitatlardır (Hu, 2014). Hipersalin ekosistemler deniz suyundan (toplam çözünmüş tuz oranı ‰35) daha yüksek (>‰120, >‰100, >‰90, >‰150) (Post ve ark., 1983; Edgcomb & Bernhard, 2013; Hu, 2014; Park & Simpson, 2015) tuz konsantrasyonuna sahip ve hatta tuza doymuş ekstrem çevrelerdir. Basit besin ağlarını barındıran nispeten düşük biyoçeşitliliğe sahip sistemlerdir (Elloumi ve ark., 2006; Elloumi ve

Gönderilme Tarihi: 03.03.2025
Kabul Tarihi: 14.04.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Şenler, N. G., & Yıldız, İ. (2025). Canik Tuzlası'ndaki (Erciş-Van) kriptik siliyat (Ciliophora) biyoçeşitliliği. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 412-420. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1649822

ark., 2009b; Golubkov ve ark., 2018; Harding & Simpson, 2018). Yegâne sakinleri mikroorganizmalardır. Halotolerant ve halofilik mikroorganizmalar, düşük su içeriği ve yüksek ozmotik basıncın neden olduğu fizyolojik strese karşı spesifik adaptasyonlar geliştirmişlerdir. Bazı prokaryot gruplar, protistler gibi mikrobiyal ökaryotlar ve hatta bazı metazoonlar (örneğin *Artemia salina* - tuzlu su karidesi) bu zorlu koşullara uyum sağlamışlardır (Elloumi ve ark., 2009a; Edgcomb & Bernhard, 2013; Galotti ve ark., 2014; Ali ve ark., 2016). Yüksek tuzluluğa dayanabilen Archae, Bacteria ve Eukarya türleri büyük bir metabolik çeşitlilik göstererek bu tip ekosistemlerin işleyişini güçlendirirler (Kerkar, 2004).

Siliyatlar (Ciliophora) yüksek çeşitliliğe ve geniş dağılışa sahip, 10.000'den fazla nominal türü olan monofiletik protist grubudur (Xu ve ark., 2022). Mikrobiyal besin ağlarının önemli elemanları ve ekosistemlerin potansiyel biyoindikatörleridir (Sherr & Sherr, 2002; Madoni & Zangrossi, 2005; Kazmi ve ark., 2022). Bu nedenle siliyatlar herhangi bir ekosistemin sağlıklı ve işlevsel kalmasını sağlayan anahtar organizmalardır. Yeterli enerji kaynağının bulunduğu hemen hemen bütün ekosistemlerde, hatta ekstrem koşullarda bile aktif olarak bulunabilirler. *Fabrea salina*, hipersalin çevrelerde en iyi bilinen ve en yaygın siliyat protisttir. Ozmoadaptasyon ve ozmoregülasyon mekanizmaları sayesinde yüksek tuzlu ortamlarda yaşayabilir (Nche-Fambo ve ark., 2016). Tuzlu çevrelerde siliyatların çeşitliliğini ve bolluğunu düzenleyen esas faktör tuz ve su oranıdır. Prokaryotların aksine, siliyat tür çeşitliliği, artan tuzlulukla birlikte azalır (Elloumi ve ark., 2006; Elloumi ve ark., 2009b; Lei ve ark., 2009; Nche-Fambo ve ark., 2016). Aşırı tuzlu çevrelerde (‰300'un üzerinde) ise protistler ya nadir bulunurlar ya da hiç bulunmazlar (Edgcomb & Bernhard, 2013; Galotti ve ark., 2014).

Hipersalin habitatlarda gerçekleştirilen önceki çalışmalarda ökaryotik mikroorganizmaların aktif ya da trofik çeşitliliği gösterilmiştir. Post ve ark. (1983), *Dunaliella salina*'nın yetiştirildiği biyoteknolojik bir tesisin tuzlu havuzunda (tuzluluk>‰150) 14 aktif siliyat türü gözlemişlerdir. Cho ve ark. (2008), yeni bir siliyat türü *Trimyema koreanum*'u Kore'de bir güneş tuzlasındaki aşırı tuzlu sudan (‰293) izole etmişlerdir. Bununla birlikte, çoğu siliyat, tuzlu çevrelerde kriptiktir, nadiren büyük popülasyonlar oluştururlar. Siliyat protistler ekstrem çevrelerde inaktif şekilleriyle ya da dinlenme kistleri ile varlıklarını sürdürürler ve uygun büyüme koşullarının gelişmesini beklerler. Ya da aktif olmasına rağmen popülasyon yoğunluğu çok düşüktür, yani nadir türlerdir. Bu gizli ya da kriptik biyoçeşitlilik "tohum bankası" olarak isimlendirilmiştir (Fenchel ve ark., 1997; Esteban & Finlay, 2003; Galotti ve ark., 2014). Kriptik biyoçeşitlilik ekosistemlerin işleyişinde önemlidir. Kist formları antropojenik etkilere ve doğal çevresel değişikliklere yanıt olarak geniş popülasyonlar oluştururlar.

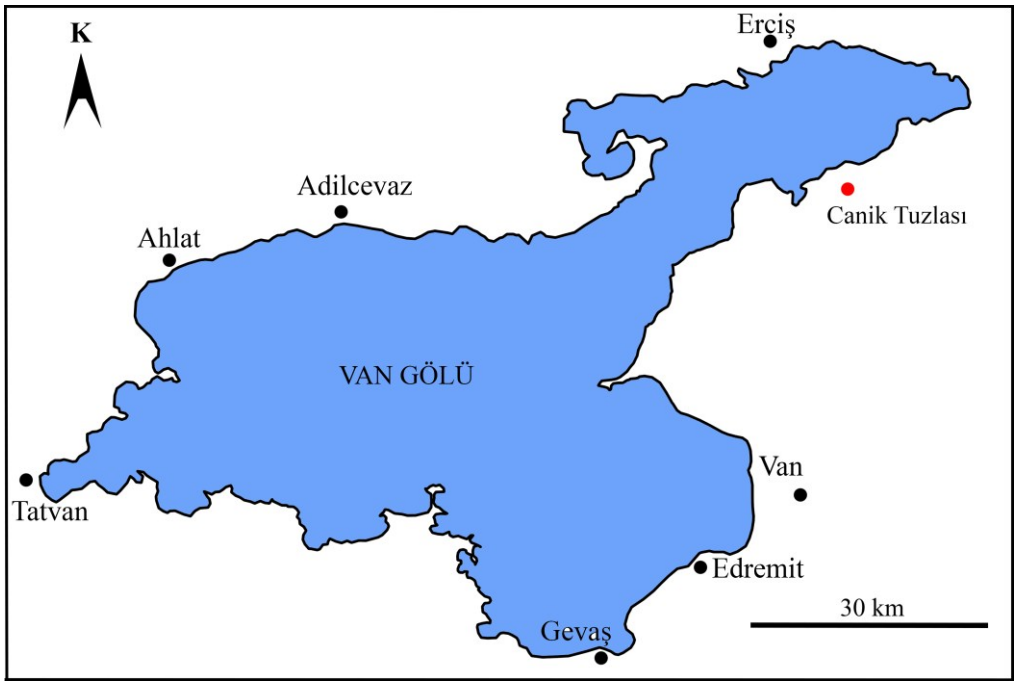
Tuzla gibi ekstrem ekosistemlerde, kademeli seyreltme ve kültür çalışmaları ile siliyat tohum bankaları ortaya çıkarılmıştır (Fenchel ve ark., 1997; Esteban & Finlay, 2003; Galotti ve ark., 2014). Tuzlalar, deniz, tuzlu göl ya da tuzlu kaynaklardan tuz üretmek amacıyla tesis edilmiş, birbirine bağlı ya da bağlı olmayan, ‰35-‰300 tuzluluğa sahip değişik boyutlardaki havuzlardan oluşmuş hem ekolojik hem de ekonomik açıdan önemli ekosistemlerdir. Tuzlaların buharlaşma havuzlarındaki siliyat kommünite yapısı ve dinamiği ya da daha geniş anlamda havuzlardaki biyota, tuz üretimi için elverişli veya elverişsiz koşullar oluşturabilir (Davis, 2000; Lei ve ark., 2009). Fiziki yapısı uygun olan sistemlerde, biyotanın uygun düzeyde bulunması ekonomik ve yüksek kalitede tuz üretiminin gerçekleşmesini sağlar. Örneğin, *Fabrea salina*'nın aşırı çoğalması, tuz üretiminde istenmeyen biyolojik koşulların oluşmasına neden olur (Lei ve ark., 2009). Siliyatlar çevresel değişikliklere oldukça duyarlıdırlar. Bu özellikleri sayesinde ekosistemin biyolojik dengesi ve sağlığı hakkında bilgi verebilirler. Biota hakkında doğru bilgi, sistemin sürdürülebilirliği açısından önemlidir.

Bu çalışma ülkemizde tuz üretim tesisinde gerçekleştirilen ilk siliyat çalışmasıdır. Amacımız, Canik Tuzlası'ndaki (Van-Erciş) kriptik siliyat çeşitliliğini ortaya çıkarmak ve değerlendirmek, kriptik siliyat biyoçeşitliliği hakkında ilk verileri sunmaktır. Ekstrem çevrelerde, kriptik siliyat faunasının ortaya çıkarılmasına yönelik çalışmaların, aynı zamanda ökaryotik mikrobiyal organizmaların dağılım modelleri (kozmopolitan ve endemizm) ile ilgili mevcut literatüre de (Lynn, 2008) katkı sağlayacağı kanısındayız.

## 2. Materyal ve Yöntem

Canik tuzlası, Van Gölü havzasında, Van merkezin kuzeyinde yer alır. Merkeze uzaklığı 45 km'dir (38º 50' kuzey enlemi ve 43° 26′ doğu boylamı). Denizden yüksekliği 1734 m'dir. Van Gölü yüzeyinden 85 m yüksekte olup göle yaklaşık 1000 m uzaklıktadır. Kaynak suyu tuzlası olup, jips

($CaSO_4.2H_20$, alçıtaşı) ihtiva eder. Evaporit oluşumlardan gelen tuzlu suların buharlaşması sonucu üretilen tuz, Van ve çevresinin gereksinimini karşılamaktadır. Tuzla 3 toplama ve 56 kurutma havuzundan oluşmaktadır. Kurutma havuzları ortalama 40 cm derinliğindedir (Şekil 1-2).




Şekil 1. Van-Canik Tuzlası'nın konumu.



Şekil 2. Canik Tuzlası'nın genel görünüşü.

Örnekleme, tuzlada mevcut olan tüm kurutma havuzlarından kompozit olarak yapıldı. Örnekler sedimentin 2 cm üzerinden ve bubble yöntemi (baloncuk üfleme) kullanılarak, sediment-su ara yüzeyinden steril hortumla sifonlanarak alındı ve 5 lt'lik cam kavanozda toplandı. Mikrobiyal faaliyet sonucu anoksik koşulların gelişmemesi için dış ortamdan izole edilen kavanozun 1/3'lik kısmı boş

bırakıldı ve yüzeyden havalandırma sağlandı. Yüksek tuzluluğa sahip su örnekleri 1-2 saat içerisinde laboratuvara getirilerek, aktif siliyat varlığı araştırıldı. Tuzluluk YSI 33 model SCT metre ile ölçüldü.

Su örneğinin muhafaza edildiği cam kavanoza, bakteriyel gelişimi başlatmak ve sürdürmek için ufalanmış steril tahıl yaprakları besin olarak ilave edildi. Kavanozda bakteri gelişiminin uygun duruma gelmesi için 21 gün beklendi. Sıvı hacminin korunması amacıyla her gün eksilen miktar kadar saf su ilave edildi (Esteban & Finlay, 2003). Bekleme süresinin sonunda, kavanozda bekletilen tuzlu su örneği çeşitli oranlarda seyreltilerek, Petri kaplarında alt kültürler hazırlandı. Kültür yapılmadan önce Petri kapları ve kullanılan bütün malzemeler otoklavda steril edildi. Seyreltme işlemine başlamadan hemen önce kavanozdaki su, kistlerin eşit dağılımı için homojenize edildi. İlk seyreltme oranı %50 olmak üzere 7 seyreltme serisi hazırlandı (%50, %25, %12, %6, %3, %1, %0.5) ve her seyrelme serisinin tuzluluk oranları belirlendi (sırasıyla ‰85, ‰42.5, ‰20.4, ‰10.2, ‰5.1, ‰1.7, ‰0.85). Her sulandırma serisi için 9 tekrar olacak şekilde toplam 63 adet alt kültür hazırlandı. Buharlaşma sonucu su hacmindeki eksilmeyi telafi etmek için steril plastik enjektör yardımı ile oksijenlenmiş saf su eklendi. Su ekleme işlemi Petri kaplarında seyreltme sonrası sıvı yükseklikleri işaretlenerek kontrol altına alındı. Kültür kapları 2. günden başlayarak 2 ay boyunca her gün takip edildi.

Gelişen siliyat türlerinin teşhisi ilk olarak canlı, daha sonra gümüş boyama uygulanmış bireylerde yapıldı. Canlı inceleme stereomikroskoplar ile (Euromex, Leica S8), ayrıntılı inceleme ise diferansiyel interferens kontrast (DIC) ataşmanlı mikroskop (Nikon-Eclipse E600) ile immersiyon objektif kullanılarak yapılmıştır. Preperasyon, teşhis ve terminoloji için Lynn & Small, (2000); Lynn, (2008) ve Foissner, (2014) kaynaklarından yararlanıldı.

## 3. Bulgular

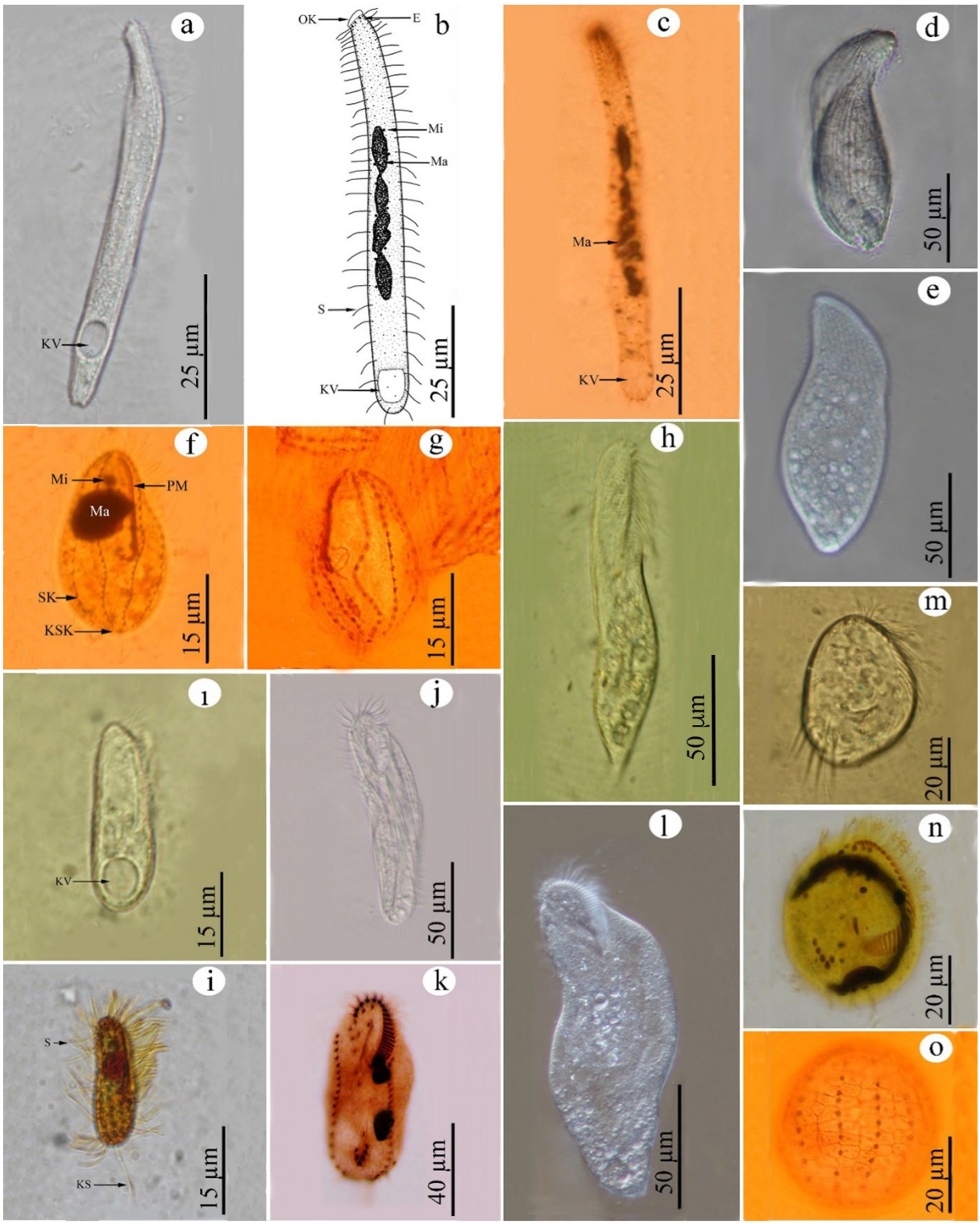
Canik Tuzlası'nı besleyen kaynak suları, tuz yataklarını yıkayarak geldiği için, yüksek tuz konsantrasyonuna sahiptir. Buharlaştırma havuzlarından alınan kompozit örnekte başlangıç tuz konsantrasyonu ‰170 olarak ölçüldü. Bahar aylarında yapılan ölçümlerde ise bu değerin ‰320-340 arasında değiştiği görüldü. Seyreltme yapılmadan önce örnekler üzerinde yapılan incelemelerde hiçbirinde aktif siliyat türüne rastlanmadı. Tuzladaki siliyat çeşitliliği, orijinal tuzluluğun (‰170) seyreltilmesinden sonraki kültür serilerinde tespit edildi. Aşamalı olarak tuzluluğu azaltılmış ve zenginleştirilmiş alt kültürlerde, uygun koşulların oluşması ile "dinlenme kisti" formundaki siliyat türleri aktif popülasyonlar oluşturdular.

Çizelge 1. Kültür serilerinin tuzluluk değerleri (seyreltme oranları) ve gözlenen aktif siliyat türleri

| Türler | Tuzluluk (‰) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 170.0 (1/1) | 85.0 (1/2) | 42.5 (1/4) | 20.4 (1/8) | 10.2 (1/16) | 5.1 (1/32) | 1.7 (1/64) | 0.85 (1/128) |
| *Euplotes moebiusi* | - | + | + | + | - | - | - | - |
| *Urosoma* sp. | - | - | - | + | - | - | - | - |
| *Oxytricha oxymarina* | - | + | + | + | - | - | - | - |
| *Oxytricha* sp. | - | + | + | + | - | - | - | - |
| *Bryophyllum* sp. | - | + | - | - | - | - | - | - |
| *Edaphospathula* sp. | - | + | + | - | - | - | - | - |
| *Pseudocohnilembus pusillus* | - | + | + | + | + | - | - | - |
| *Pseudocohnilembus persalinus* | - | + | + | + | + | + | - | - |

Canik Tuzlası'nda çalışma periyodu boyunca, hazırlanan kültürlerden toplam 11 siliyat türü gözlenmiş, bunlardan 1 hypotrich, 3 stichotrich, 2 haptorid, 2 skutukosiliyat olmak üzere 8 siliyat türünün teşhisi yapılabilmiştir. Yeterli popülasyon büyüklüğünde elde edilemedikleri için üç stichotrich türünün teşhisi yapılamamıştır. Başlangıç tuzluluk oranı, seyreltme sonrası tuzluluk oranları ile bu tuzluluklardaki kültürlerde kaydedilen siliyat türleri Çizelge 1'de; türlerin genel morfolojilerini gösteren fotomikrograflar ve diyagram Şekil 3'te verilmiştir. *Euplotes moebiusi* (Spirotrichea, Hypotrichia), *Urosoma* sp. (Spirotrichea, Stichotrichia), *Oxytricha oxymarina* (Spirotrichea, Stichotrichia), *Oxytricha* sp. (Spirotrichea, Stichotrichia), *Bryophyllum* sp. (Litostomatea, Haptoria), *Edaphospathula* sp.

(Litostomatea, Haptoria), *Pseudocohnilembus pusillus* (Olygohymenophorea, Scuticociliatia), *P. persalinus* (Olygohymenophorea, Scuticociliatia)




Şekil 3. Canik Tuzlası buharlaştırma havuzu suyundan kültüre edilen siliyatların diyagram ve fotomikrografları. a, b, c: *Edaphospathula* sp., d, e: *Bryophyllum* sp., f, g: *Pseudocohnilembus persalinus*, h: *Urosoma* sp., ı, i: *Pseudocohnilembus pusillus,* j, k: *Oxyticha oxymarina*, l: *Oxytricha* sp., m, n, o: *Euplotes moebiusi*. E: ekstruzom, KS: kaudal sil, KSK: kaudal sil kinetozomu, KV: kontraktil vakuol, Ma: makronukleus, Mi: mikronukleus, OK: oral kabartı, PM: paroral membran, S: sil, SK: somatik kineti, µm: mikrometre.

En yüksek aktif siliyat çeşitliliği (7 tür) ‰85'lik tuzluluğa sahip ilk seyreltmenin yapıldığı Petri kültürü serisinde gözlendi. *Bryophyllum* sp. yalnız ‰85 tuzlulukta, *Urosoma* sp. ise sadece ‰20.4 tuzlulukta hazırlanan kültürlerde ortaya çıktılar (Çizelge 1). Kültür başlangıcından yaklaşık 30 gün sonra trofik şekliyle gözlenen *Bryophyllum* sp. 1-2 gün sonra kaybolmuştur. ‰85 tuzluluktaki kültürlerde yoğun olmamakla birlikte *Euplotes moebiusi*, *Edaphospathula* sp., *Pseudocohnilembus* spp., *Oxytricha* spp. gözlenmiştir. Bu türlere ait süksesyon şu şekilde gözlenmiştir; ilk hafta *Euplotes moebiusi* ve *Pseudocohnilembus* spp. gözlendi ve çalışma boyunca varlıklarını sürdürdüler. Hemen sonrasında *Edaphospathula* sp. ve onu takiben *Oxytricha* spp. gözlendi. Tuzluluğun ‰42.5 olduğu kültürlerde 6 aktif siliyat türü gözlendi. Bu tuzluluk oranında iki tür hariç (*Bryophyllum* sp. ve *Urosoma* sp.) diğer türler için en uygun ortam sayılabilecek düzeyde üreme gerçekleşti. Kistten çıkma sırasının bir önceki seyreltme ile aynı olduğu gözlendi. ‰20.4'lük tuzluluktaki kültürlerde *Urosoma* sp.'nin yanısıra *Euplotes moebiusi*, *Oxytricha* spp. ve *Pseudocohnilembus* spp. gözlenmiştir. ‰10.3 tuzluluktaki kültürlerde sadece *Pseudocohnilembus* spp., ‰5.1 tuzluluktaki kültürlerde ise sadece *Pseuducohnilembus persalinus* aktif olarak gözlenmiştir. ‰5.0 tuzluluktan daha aşağı seyreltmelerdeki kültürlerde, yani tatlı su olarak kabul edilen aralıklarda hiçbir aktif siliyat türü gözlenmemiştir.

## 4. Tartışma ve Sonuç

Sonuçlarımız, Galotti ve ark. (2014)'nın bulguları ile tutarlı bir şekilde, tuzla gibi ekstrem ortamlarda, siliyat türlerinin tümünün uygun büyüme koşullarını bekleyen tohum bankasında gizli olduğunu göstermiştir. Canik Tuzla'sından alındıktan sonra seyreltme işlemine tabi tutulmadan incelenen örneklerin hiçbirinde aktif siliyat gözlenmedi. Aşırı yüksek tuzluluk altında, siliyat türleri inaktif formlar (hareketsiz dirençli kistler) halinde bulunurken, tuzluluğu azaltılmış ve zenginleştirilmiş alt örneklerde aktif siliyat türleri (trofik formlar) gözlenmiştir. Diğer bir ifade ile tuz oranının azaltılması, "dinlenme kist" formundaki siliyat türlerinin gelişmesine olanak tanımıştır. Galotti ve ark. (2014) gerçekleştirdikleri çalışmada, başlangıç tuzluluk oranının yüksek olduğu 6 tuzlada sulandırma yapmadan önce ya hiç ya da 2-3 aktif siliyat türü bulmuşlardır. Sonuç olarak siliyat türlerinin tümünün ya da tümüne yakınının (%83-%100) kriptik olduğunu tespit etmişlerdir. Araştırmalarımız en yüksek siliyat çeşitliliğinin ‰85.0 ile ‰20.4 arası tuzluluklarda meydana geldiğini, ancak tatlı su niteliğindeki seyreltmelerde (‰1.7, ‰0.9) ortadan kaybolduğunu gösterdi. İlk sulandırmada (1/2, ‰85.0) 7, ikinci sulandırmada (1/4, ‰42.5) 6, üçüncü sulandırmada (1/8, ‰20.4) 6, dördüncü sulandırmada (1/16, ‰10.2) 2 ve beşinci sulandırmada ise (1/32, ‰5.1) sadece 1 siliyat türü gözlenmiştir (Çizelge 1). Tespit ettiğimiz türler tohum bankasının tümü değildir. Çünkü laboratuvar koşulları altında kistten çıkış, bütün türler için aynı koşullar altında gerçekleşmez (Moscatello & Belmonte, 2009). Başlangıç tuzluluğunda, ökaryotik mikrobiyal çeşitliliğin olmaması, olasılıkla biyoçeşitliliğin sadece prokaryot düzeyde olması aynı zamanda ekstremofil ortamlarda besin ağlarının basitleştiğini destekler (Elloumi ve ark., 2009b).

Hipersalin tuzla örneklerinde gözlediğimiz kriptik (örnekleme sırasında aktif olmayan) siliyat çeşitliliği halofil, deniz, acı ve tatlı su, hatta toprak türlerinin bir kombinasyonundan oluşmaktadır. Bunlar arasında, *O. oxymarina* hafif tuzlu su ve deniz suyunda yaygındır ve gerçek denizel tür gibi görünmektedir (Kwon & Shin, 2008). Henüz tatlı sudan veya diğer habitatlardan güvenilir kayıtlar tespit edilememiştir. *Euplotes moebiusu* ise ilk kez tuzlu sudan tanımlandığı (Kahl, 1932) halde, aktif çamur ve tatlısulara ait kayıtlar da mevcuttur (Foissner ve ark., 1991). *Pseudocohnilembus pusillus* örihalin (euryhaline) bir tür olup tatlı, acı, tuzlu ve hipersalin sulardan ve topraktan izole edilmiştir (Olendzenski, 1999). *Euplotes moebiusu* gibi aktif çamur sisteminde de yaygın bulunur (Amann ve ark., 1998). Bu çalışmada izole edilen diğer *Pseudocohnilembus* türü (*P. persalinus*), ilk olarak Evans & Thompson (1964) tarafından tanımlanan, serbest yaşayan denizel bir siliyattır. Bu tür aynı zamanda, dünya çapında deniz ürünleri yetiştiriciliğinde ciddi ekonomik kayıplara yol açan en önemli balık hastalıklarından biri olan sukutukosiliyatoza neden olan, en yaygın fakültatif parazittir (Whang ve ark., 2013).

Canik Tuzlası tür çeşitliliği açısından nispeten fakir bulunmuştur. Değişik ekstrem ortamlarda yürütülen siliyatolojik araştırmalarda, siliyat biyoçeşitliliği arasında farklılıklar mevcuttur. Esteban & Finlay (2003), tuzluluk oranı daha düşük olan orijinal örnekte (‰81 tuzluluk), daha önce aşırı tuzlu ve tuzlu sulardan kaydedilmiş olan toplam 24 tür, seyreltme yaptıkları alt kültürlerde ise yüksek tuzlulukta aktif olmayan, acı ve tatlı sular için tipik olan 12 kriptik siliyat türü tespit etmişlerdir. En yüksek siliyat çeşitliliği Kore'deki bir deniz tuzlasında gözlenmiş olup (Lei ve ark., 2009), ‰27.7 ile ‰311 arasında değişen tuzlulukta 98 morfotür tespit edilmiştir. Araştırıcılar tür zenginliğinin esas olarak tuzluluk

tarafından kontrol edildiğini ve artan tuzluluk ile önemli ölçüde azaldığını ifade etmişlerdir. Siliyat çeşitliliğinin sulandırma biçimi ile ilişkili olduğunu açıklayan Galotti ve ark. (2014), tür sayısını kademeli seyreltmede 9-36, kademeli olmayan seyreltmede ise 6-20 olarak bulmuşlardır. Kademeli seyreltme yönteminde siliyat türlerine yeterli uyum süresi verildiği için, tür sayısı daha yüksek bulunmuştur. Farklılıkların, sıcaklık ve besin varlığı gibi değişik çevresel koşullara ilaveten coğrafi konum, kist canlılığı, seyreltmenin bir sonucu olarak besin maddelerinin kritik eşiğin altına düşüp giderek yok olması, yine seyreltmeye bağlı olarak kistlerin ıskalanmış olması gibi faktörlerden kaynaklanmış olabileceğini varsayıyoruz. Canik Tuzlası'nın yüksek tuzluluk oranı (‰170-340) da siliyat kistlerinin canlılıklarını etkilemiş olabilir. Kist canlılığı sanıldığı kadar geniş çapta değildir. Sınırlı canlılık gösterdikleri ve her koşulda canlı kalmadıkları bildirilmiştir (Foissner, 2007). Ayrıca yerel faunal kaynaklar ya da türün yoğunluğunun düşük olması sonucu yerel olarak neslinin tükenmesi de farklı sonuçların ortaya çıkmasına neden olabilir (Lei ve ark., 2009). Ancak bunu doğrulamak için farklı alanlarda daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır. Tatlısu niteliğindeki seyreltmede hiç siliyat türüne rastlamamış olmamız, ilginç ve beklemediğimiz bir sonuçtur. Böyle bir sonucun ortaya çıkmasında, sulandırmaya bağlı olarak besin miktarı ve kist sayısının giderek azalmasının önemli olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak, bu çalışma araştırılan alanda, daha geniş anlamda ekstremofil ortamlarda gizli siliyat çeşitliliği ile ilgili ülkemizde gerçekleştirilen ilk araştırmadır. Gizli çeşitliliğin Canik Tuzlası'nda daha fazla olması muhtemeldir. Ancak mikrobiyal ökaryot çeşitliliğini incelemek doğası gereği zordur. Çünkü mikrobiyal ökaryot taksonlarının teşhisi zor ve zaman alıcıdır. Bu nedenle ekstrem çevrelerde siliyatların gizli çeşitliliğine yönelik araştırmalarda morfolojik yöntemlere ilaveten moleküler yaklaşımların da kullanılması gerçek biyoçeşitliliği ortaya çıkarmaya yardımcı olacaktır.

## Teşekkür

Bu çalışmayı 2009 FBE-YL-027 numaralı proje ile destekleyen Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederiz.

## Kaynakça

Ali, I., Prasongsuk, S., Akbar, A., Aslam Buzdar, M., Lotrakul, P., Punnapayak, H., & Rakshit, S. K. (2016). Hypersaline habitats and halophilic microorganisms. *Maejo International Journal of Science and Technology, 10*(3), 330-345.

Amann, R., Lemmer, H., & Wagner, M. (1998). Monitoring the community structure of wastewater treatment plants: a comparison of old and new techniques. *FEMS Microbiology Ecology, 25*(3), 205-215. https://doi.org/10.1111/j.1574-6941.1998.tb00473.x

Cho, B. C., Park, J. S., Xu, K., & Choi, J. K. (2008). Morphology and molecular phylogeny of *Trimyema koreanum* n. sp., a ciliate from the hypersaline water of a solar saltern. *Journal of Eucaryotic Microbiology, 55*(5), 417-426. https://doi.org/10.1111/j.1550-7408.2008.00340.x

Davis, S. J. (2000). Structure, function, and management of the biological system for seosonal solar saltworks. *Global Nest: The International Journal, 2*(3), 217-226.

Edgcomb, V. P., & Bernhard, J. M. (2013). Heterotrophic protists in hypersaline microbial mats and deep hypersaline basin water columns. *Life (Basel), 3*(2), 346-362. https://doi.org/10.3390/life3020346

Elloumi, J., Carrias, J. F., Ayadi, H., Sime-Ngando, T., Boukhris, M., & Bouaïn, A. (2006). Composition and distribution of planktonic ciliates from ponds of different salinity in the solar saltwork of Sfax, Tunisia. *Estuarine Coastal and Shelf Science, 67*(1-2), 21-29. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2005.10.011

Elloumi, J., Guermazi, W., Ayadi, H., Bouain, A., & Aleya, L. (2009a). Abundance and biomass of prokaryotic and eukaryotic microorganisms coupled with environmental factors in an arid multi-pond solar saltern (Sfax, Tunisia). *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 89*(2), 243-253. https://doi.org/10.1017/S0025315408002269

Elloumi, J., Carrias, J. F., Ayadi, H., Sime-Ngando, T., & Bouaïn, A. (2009b). Communities structure of the planktonic halophiles in the solar saltern of Sfax, Tunisia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science, 81*(1), 19-26. https://doi.org/10.1016/j.ecss.2008.09.019

Esteban, G. F., & Finlay, B. J. (2003). Cryptic freshwater ciliates in a hypersaline lagoon. *Protist, 154*(3-4), 411-418. https://doi.org/10.1078/143446103322454149

Evans, F. R., & Thompson Jr, J. C. (1964). Pseudocohnilembidae n. fam., a hymenostome ciliate family containing one genus, *Pseudocohnilembus* n. g., with three new species*. *Journal of Protozoology, 11*(3), 344-352. https://doi.org/10.1111/j.1550-7408.1964.tb01763.x

Fenchel, T., Esteban, G. F., & Finlay, B. J. (1997). Local versus global diversity of microorganisms: Cryptic diversity of ciliated protozoa. *Oikos, 80*(2), 220-225. https://doi.org/10.2307/3546589

Foissner, W., Berger, H., Blatterer, H., & Kohmann, F. (1991). *Taxonomische und ökologische revision der ciliaten des saprobiensystems*. Informationsberichte des Bayer. Landesamtes für Wasserwirtschaft, 1-471.

Foissner, W. (2007). Dispersal and biogeography of protists: recent advances. *Japanese Journal of Protozoology, 40*(1), 1-16.

Foissner, W. (2014). An update of basic light and scanning electron microscopic methods for taxonomic studies of ciliated protozoa. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 64*(Pt 1), 271-292. https://doi.org/10.1099/ijs.0.057893-0

Galotti, A., Finlay, B. J., Jiménez-Gómez, F., Guerrero, F., & Esteban, G. F. (2014). Most ciliated protozoa in extreme environments are cryptic in the 'seed bank'. *Aquatic Microbial Ecology, 72*(3), 187-193. https://doi.org/10.3354/ame01699

Golubkov, S. M., Shadrin, N. V., Golubkov, M. S., Balushkina, E. V., & Litvinchuk, L. F. (2018). Food chains and their dynamics in ecosystems of shallow lakes with different water salinities. *Russian Journal of Ecology, 49*(5), 442-448. https://doi.org/10.1134/S1067413618050053

Harding, T., & Simpson, A. G. B. (2018). Recent advances in halophilic protozoa research. *Journal of Eukaryotic Microbiology, 65*(4), 556-570. https://doi.org/10.1111/jeu.12495

Hu, X. (2014). Ciliates in extreme environments. *Eukaryotic Microbiology, 61*, 410-418. https://doi.org/10.1111/jeu.12120

Kahl, A. (1932). Urtiere Oder Protozoa I: Wimpertiere Order Ciliata (Infusoria). 3. Spirotricha. *Tierwelt Dtl, 25*, 399-650.

Kazmi, S. S. U. H., Uroosa, & Xu, H. (2022). A new approach to evaluating water quality status using protozoan periphytons in marine ecosystems: functional units. *Ecohydrology & Hydrobiology, 22*(3), 496-504. https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2022.05.001

Kerkar, S. (2004). Ecology of hypersaline microorganisms. In N. Ramaiah (Ed.), *Marine microbiology: Facets and opportunities* (pp. 37-47). National Institute of Oceanography.

Kwon, C. B., & Shin, M. K. (2008). Two newly recorded ciliates, *Oxytricha longigranulosa* and *O. marina* (Ciliophora: Spirotrichea: Sporadotrichida) from Korea. *Animal Systematics, Evolution and Diversity, 24*(1), 81-88. https://doi.org/10.5635/KJSZ.2008.24.1.081

Lei, Y., Xu, K., Choi, J. K., Hong, H. P., & Wickham, S. A. (2009). Community structure and seasonal dynamics of planktonic ciliates along salinity gradients. *European Journal of Protistology, 45*(4), 305-319. https://doi.org/10.1016/j.ejop.2009.05.00

Lynn, D. H., & Small, E. B. (2000). Phylum ciliophora doflein, 1901. In J. J. Lee, G. F. Leedale & P. Bradbury (Eds.), *The illustrated guide to the protozoa* (pp. 371-656). Allen Press Inc.

Lynn, D. H. (2008). *The ciliated protozoa: Characterization, classification, and guide to the literature*. Springer, Dordrecht.

Madoni, P., & Zangrossi, S. (2005). Ciliated protozoa and saprobical evaluation of water quality in the Taro River (northern Italy). *Italian Journal of Zoology, 72*(1), 21-25. https://doi.org/10.1080/11250000509356648

Moscatello, S., & Belmonte, G. (2009). Egg banks in hypersaline lakes of the South-East Europe. *Aquatic Biosystems, 5*, 3. https://doi.org/10.1186/1746-1448-5-3

Nche-Fambo, F. A., Tirok, K., & Scharler, U. M. (2016). Hypersaline conditions cause distinct ciliate community structure in a South African estuarine lake system. *Journal of Plankton Research, 38*(4), 878-887. https://doi.org/10.1093/plankt/fbw035

Olendzenski, L. C. (1999). Growth, fine structure and cyst formation of a microbial mat ciliate: *Pseudocohnilembus pusillus* (Ciliophora, Scuticociliatida). *Journal of Eukaryotic Microbiology, 46*(2), 132-141. https://doi.org/10.1111/j.1550-7408.1999.tb04596.x

Park, J. S., & Simpson, A. G. (2015). Diversity of heterotrophic protists from extremely hypersaline habitats. *Protist, 166*(4), 422-437. https://doi.org/10.1016/j.protis.2015.06.001

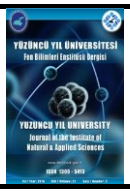
Post, F. J., Borowitzka, L. J., Borowitzka, M. A., Mackay, B., & Moulton, T. (1983). The protozoa of a Western Australian hypersaline lagoon. *Hydrobiologia, 105*(1), 95-113. https://doi.org/10.1007/BF00025180

Sherr, E. B., & Sherr, B. F. (2002). Significance of predation by protists in aquatic microbial food webs. *Antonie Van Leeuwenhoek, 81*(1-4), 293-308. https://doi.org/10.1023/A:1020591307260

Whang, I., Kang, H. S., & Lee, J. (2013). Identification of scuticociliates (*Pseudocohnilembus persalinus, P. longisetus, Uronema marinum* and *Miamiensis avidus*) based on the cox1 sequence. *Parasitology International, 62*(1), 7-13. https://doi.org/10.1016/j.parint.2012.08.002

Xu, W., Ma, J., Li, Y., Bourland, W. A., Petroni, G., Luo, X., & Song, W. (2022). Phylogeny of a new ciliate family Clampidae fam. nov. (Protista: Ciliophora), with notes on morphology and morphogenesis. *Zoological Journal of the Linnean Society, 196*(1), 88-104. https://doi.org/10.1093/zoolinnean/zlab102

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed



Research Article

# Determination of the Ornithological Potential and Coastal Waterbirds Density Distributions of Istanbul Terkos (Durusu) Lake Using Geographical Information Systems (GIS) †

**Erkan AZİZOĞLU*[1,2], Özdemir ADIZEL[3]**

[1]Hakkari University, Çölemerik Vocational School, Department of Plant and Animal Production, 30100-Hakkâri, Türkiye
[2]Hakkari University, Biodiversity Application and Research Center, 30100, Hakkâri, Türkiye
[3]Van Yuzuncu Yil University, Department of Biology, Faculty of Science, 65080, Van, Türkiye
*Corresponding author e-mail: erkanazizoglu@hakkari.edu.tr

**Abstract:** This study was carried out in Lake Terkos (Durusu). The aim of the study is to reveal the ornithological potential of the area using Geographic Information Systems (GIS). As a result of the study carried out between 2015 and 2018, 198 species belonging to 51 families consisting of 19 Ordo were identified. Line transects and Point counts were used to observe species, the number of the individual and population density. It was determined that 56 of these species had the "Certain" and "Probable" code for breeding. Of the 56 bird species, 31 were detected as certainly while 25 re probable breeding species. According to the immigration status of the area, it was observed that 32 (16.2%) were seen in winter only, Winter Visitor (WV) and 55 (27.8%) were using the area during spring and autumn migration season, Transit Migrant (TM), 38 (19.2%) were constantly seen in the field Residant (R) and 73 (36.9%) were seen in summer only in the area, Summer Visitor (SV) status. In addition, according to IUCN threat categories, 183 of species (92.4%) were classified as Least Concern (LC), 7 (3.5%) were classified as Near Threatened (NT), 6 (3.0%) were classified as Vulnerable (VU), 1 (0.5%) was classified as Endangered (EN) and 1 (0.5%) species were not included in the coverage. It was determined that 74 coastal and waterbirds preferred habitats such as reeds, swamps, woodlands, meadows, open water surface and agricultural land. It has been observed that coastal and water birds preferred mostly grassland and reeds to breed, and open water surface to feed. It has been detected that the study area was under intense human pressures such as hunting, irregular settlement, habitat destruction.

**Keywords:** Birds, Geographical Information, Habitat, Ornithofauna, Systems, Terkos (Durusu) Lake

# İstanbul Terkos (Durusu) Gölü'nün Ornitolojik Potansiyeli ve Kıyı Su Kuşları Yoğunluk Dağılımlarının Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) Kullanılarak Belirlenmesi

**Öz:** Bu çalışma Terkos (Durusu) Gölü'nde yürütüldü. Çalışmanın amacı, alanın ornitolojik potansiyelinin Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS) kullanarak ortaya konmasıdır. 2015 ve 2018 yılları arasında yürütülen çalışma sonucunda 19 takımdan oluşan 51 familyaya ait 198 tür tespit edildi. Türleri, birey sayısını ve popülasyon yoğunluğunu gözlemlemek için hat boyu ve nokta sayımları kullanıldı. Bu türlerden 56 tanesinin üreme için "Kesin" ve "Muhtemel" koduna sahip olduğu belirlendi. 56 kuş türünden 31'i kesin üreme ve 25'i muhtemel üreyen tür olduğu tespit edildi. Alanda tespit edilen türlerin göç durumlarına göre 32 (%16.2)'sinin sadece kış aylarında görüldüğü Kış Ziyaretçisi (KZ), 55 (%27.8)'inin alanı ilkbahar ve sonbahar göç döneminde kullandığı Transit Göçer (T), 38 (%19.2)'inin alanda sürekli görüldüğü Yerli (Y) ve 73 (%36.9)'ü ise çalışma alanını yalnız yaz aylarında kullanan Yaz Ziyaretçisi (YZ) statüsünde olduğu belirlendi. Ayrıca koruma

† This study was produced from a part of Erkan AZİZOĞLU's doctoral thesis, which was carried out under the supervision of Prof. Dr. Özdemir ADIZEL

Received: 12.02.2025
Accepted: 13.05.2025

**How to cite:** Azizoğlu, E., & Adızel, Ö. (2025). Determination of the ornithological potential and coastal waterbirds density distributions of Istanbul Terkos (Durusu) Lake using geographical information systems (GIS). *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 421-437. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1638354

statülerinden IUCN koruma kategorilerine göre türlerden 183 (%92.4)'i Düşük riskli (LC-Least Concern), 7 (%3.5)'si Tehlikeye yakın (NT-Near Threatened), 6 (%2.0)'sı Hassas (VU-Vulnerable), 1 (%0.5)'i Tehdit altında (EN-Endangered) statüsünde ve 1 (%0.5) tür ise kapsama dâhil edilmemiştir. Alanda 74 kıyı ve su kuşunun sazlık, bataklık, ormanlık, çayırlık alan, açık göl yüzeyi ve tarım arazisi gibi habitatları tercih ettiği görüldü. Kıyı ve su kuşlarının üremek için en çok çayırlık ve sazlık alanları, beslenmek için ise açık göl yüzeyi habitatını tercih ettiği tespit edilmiştir. Çalışma alanının avcılık, düzensiz yapılaşma, habitat tahribatı gibi yoğun insan baskısı altında olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Coğrafi Bilgi Sistemleri, Habitat, Kuşlar, Ornitofauna, Terkos (Durusu) Gölü

## 1. Introduction

Anatolia has extremely rich on account of fauna and flora related to different geographical structure and climatic conditions it has. In addition to this richness in flora and fauna, the phenomenon of endemism makes the natural structure of Anatolia even more attractive. This diversity of natural structures gives Anatolia its continental characteristics (Kiziroğlu, 2001). Türkiye is one of the most important countries in Europe and the Middle East in terms of wetlands (Büyük & Karakaş, 2022). Turkey's location at the transition point between the continents of Europe, Asia and Africa, its being surrounded by seas on three sides, and the climate diversity resulting from altitude differences exceeding 5000 meters above sea level have made our country one of the most important countries in its geography in terms of wetlands (Balkaya & Çelikoba, 2005; Birben, 2020).

After tropical forests, the ecosystems that produce the most organic matter and contain living things on earth are wetlands (İnaç, 2001; Gomez & Bayby, 2009). These areas are considered as natural wealth museums not only for the country they are located in but also for the whole world, in terms of feeding, breeding and sheltering for many species and varieties of living beings. It is known that the geography where our country is located has a very important wetland potential in general (Hu et al., 2013; Xu et al., 2019). The importance of wetlands and the biological components they contain, which have been destroyed for various reasons, has been understood, albeit belatedly, recently (Kuchara et al., 2023). With the understanding of the importance of wetlands, the factors that threaten these areas have been investigated. These factors have been determined to be natural and human-induced, such as climate change, ecological and hydrological changes, drainage, hunting pressure, and agricultural activities. It is known that these factors have direct or indirect negative effects on both wetlands and the living creatures living in these areas (Hulme, 2005; Ferrati et al., 2005; Akın, 2009; Erwin et al., 2009; Caula et al., 2014).

Increase in human population is one of the most important human-induced factors affecting wetlands. With the rapid increase in population, human beings have used productive wetlands and their immediate surroundings to meet various needs such as shelter. This situation has caused destruction on these special areas. So, both wetlands and the animals that they host have faced many negativities and have become threatened (Çepel, 2008; Onmuş & Sıkı, 2011).

The unsustainable use of natural resources by humans in order to meet their needs has been narrowed the living habitats of living things both in water and lands (Rees & Wackernagel, 2004). So, protection of wetlands together with the biological elements they host is now a necessity and conservation plans should have a comprehensive perspective that requires considering the ecosystem as a whole (Kiziroğlu, 2004, Büyük & Karakaş, 2022). It is important to identify wetlands, which are one of the last shelters of wildlife members, to reveal their characteristics and to determine the natural and anthropogenic factors that threaten them. In addition, biological capacity of these areas and protecting them with suitable conservation plans has become a legal policy for all of the countries (Akman et al., 2004).

Wetlands are important habitats for many plant and animal species including birds, and many bird species use these areas for resting, feeding and breeding aims. Due to waterfowls depend on wetlands such as lakes, deltas, streams and marine environments for their survival, the protection of these areas have been great importance. Also, artificial wetland areas such as ponds can be important for many wild components including birds, especially in arid areas (Karakaş, 2017). In our country, 184 Important Bird Areas have been identified by the International Society for the Protection of Birds

(Bird Life International), and 97 by the World Wildlife Conservation Society. One of these important bird areas (IBA's) is the Terkos Lake (Heath et al., 2000; Eken et al., 2006).

The conservation and survival of bird species depends not only on the protection of breeding areas, but also on the protection of resting areas and wintering areas. Protected areas play a vital role in biodiversity conservation (Azizoglu & Adızel, 2017; Sun et al., 2020). The protection of areas is directly proportional to the species and species populations they host. Therefore, it has become essential to use remote sensing methods in practice to identify species, understand their distribution status and characteristics, and predict how they are distributed (Glenn & Ripple, 2004; Webb et al., 2010; Azizoğlu et al., 2023).

The use of remote sensing techniques in biology has accelerated in recent years in the world and in Türkiye. Databases have begun to be created using Geographic Information Systems (GIS) techniques in both wetland management planning and species and area protection studies (Doygun et al., 2003; Gündoğdu et al., 2007; Artar, 2008; Açıkgöz, 2010; Onmuş & Sıkı, 2010; Çelik & Durmuş, 2020).

GIS are an effective information technology that has just begun to be used in many countries. This technology has started to become a mandatory system to be used in planning activities. This system has the ability to collect the information required for planning and present it appropriately (Tecim, 2001; Çelik & Durmuş, 2017). It is possible to carry out management planning of wetlands through remote sensing using GIS techniques. Additionally, remote sensing can be used to determine the functions of wetlands and their time-dependent changes over large geographic areas. This information is integrated into GIS and information is provided using satellite imagery and area photographs. In addition, evaluations are also made in terms of living creatures living in wetlands (Jansen et al., 1999; Mironga, 2004; Holm & Clausen, 2006; Stralberg et al., 2010).

Revealing the ornithological potential of Terkos (Durusu) Lake, located in the Terkos Basin, which is one of the important bird areas, using GIS techniques will make a significant contribution to the bird atlas of Turkey. In addition, determining the periods when bird species are seasonally dense and identifying birds according to their threat categories will provide pioneering data for the creation of ecosystem-based wetland management plans for Terkos Lake.

## 2. Material and Methods

### 2.1. Geographic location of the study area

Terkos (Durusu) Lake is located in Zone 35 at 631250 North, 4578645 East UTM coordinates. The Lake is located in the Çatalca part of the Marmara Region, in the north of the Trakya Peninsula, on the Black Sea coast (Figure 1). Terkos Lake is approximately 50 km northwest of Istanbul city center. The lake and its surroundings are within the borders of the Istanbul Metropolitan area (Baylan & Karadeniz, 2006; Anonim, 2017).

Transportation to Terkos Lake and its surroundings is largely provided by stabilized roads due to dense forests. There are Ormanlı, Yazlık, Örencik, Balaban, Durusu and Hisarbeyli villages around the lake.

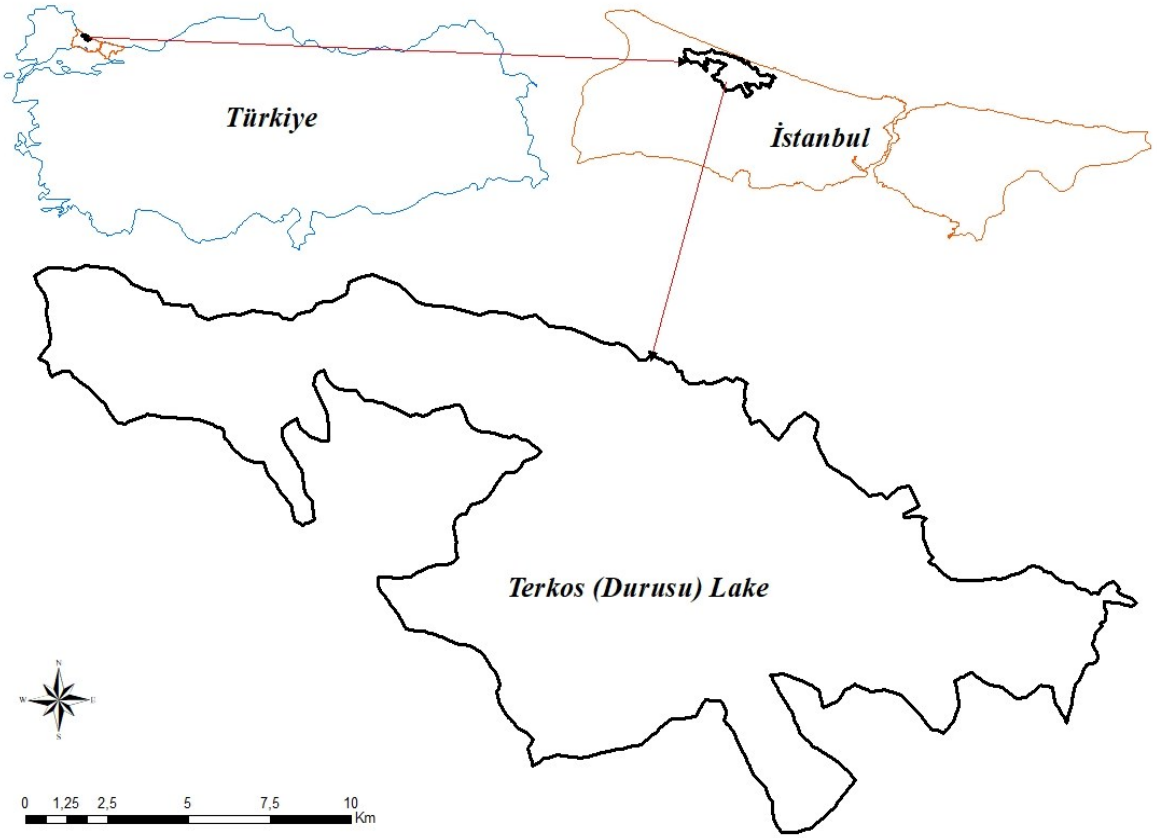



Figure 1. Terkos (Durusu) Lake location map.

This study was conducted between 2015-2018 in Istanbul Terkos (Durusu) Lake and its immediate surroundings. The main material of the study is the bird species using Terkos Lake and its surroundings.

A monitoring methodology was created to determine the area use status of bird species, their population sizes, and their ecological and biological status. In order to identify the species (Sevensson et al., 2009; Kiziroğlu, 2015), two separate field programs were carried out between 2015 and 2018, targeting the species that use Terkos Lake and its surroundings for feeding, accommodation and reproduction purposes, and the migratory species that glide around the lake during migration periods. A total of 18 days of field work was carried out on soaring migratory bird species during the 3-month periods covering the spring and autumn migration periods of 2016. In addition, a total of 34 days of field work was carried out to identify species using the study area for feeding, accommodation and reproduction purposes in an 18-month period between January 2016 and May 2018.

1/25.000 scale topographic maps were produced by taking the coordinates of different habitat types in Terkos Lake and its surroundings. These maps were then transferred to digital media, paving the way for all activities to be carried out in the GIS-based ArcMap 10.2 software environment. Six habitat types were determined in the area: meadow area, reed area, swamp area, lake mirror, woodland and agricultural land. In addition, the area covering these habitats was divided into 234 UTM squares of 1x1 km² (Figure 2) At each UTM, observations were made at intervals of at least 200 meters to represent the living areas on the surface. Observation points were determined in each UTM frame. Observations were made at these observation points for 10-15 minutes. Line transects and Point counts methods were used to observe the number of the individual and population density (Bibby et al., 1992). Bird species, population numbers and UTM coordinates detected at the point and its surroundings were recorded on field observation cards. The point records obtained as a result of the process were then assigned to UTM squares.

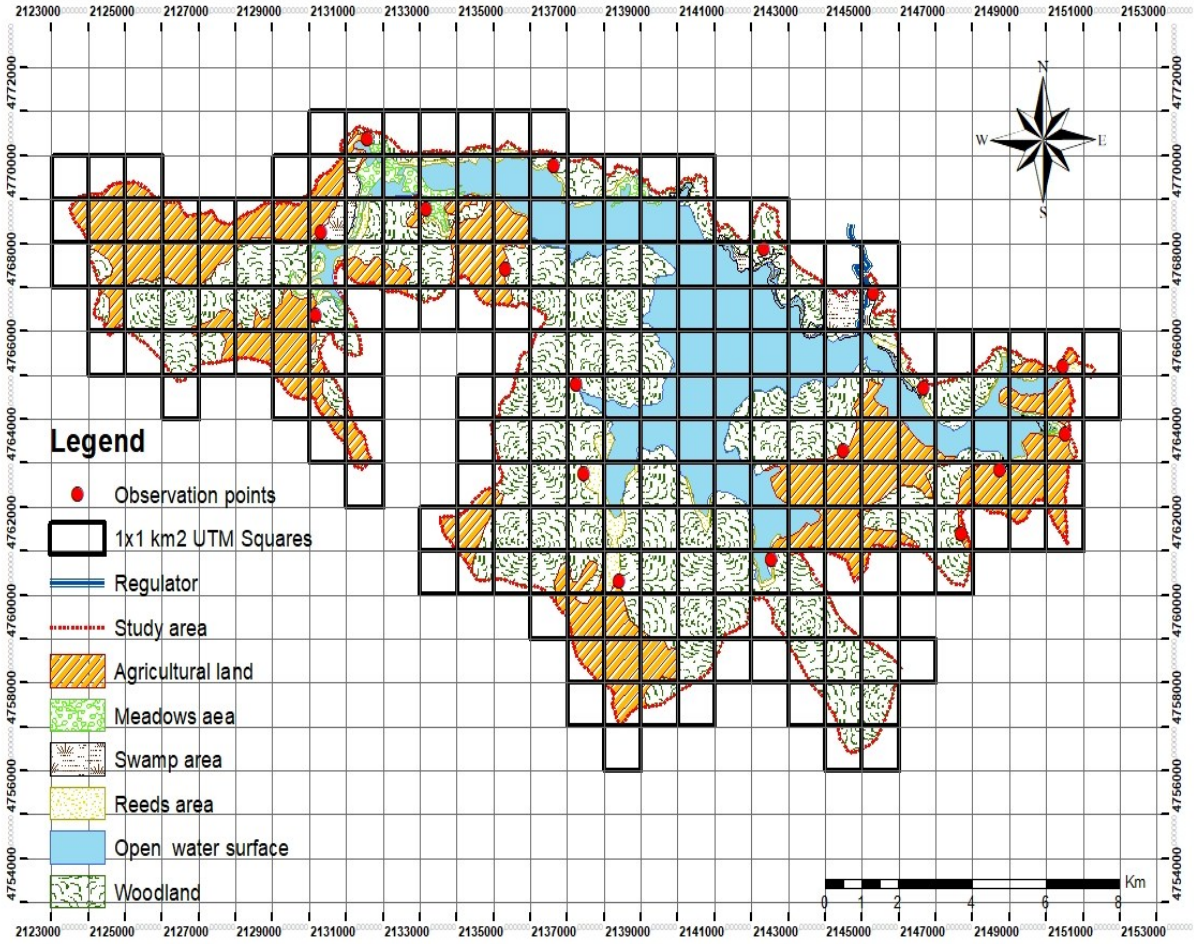



Figure 2. Map of the study area divided into 1x1 km UTM squares and habitat structure.

## 2.2. Breeding codes of birds

The life cycle of birds includes breeding, wintering and migration. Birds have to reproduce to continue their species. For this reason, many bird species use certain areas for breeding at certain periods. The codes established by the European Bird Atlas Committee (EOAC) were utilized in the study of avian breeding during the breeding season. The breeding codes, which consist of 16 different codes, are divided into three groups. 1-2 are evaluated as probable breeding records, 3-9 as probable breeding records and 10-16 as definite breeding records (Boyla et al., 2019; Uysal, 2021).

## 3. Results

As a result of the study conducted on the ornithological potential of the Terkos (Durusu) Lake and its surroundings, 198 species belonging to 51 families consisting of 19 orders were identified. According to the IUCN criteria threat categories (v.2025-1) at the global level, 183 (92.4 %) of the species were determined as LC (Least Concern), 7 (3.5 %) as NT (Near Threatened), 6 (2.0 %) as VU (Vulnerable), 1 (0.5 %) as EN (Endangered) and 1 (0.5 %) species were not included in the scope.

The seasonal status of the bird species detected in the area was categorized according to their area use, migration status and the dates they were monitored. Accordingly, 32 (16.2%) of the species are in the Winter Visitor (WV) status, which is seen only in the winter months, 55 (27. 8%) are in the Transit Migrant (TM) status, which uses the area for transition period, 38 (19.2 %) are in the Resident (R) status, which is seen constantly in the area, and 73 (36.9 %) are in the Summer Visitor (SV) status, which uses the study area only in the summer and spring months.

When the frequency of occurrence and population size of the species were examined, it was seen that the most frequently seen species in the area were the Eurasian Coot (515 times) and the Crested Grebe (425 times). The species with the largest population sizes in the area were determined to be Eurasian Coot (7 430 individuals) and Mallard (4 264 individuals) (Table 1).

Table 1. Bird species identified in Terkos (Durusu) Lake and their threat status

| Ordo/ Familia/ Species | English Names of Species | IUCN Criteria | Regional Status | Number of Observations | Total Number of Individuals |
|---|---|---|---|---|---|
| **Gaviiformes** | | | | | |
| **Gaviidae** | | | | | |
| *Gavia arctica* | Arctic Loon | LC | TM | 1 | 2 |
| **Podicipediformes** | | | | | |
| **Podicipedidae** | | | | | |
| *Tachybaptus ruficollis* | Little Grebe | LC | R | 222 | 1221 |
| *Podiceps cristatus* | Great Crested Grebe | LC | R | 425 | 1179 |
| *Podiceps nigricollis* | Black-necked Grebe | LC | WV | 47 | 142 |
| **Pelecaniformes** | | | | | |
| **Ardeidae** | | | | | |
| *Botaurus stellaris* | Great Bittern | LC | WV | 5 | 8 |
| *Ixobrychus minutus* | Little Bittern | LC | R | 3 | 4 |
| *Nycticorax nycticorax* | Black-crowned Night-heron | LC | SV | 8 | 63 |
| *Ardeola ralloides* | Squacco Heron | LC | SV | 10 | 47 |
| *Bubulcus ibis* | Cattle Egret | LC | SV | 7 | 51 |
| *Egretta garzetta* | Little Egret | LC | R | 82 | 181 |
| *Ardea alba* | Great Egret | LC | R | 196 | 442 |
| *Ardea cinerea* | Grey Heron | LC | R | 284 | 605 |
| *Ardea purpurea* | Purple Heron | LC | TM | 3 | 4 |
| **Pelecanidae** | | | | | |
| *Pelecanus onocrotalus* | Great White Pelican | LC | TM | 2 | 36 |
| **Suliformes** | | | | | |
| **Phalacrocoracidae** | | | | | |
| *Phalacrocorax carbo* | Great Cormorant | LC | R | 250 | 1114 |
| *Phalacrocorax aristotelis* | European Shag | LC | SV | 7 | 19 |
| *Microcarbo pygmaeus* | Pygmy Cormorant | LC | R | 54 | 311 |
| **Threskiornithidae** | | | | | |
| *Plegadis falcinellus* | Glossy Ibis | LC | TM | 5 | 37 |
| *Platalea leucorodia* | Eurasian Spoonbill | LC | TM | 2 | 20 |
| **Ciconiiformes** | | | | | |
| *Ciconia nigra* | Black Stork | LC | SV | 10 | 19 |
| *Ciconia ciconia* | White Stork | LC | SV | 41 | 1 610 |
| **Anseriformes** | | | | | |
| **Anatidae** | | | | | |
| *Cygnus olor* | Mute Swan | LC | WV | 20 | 138 |
| *Cygnus columbianus* | Bewick's Swan | LC | WV | 9 | 20 |
| *Tadorna ferruginea* | Ruddy Shelduck | LC | SV | 74 | 522 |
| *Tadorna tadorna* | Common Shelduck | LC | WV | 9 | 101 |

Table 1. Bird species identified in Terkos (Durusu) Lake and their protection status (continued)

| Ordo/ Familia/ Species | English names of species | IUCN Criteria | Regional Status | Number of Observations | Total Number of Individuals |
|---|---|---|---|---|---|
| *Mareca penelope* | Eurasian Wigeon | LC | WV | 3 | 11 |
| *Mareca strepera* | Gadwall | LC | WV | 2 | 9 |
| *Anas crecca* | Common Teal | LC | WV | 98 | 923 |
| *Anas platyrhynchos* | Mallard | LC | R | 252 | 4264 |
| *Anas acuta* | Northern Pintail | LC | WV | 3 | 6 |
| *Spatula querquedula* | Garganey | LC | SV | 14 | 37 |
| *Spatula clypeata* | Northern Shoveler | LC | WV | 43 | 257 |
| *Netta rufina* | Red-crested Pochard | LC | WV | 23 | 106 |
| *Aythya ferina* | Common Pochard | VU | R | 56 | 231 |
| *Aythya nyroca* | Ferruginous Duck | NT | TM | 9 | 32 |
| *Aythya fuligula* | Tufted Duck | LC | WV | 109 | 1 246 |
| *Aythya marila* | Greater Scaup | LC | WV | 46 | 267 |
| *Mergellus albellus* | Smew | LC | TM | 5 | 13 |
| *Mergus serrator* | Red-breasted Merganser | LC | TM | 2 | 3 |
| **Accipitriformes** | | | | | |
| **Accipitridae** | | | | | |
| *Pernis apivorus* | European Honey-buzzard | LC | SV | 17 | 53 |
| *Milvus migrans* | Black Kite | LC | TM | 3 | 4 |
| *Haliaeetus albicilla* | White-tailed Eagle | LC | TM | 1 | 1 |
| *Neophron percnopterus* | Egyptian Vulture | EN | TM | 2 | 3 |
| *Gyps fulvus* | Griffon Vulture | LC | TM | 2 | 3 |
| *Circaetus gallicus* | Short-toed Snake-eagle | LC | SV | 11 | 25 |
| *Circus cyaneus* | Northern or Hen Harrier | LC | WV | 1 | 2 |
| *Circus aeruginosus* | Western Marsh-harrier | LC | R | 25 | 29 |
| *Circus macrourus* | Pallid Harrier | NT | TM | 2 | 2 |
| *Accipiter gentilis* | Northern Goshawk | LC | TM | 1 | 1 |
| *Accipiter brevipes* | Levant Sparrowhawk | LC | SV | 3 | 4 |
| *Accipiter nisus* | Eurasian Sparrowhawk | LC | R | 8 | 9 |
| *Buteo buteo* | Common Buzzard | LC | R | 30 | 166 |
| *Buteo rufinus* | Long-legged Buzzard | LC | SV | 3 | 5 |
| *Clanga pomarina* | Lesser Spotted Eagle | LC | SV | 17 | 45 |
| *Clanga clanga* | Greater Spotted Eagle | VU | TM | 1 | 1 |
| *Aquila heliaca* | Eastern Imperial Eagle | VU | TM | 1 | 1 |
| *Aquila chrysaetos* | Golden Eagle | LC | TM | 1 | 1 |
| *Hieraaetus pennatus* | Booted Eagle | LC | TM | 2 | 3 |
| *Pandion haliaetus* | Osprey | LC | TM | 1 | 1 |
| **Falconiformes** | | | | | |
| **Falconidae** | | | | | |
| *Falco tinnunculus* | Common Kestrel | LC | R | 10 | 15 |
| *Falco vespertinus* | Red-footed Falcon | VU | SV | 3 | 6 |
| *Falco subbuteo* | Eurasian Hobby | LC | SV | 9 | 14 |
| *Falco biarmicus* | Lanner Falcon | LC | TM | 2 | 2 |
| *Falco peregrinus* | Peregrine Falcon | LC | TM | 1 | 1 |

Table 1. Bird species identified in Terkos (Durusu) Lake and their protection status (continued)

| Ordo/ Familia/ Species | English names of species | IUCN Criteria | Regional Status | Number of Observations | Total Number of Individuals |
|---|---|---|---|---|---|
| **Galliformes** | | | | | |
| **Phasianidae** | | | | | |
| *Phasianus colchicus* | Common Pheasant | LC | SV | 1 | 2 |
| **Gruiformes** | | | | | |
| **Rallidae** | | | | | |
| *Rallus aquaticus* | Water Rail | LC | WV | 18 | 34 |
| *Gallinula chloropus* | Common Moorhen | LC | R | 115 | 256 |
| *Fulica atra* | Common Coot | LC | R | 515 | 7 430 |
| **Gruidae** | | | | | |
| *Grus grus* | Common Crane | LC | SV | 2 | 16 |
| **Charadriiformes** | | | | | |
| **Recurvirostridae** | | | | | |
| *Himantopus himantopus* | Black-winged Stilt | LC | SV | 15 | 110 |
| **Glareolidae** | | | | | |
| *Glareola pratincola* | Collared Pratincole | LC | SV | 5 | 29 |
| **Charadriidae** | | | | | |
| *Charadrius dubius* | Little Ringed Plover | LC | SV | 8 | 24 |
| *Charadrius alexandrinus* | Kentish Plover | LC | WV | 12 | 46 |
| *Pluvialis squatarola* | Grey Plover | VU | WV | 5 | 11 |
| *Vanellus vanellus* | Northern Lapwing | NT | R | 38 | 487 |
| **Scolopacidae** | | | | | |
| *Calidris minuta* | Little Stint | LC | TM | 1 | 3 |
| *Calidris alpina* | Dunlin | NT | WV | 5 | 13 |
| *Philomachus pugnax* | Ruff | LC | SV | 15 | 75 |
| *Gallinago gallinago* | Common Snipe | LC | TM | 6 | 12 |
| *Scolopax rusticola* | Eurasian Woodcock | LC | SV | 11 | 33 |
| *Limosa limosa* | Bar-tailed Godwit | NT | WV | 12 | 27 |
| *Numenius arquata* | Eurasian Curlew | NT | WV | 12 | 37 |
| *Tringa erythropus* | Spotted Redshank | LC | TM | 1 | 2 |
| *Tringa totanus* | Common Redshank | LC | SV | 19 | 113 |
| *Tringa stagnatilis* | Marsh Sandpiper | LC | TM | 1 | 5 |
| *Tringa nebularia* | Common Greenshank | LC | TM | 5 | 15 |
| *Tringa ochropus* | Green Sandpiper | LC | SV | 7 | 22 |
| *Tringa glareola* | Wood Sandpiper | LC | WV | 12 | 37 |
| *Actitis hypoleucos* | Common Sandpiper | LC | R | 51 | 197 |
| **Laridae** | | | | | |
| *Larus melanocephalus* | Mediterranean Gull | LC | WV | 56 | 475 |
| *Larus ridibundus* | Black-headed Gull | LC | WV | 67 | 976 |
| *Larus canus* | Mew Gull | LC | WV | 15 | 289 |
| *Larus fuscus* | Lesser Black-backed Gull | LC | TM | 2 | 3 |
| *Larus michahellis* | Yellow-legged Gull | LC | R | 122 | 1 303 |
| *Larus marinus* | Great Black-backed Gull | LC | TM | 1 | 1 |

Table 1. Bird species identified in Terkos (Durusu) Lake and their protection status (continued)

| Ordo/ Familia/ Species | English names of species | IUCN Criteria | Regional Status | Number of Observations | Total Number of Individuals |
|---|---|---|---|---|---|
| *Gelochelidon nilotica* | Gull-billed Tern | LC | SV | 57 | 193 |
| *Hydroprogne caspia* | Caspian Tern | LC | TM | 10 | 39 |
| *Sterna hirundo* | Common Tern | LC | SV | 13 | 45 |
| *Sternula albifrons* | Little Tern | LC | TM | 4 | 20 |
| *Chlidonias leucopterus* | White-winged Tern | LC | TM | 10 | 69 |
| **Columbiformes** | | | | | |
| **Columbidae** | | | | | |
| *Columba livia* | Rock Pigeon | LC | R | 11 | 445 |
| *Columba palumbus* | Common Wood-pigeon | LC | WV | 8 | 121 |
| *Streptopelia decaocto* | Eurasian Collared-dove | LC | R | 15 | 70 |
| *Streptopelia turtur* | European Turtle-dove | VU | SV | 9 | 24 |
| *Spilopelia senegalensis* | Laughing Dove | LC | R | 16 | 44 |
| **Cuculiformes** | | | | | |
| **Cuculidae** | | | | | |
| *Cuculus canorus* | Common Cuckoo | LC | SV | 8 | 14 |
| **Strigiformes** | | | | | |
| **Strigidae** | | | | | |
| *Athene noctua* | Little Owl | LC | R | 5 | 6 |
| *Asio otus* | Long-eared Owl | LC | R | 1 | 1 |
| **Caprimulgiformes** | | | | | |
| **Apodidae** | | | | | |
| *Apus apus* | Common Swift | LC | TM | 4 | 50 |
| *Tachymarptis melba* | Alpine Swift | LC | SV | 69 | 1 123 |
| **Coraciiformes** | | | | | |
| **Alcedinidae** | | | | | |
| *Alcedo atthis* | Common Kingfisher | LC | R | 7 | 10 |
| **Meropidae** | | | | | |
| *Merops apiaster* | European Bee-eater | LC | SV | 7 | 10 |
| **Coraciidae** | | | | | |
| *Coracias garrulus* | European Roller | LC | SV | 21 | 55 |
| **Bucerotiformes** | | | | | |
| **Upupidae** | | | | | |
| *Upupa epops* | Eurasian Hoopoe | LC | SV | 7 | 14 |
| **Piciformes** | | | | | |
| **Picidae** | | | | | |
| *Jynx torquilla* | Eurasian Wryneck | LC | TM | 1 | 2 |
| *Dendrocopos major* | Great Spotted Woodpecker | LC | TM | 1 | 1 |
| *Dendrocopos syriacus* | Syrian Woodpecker | LC | TM | 1 | 1 |
| **Passeriformes** | | | | | |
| **Alaudidae** | | | | | |
| *Galerida cristata* | Crested Lark | LC | SV | 21 | 50 |
| *Lullula arborea* | Wood Lark | LC | SV | 5 | 9 |
| **Hirundinidae** | | | | | |

Table 1. Bird species identified in Terkos (Durusu) Lake and their protection status (continued)

| Ordo/ Familia/ Species | English names of species | IUCN Criteria | Regional Status | Number of Observations | Total Number of Individuals |
|---|---|---|---|---|---|
| *Riparia riparia* | Sand Martin | LC | TM | 3 | 20 |
| *Hirundo rustica* | Barn Swallow | LC | SV | 94 | 1 436 |
| *Cecropis daurica* | Red-rumped Swallow | LC | TM | 5 | 28 |
| *Delichon urbicum* | Northern House-martin | LC | SV | 11 | 150 |
| **Motacillidae** | | | | | |
| *Anthus campestris* | Tawny Pipit | LC | TM | 3 | 4 |
| *Anthus trivialis* | Tree Pipit | LC | SV | 3 | 5 |
| *Anthus pratensis* | Meadow Pipit | LC | TM | 1 | 1 |
| *Motacilla flava* | Yellow Wagtail | LC | SV | 47 | 421 |
| *Motacilla cinerea* | Grey Wagtail | LC | TM | 2 | 4 |
| *Motacilla alba* | White Wagtail | LC | SV | 22 | 44 |
| **Troglodytidae** | | | | | |
| *Troglodytes troglodytes* | Winter Wren | LC | SV | 2 | 4 |
| **Prunellidae** | | | | | |
| *Prunella modularis* | Hedge Accentor | LC | TM | 1 | 2 |
| **Muscicapidae** | | | | | |
| *Muscicapa striata* | Spotted Flycatcher | LC | SV | 22 | 39 |
| *Ficedula parva* | Red-breasted flycatcher | LC | TM | 4 | 7 |
| *Ficedula semitorquata* | Semi-collared Flycatcher | LC | SV | 4 | 7 |
| *Ficedula hypoleuca* | European Pied Flycatcher | LC | SV | 4 | 4 |
| *Cercotrichas galactotes* | Rufous-tailed Scrub-robin | LC | SV | 15 | 19 |
| *Erithacus rubecula* | European Robin | LC | WV | 11 | 22 |
| *Luscinia megarhynchos* | Common Nightingale | LC | SV | 10 | 13 |
| *Phoenicurus ochruros* | Black Redstart | LC | WV | 24 | 45 |
| *Phoenicurus phoenicurus* | Common Redstart | LC | SV | 11 | 18 |
| *Saxicola rubetra* | Whinchat | LC | SV | 3 | 5 |
| *Saxicola torquatus* | Common Stonechat | LC | SV | 2 | 5 |
| *Oenanthe oenanthe* | Northern Wheatear | LC | SV | 9 | 22 |
| **Turdidae** | | | | | |
| *Turdus merula* | Eurasian Blackbird | LC | R | 54 | 102 |
| *Turdus philomelos* | Song Thrush | LC | SV | 5 | 7 |
| *Turdus viscivorus* | Mistle Thrush | LC | SV | 4 | 8 |
| **Acrocephalidae** | | | | | |
| *Acrocephalus scirpaceus* | Eurasian Reed-warbler | LC | SV | 5 | 8 |
| *Acrocephalus arundinaceus* | Great Reed-warbler | LC | SV | 3 | 6 |
| *Iduna pallida* | Eastern Olivaceous Warbler | LC | SV | 5 | 9 |
| *Iduna caligata* | Booted Warbler | LC | TM | 1 | 1 |
| *Hippolais icterina* | Icterine Warbler | LC | TM | 1 | 1 |
| **Sylviidae** | | | | | |
| *Sylvia melanocephala* | Sardinian Warbler | LC | SV | 8 | 12 |
| *Sylvia ruppeli* | Rueppell's Warbler | LC | TM | 2 | 3 |

Table 1. Bird species identified in Terkos (Durusu) Lake and their protection status (continued)

| Ordo/ Familia/ Species | English names of species | IUCN Criteria | Regional Status | Number of Observations | Total Number of Individuals |
|---|---|---|---|---|---|
| *Sylvia nisoria* | Barred Warbler | LC | TM | 1 | 1 |
| *Sylvia curruca* | Lesser Whitethroat | LC | SV | 6 | 10 |
| *Sylvia communis* | Common Whitethroat | LC | SV | 2 | 3 |
| *Sylvia atricapilla* | Blackcap | LC | SV | 5 | 9 |
| **Phylloscopidae** | | | | | |
| *Phylloscopus collybita* | Common Chiffchaff | LC | SV | 22 | 41 |
| *Phylloscopus trochilus* | Willow Warbler | LC | SV | 7 | 10 |
| **Reguliidae** | | | | | |
| *Regulus regulus* | Goldcrest | LC | SV | 5 | 8 |
| *Regulus ignicapilla* | Firecrest | LC | TM | 1 | 1 |
| **Panuridae** | | | | | |
| *Panurus biarmicus* | Bearded Parrotbill | LC | WV | 2 | 10 |
| **Aegithalidae** | | | | | |
| *Aegithalos caudatus* | Long-tailed Tit | LC | TM | 1 | 5 |
| **Paridae** | | | | | |
| *Poecile lugubris* | Sombre Tit | LC | TM | 2 | 3 |
| *Periparus ater* | Coal Tit | LC | SV | 5 | 10 |
| *Cyanistes caeruleus* | Blue Tit | LC | R | 16 | 29 |
| *Parus major* | Great Tit | LC | R | 26 | 50 |
| **Sittidae** | | | | | |
| *Sitta europaea* | Wood Nuthatch | LC | SV | 2 | 2 |
| **Certhiidae** | | | | | |
| *Certhia familiaris* | Eurasian Treecreeper | LC | TM | 1 | 1 |
| *Certhia brachydactyla* | Short-toed Treecreeper | LC | SV | 4 | 6 |
| **Remizidae** | | | | | |
| *Remiz pendulinus* | Penduline tits | LC | SV | 2 | 5 |
| **Oriolidae** | | | | | |
| *Oriolus oriolus* | Eurasian Golden Oriole | LC | SV | 6 | 16 |
| **Laniidae** | | | | | |
| *Lanius collurio* | Rufous-tailed Shrike | LC | SV | 31 | 54 |
| *Lanius minor* | Lesser Grey Shrike | LC | SV | 5 | 7 |
| *Lanius excubitor* | Great Grey Shrike | LC | TM | 1 | 1 |
| *Lanius senator* | Woodchat Shrike | NT | TM | 3 | 4 |
| **Corvidae** | | | | | |
| *Garrulus glandarius* | Eurasian Jay | LC | R | 104 | 184 |
| *Pica pica* | Black-billed Magpie | LC | R | 56 | 106 |
| *Corvus monedula* | Eurasian Jackdaw | LC | R | 43 | 626 |
| *Corvus frugilegus* | Rook | LC | WV | 10 | 98 |
| *Corvus cornix* | Carrion Crow | KD | R | 52 | 122 |
| *Corvus corax* | Common Raven | LC | R | 12 | 40 |
| **Sturnidae** | | | | | |
| *Sturnus vulgaris* | Common Starling | LC | WV | 17 | 543 |
| **Passeridae** | | | | | |

Table 1. Bird species identified in Terkos (Durusu) Lake and their protection status (continued)

| Ordo/ Familia/ Species | English names of species | IUCN Criteria | Regional Status | Number of Observations | Total Number of Individuals |
|---|---|---|---|---|---|
| *Passer domesticus* | House Sparrow | LC | R | 27 | 404 |
| *Passer hispaniolensis* | Spanish Sparrow | LC | TM | 1 | 12 |
| *Passer montanus* | Eurasian Tree Sparrow | LC | WV | 5 | 48 |
| **Fringillidae** | | | | | |
| *Fringilla coelebs* | Eurasian Chaffinch | LC | R | 139 | 977 |
| *Fringilla montifringilla* | Brambling | LC | WV | 2 | 13 |
| *Serinus serinus* | European Serin | LC | TM | 6 | 41 |
| *Chloris chloris* | European Greenfinch | LC | R | 11 | 50 |
| *Carduelis carduelis* | European Goldfinch | LC | R | 10 | 87 |
| *Spinus spinus* | Eurasian Siskin | LC | TM | 5 | 17 |
| *Linaria cannabina* | Eurasian Linnet | LC | R | 9 | 74 |
| *Coccothraustes coccothraustes* | Hawfinch | LC | SV | 7 | 59 |
| **Emberizidae** | | | | | |
| *Emberiza cirlus* | Cirl Bunting | LC | SV | 16 | 114 |
| *Emberiza hortulana* | Ortolan Bunting | LC | SV | 8 | 56 |
| *Emberiza melanocephala* | Black-headed Bunting | LC | SV | 8 | 19 |
| *Emberiza calandra* | Corn Bunting | LC | SV | 14 | 76 |

R: Resident, SV: Summer Visitors, WV: Winter Visitors, TM: Transit Migrant

Terkos Lake is an important stop-over site for migratory birds, especially in spring and autumn. According to the observations, it was seen that coastal and water bird species were more spread out in the areas where fresh water mixes with the lake and in UTM squares where reeds and swamp habitats occur in areas where water is more stagnant. It was also observed that coastal and water bird species frequently preferred areas with lake surface habitat for feeding. It has been determined that these species also use meadows and woodlands for breeding or different food sources (Figure 3).

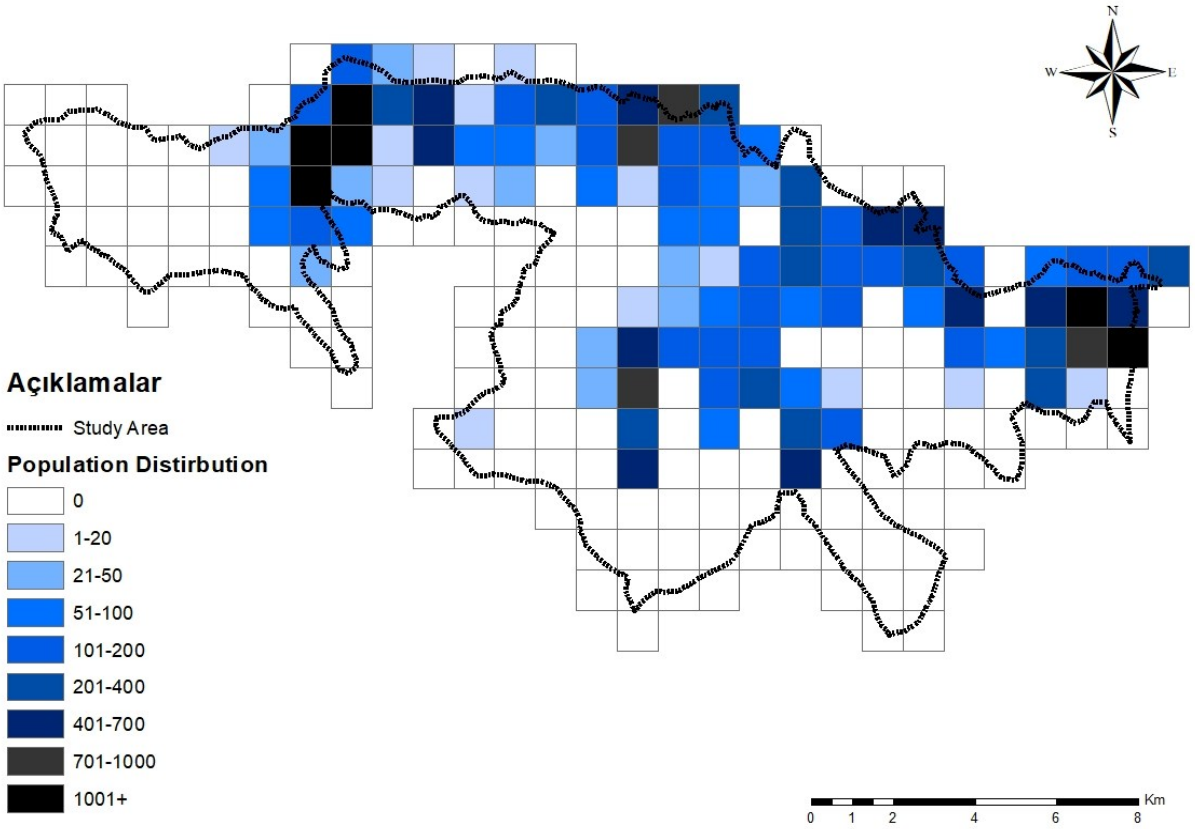



Figure 3. Distribution map of the population densities of coastal and water birds detected in Terkos Lake.

## 4. Discussion and Conclusion

When ornithological research conducted in Anatolia is examined, it is seen that the first research conducted began in the late 1800s. In her work titled “Important Developments in Anatolian Birds”, Danford (1880) discussed the general characteristics of the species seen in our country and made a general species list. Ergene's (1945) work titled "Birds of Türkiye" served ornithologists for many years as the first reference work in our country. In Turkey; Turan (1990) reported 421, Kasparek & Bilgin (1996) 450, Kirwan et al. (1998) 453 bird species, and this number could increase to 465 with the random species. In addition, Kiziroğlu (2009) reported 465 bird species. In addition, Kiziroğlu (2015) stated in her pocket book titled “Birds of Türkiye” that there are 513 bird species and 9 subspecies identified in Türkiye. In addition, the distribution of species, their migration status and regional status are discussed. In this study, it was determined that the 199 bird species identified in this study largely overlap with the species in the literature given above, although there are some differences in terms of distribution and seasonality.

It has been determined that the province of Istanbul, where this study area carried out, is an ornithologically important area and many ornithological studies have been conducted in earlier times (Kirwan et al., 2010; Uysal, 2021). More than 350 bird species have been reported from the Istanbul province based on earlier ornithological studies that conducted in the region (Kirwan et al., 2010). It is also known that Istanbul is one of the important migration routes in the western Palearctic region and therefore provides feeding and resting opportunities for many migratory bird species (Kirwan et al., 2008; Atabey & Karakaş 2024). In their study, Boyla & Arslan (2008) determined that a total of 313 bird species were observed in Istanbul. Arslangündoğdu (2005) conducted studies on populations of native species breeding in the Istanbul-Belgrade Forest among 146 bird species. This study is directly related to our study area. Also, due to the similarity of habitats in forest and meadow areas, there is a large overlap in terms of raptor and passerinebirds species.

Yalçın et al. (2002), in their study on the Terkos basin, stated that the Terkos basin is one of the important bird migration routes passing through the Bosphorus and is also a stopover and transition area. However, studies have reported that it hosts 140 bird species, 16 of which are breeding. In our study, a total of 56 breeding bird species were recorded, 25 of which were probable breeding in the area and 31 were definite breeding species. It was observed that the region was similar in terms of breeding species. However, we think that the high number of breeding species in our study is due to the fact that the area is on the migration route and the habitat diversity.

Bacak (2012) revealed the avifauna of Istanbul Büyükçekmece Lake, one of the Important Bird Areas. In his study, 170 species belonging to 42 families from 14 orders were identified. Additionally, the distribution and population densities of the identified species were mapped. Büyükçekmece Lake is one of the wetlands closest to our study area. The species we identified in our study are compatible with the species mentioned in this study. However, their conservation status varies due to environmental and anthropogenic factors. In addition, the higher number of species in our study is due to the greater urbanization around the other study area, its smaller surface area, and less habitat diversity.

It is known that many bird species migrate north in the spring to breed and migrate through our country in the autumn to reach their wintering grounds in the south of our country. Migratory bird species use migration routes and bottlenecks to complete their migrations comfortably and safely. There are two main migration routes used by birds in our country and three narrow straits, namely the Bosphorus, the Coruh Valley and the Belen Pass, and many studies on the bird species passing through these areas. In these studies, the general migration status of birds was evaluated and their maps were revealed (Newton, 2008; Kiziroğlu et al., 2013; Bilgin, 2015; Elvan et al., 2022). In the Türkiye bird migration map created in the studies, the main migration route passing through the Bosphorus also passes through the Terkos Lake Basin. These studies support the data we obtained in our study on soaring migratory birds.

According to our study, the basin's large area and ability to support a variety of habitat types are significant from an ornithological point. It is also seen as a place where migratory species passing through the Bosphorus are intensely active. Terkos Lake's location on the Bosphorus, one of the important migration routes, and the absence of transportation problems increases the ornithological richness and shows that the region has a great ecotourism and biotourism potential. For this reason, the area needs to be protected and supported by public institutions.

## References

Açıkgöz, G. (2010). *Determination of coastal change in yumurtalik wetland system by using remote sensing data and geographic information systems*. (M.Sc. thesis), Çukurova University Institute of Science, Adana, Türkiye.

Akın, G. (2009). *Ekoloji-çevre bilim ve çevre sorunları*, 68-80. Tiydem Yayıncılık, Ankara, Türkiye.

Akman, Y., Ketenoğlu, O., Kurt, L., Düzenli, S., Güney, K., & Kurt, F. (2004). *Çevre kirliliği (çevre biyolojisi)*. Palme Yayıncılık, Ankara, 56.

Anonim. (2017). Corine Data Base. Erişim tarihi: 17.01.2017. https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover

Artar, M. (2008). *Developing a monitoring methodology for protected areas in case of Karatepe-Aslantaş National Park*. (PhD), Çukurova University Institute of Science, Adana, Türkiye

Aslangündoğdu, Z. (2005). *Research on the ornithofauna of the ıstanbul-belgrade forest.* (PhD), İstanbul University, Institute of Science, İstanbul, Türkiye.

Atabey, A., & Karakaş, R. (2024). The bird diversity and conservation recommendations for Mount Zülküf in southeast Anatolia, Türkiye. *Journal of Animal Diversity*, *6*(1), 12-20.

Azizoğlu, E., & Adızel, Ö. (2017). Determination of seasonal habitat usage and population distributions of bird species detected in and around of Yüksekova Nehil Reed (Hakkari-Turkey). *ADYÜTAYAM*, *5*(1), 10-19.

Azizoglu, E., Kara, R., & Celik, E. (2023). A statistical approach on distribution and seasonal habitat use of waterfowl and shorebirds in Çıldır Lake (Ardahan, Türkiye). *Environmental Science and Pollution Research*, *30*(31), 77371-77384.

Bacak, E. (2012). *Studies on avifauna of Istanbul-Büyükçekmece Lake*. (M.Sc. thesis), İstanbul University Institute of Science, İstanbul, Türkiye.

Balkaya, N., & Çelikoba, İ. (2005, Kasım). *Sulakalanlar ve Kızılırmak Deltası*. II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, İstanbul, Türkiye

Baylan, E., & Karadeniz N. (2006). Terkos Gölü (İstanbul) örneğinde doğal ve kültürel çevrenin korunması ve geliştirilmesi üzerine bir araştırma. *Tarım Bilimleri Dergisi, 12*(2), 151-161. https://doi.org/10.1501/Tarimbil_0000000471

Bibby, C. J., Burgess, N. D., & Hill, D. A. (1992). *Bird Census Techniques*. Academic Pres Limited, NW1 7DX, London. 257.

Bilgin, S. (2015). *Süzülerek göç eden kuşların İstanbul Boğazı'ndaki ilkbahar göçü*. (M.Sc.thesis), Niğde University, Institute of Science, Niğde, Türkiye.

Birben, Ü. (2020). The efectiveness of protected areas in biodiversity conservation: The case of Turkey. *Cerne, 25*, 424–438. https://doi.org/10.1590/01047760201925042644

Boyla, K. A., & Arslan, M. (2008). *İstanbul'un Kuşları:2008*. İstanbul Kuş Gözlem Topluluğu, İstanbul.

Boyla, K. A., Sinav, L., & Dizdaroğlu, D. E. (2019). *Türkiye Üreyen Kuş Atlası.* WWF-Türkiye, Doğal Hayatı Koruma Vakfı. İstanbul.

Büyük, G., & Karakaş, R. (2022). Bird diversity at the Adıyaman-Gölbaşı Lakes Important Bird Area (IBA), in southeast Turkey. *Wildfowl*, *72*(72), 116-131.

Caula, S., de Villalobos, A. E., & Marty, P. (2014). Seasonal dynamics of bird communities in urban forests of a Mediterranean city (Montpellier, Southern France). *Urban Ecosyst*, *17*(1), 11-26. https://doi.org/10.1007/s11252-013-0295-2

Çelik, E., & Durmuş, A. (2017). Determining the seasonal ornithological potential of the Dönemeç (Engil) delta and generate the digital maps using geographical ınformation systems (GIS). *Journal of the Insitute of Science and Technology, 7*(3), 73-77.

Çelik, E., & Durmuş, A. (2020). Nonlinear regression applications in modeling over-dispersion of bird populations. *The Journal of Animal & Plant Sciences*, *30*(2), 345-354.

Çepel, N. (2008). *Ekolojik sorunlar ve çözümleri*. Tübitak, Popüler Bilim Kitapları, Ankara. 180.

Danfort, C. G. (1880). A further contribution to the ornithhology of Asia Minor. *Ibis*, *4,* 81-89.

Doygun, H., Berberoğlu, S., & Alphan, H. (2003). Hatay, Burnaz kıyı kumulları alan kullanım değişimlerinin uzaktan algılama yöntemi ile belirlenmesi. *Ekoloji Çevre Dergisi, 12*, 4-9.

Eken, G., Bozdoğan, M., İsfendiyaroğlu, S., Kılıç, D. T., & Lise, Y. (2006). *Türkiye'nin önemli doğa alanları*, (pp.699). Mas Matbaacılık, Ankara.

Elvan, O. D., Arslangündoğdu, Z., & Birben, Ü. (2022). Conserving migratory birds of Turkey: role of the international legal framework. *Environmental Monitoring and Assessment*, *194*, 320. https://doi.org/10.1007/s10661-022-09971-0

Ergene, S. (1945). Türkiye Kuşları. *İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi Monografileri*, *4*, 361.

Erwin, K. L. (2009). Wetlands and global climate change: the role of wetland restoration in a changing world. *Wetlands Ecology and Management*, *17*, 71-84. https://doi.org/10.1007/s11273-008-9119-1

Ferrati, R., Canziani, G. A., & Moreno, D. R. (2005). Estero del Ibera: hydrometeorological and hydrological characterization. *Ecological Modelling, 186*, 3-15. https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2005.01.021

Gómez-Montes, C., & Bayly, N. J. (2010). Habitat use, abundance, and persistence of Neotropical migrant birds in a habitat matrix in northeast Belize. *Journal of Field Ornithology*, *81*(3), 237-251. https://doi.org/10.1111/j.1557-9263.2010.00269.x

Glenn, E. M., & Ripple, W. J. (2004). On using digital maps to assess wildlife habitat. *Wildlife Society Bulletin*, *32*(3), 852-860. https://doi.org/10.2193/0091-7648(2004)032[0852:OUDMTA]2.0.CO;2

Gündoğdu, V., Akgün, G., Elele, M., & Piyancı, O. (2007, October). *Examination for the change in the quality of GIS-based observations in the years 2001-2006, in Gediz River sub basin*. Congress for National Geographic Information Systems, KTÜ, Trabzon, Türkiye.

Heath, M. F., Evans, M. I., Hoccom, D. G., Payne, A. J., & Peet, N. B. (2000). *Important Bird Areas in Europe, priorities for conservation.* 804, Bird Life International, Cambridge.

Holm, E. T., & Clausen, P. (2006). Effects of water level management on autumn staging waterbird and macrophyte diversity in three Danish coastal lagoons. *Biodiversity and Conservation. 15*(14), 4399-4423. https://doi.org/10.1007/s10531-005-4384-2

Hu, S., Niu, Z., Chen, Y., Li, L., & Zhang, H. (2017). Global wetlands: Potential distribution, wetland loss, and status. *Science of the Total Environment, 586*, 319-327. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.02.001

Hulme, P. E. (2005). Adapting to climate change: is there scope for ecological management in the face of a global threat?. *Journal of Applied Ecology*, *42*(5), 784-794.

İnaç, S. (2001, Mart). *Kahramanmaraş Türkoğlu Gavur Gölü sulak alanında yaban hayatı.* I. Ulusal Ormancılık Kongresi Bildiri Kitabı, 536-543, Ankara, Türkiye.

Jansen, R., Little, R. M., & Crowe, T. M. (1999). Implications of grazing and burning of grasslands on the sustainable use of francolins (Francolinus spp.) and on overall bird conservation in the highlands of Mpumalanga province, South Africa. *Biodiversity and Conservation*, *8*, 587-602. https://doi.org/10.1023/A:1008817415103

Karakaş, R. (2017). Ornithological importance of artificial ponds: a case study at Kabaklı Pond, south-eastern Anatolia, Turkey. *Paddy and Water Environment*, *15*, 919-930. https://doi.org/10.1007/s10333-017-0602-2

Kasparek, M., & Bilgin, C. (1996). Kuşlar (Aves). In A. Kence, C. C. Bilgin (Eds.), *Türkiye omurgalılar tür listesi* (pp.25-88), TÜBİTAK, Ankara, Türkiye.

Kirwan, G., Demirci. B., Welch, H., Boyla, K.A., Özen, M., Castell, P., & Marlow, T. (1998). *The birds of Turkey*. Christopher Helm, London,

Kirwan, G. M., Boyla, K., Castell, P., Demirci, B., Özen, M., Welch, H., &Marlow, T. (2008). The birds of Turkey. Christopher Helm, London, UK. 512 pp.

Kirwan, G., Demirci, B., Welch, H., Boyla, K., Özen, M., Castell, P., & Marlow, T. (2010). *The birds of Turkey*. Bloomsbury Publishing, Christopher Helm, London,

Kiziroğlu, İ. (2001). *Ekolojik potpuri*. 391, Tekav Yayınları, Ankara, Türkiye.

Kiziroğlu, İ. (2004). *Genel biyoloji*. 145, Birlik Matbaası, Ankara, Türkiye.

Kiziroğlu, İ. (2009). *Türkiye kuşları cep kitabı*. 564, Ankamat Matbaası, Ankara, Tükiye.

Kiziroğlu, İ., Turan. L., & Erdoğan, A. (2013). *Biodiversity and its disturbing factors in Turkey.* 6rd International Symposium on Ecology and Environmental Problems, 17 Aralık, 56-56.Antalya, Türkiye.

Kiziroğlu, İ. (2015). *Türkiye kuşları cep kitabı*. 577, Sarıyıldız Ofset ve Matbaacılık, Ankara, Türkiye.

Kuchara, V., Charan, R., Mankad, A., & Solanki, H. (2023). Wetland degradation and loss due to the expansion of anthropogenic activities. *International Association of Biologicals and Computational Digest, 2*(2), 41-47. https://doi.org/10.56588/iabcd.v2i2.191

Mironga, J. M. (2004). Geographic Information Systems (GIS) and remote sensing in the management of shallow tropical lakes. *Applied Ecology and Environmental Research, 2(1)*, 83-103.

Newton, I. (2008). *The migration ecology of birds*. 976, Academic Press, Cambridgeshire, UK.

Onmuş, O., & Sıkı, M. (2010). State of the breeding birds in Gediz Delta: Distributions, abundances, and changes in bird populations. *Bird Census News*, *23*(1-2), 59-69.

Onmuş, O., & Sıkı, M. (2011). Shorebirds in the Gediz Delta (İzmir, Turkey): breeding and wintering abundances, distributions, and seasonal occurrences. *Turkish Journal Zoology*, *35*(5), 615-629. https://doi.org/10.3906/zoo-1002-14

Rees, W. E., & Wackernagel, M. (2004). Ecological footprints and appropriated carrying capacity: measuring the natural capital requirements of the human economy. *Sustainability: Sustainability Indic*, *4*, 151-181.

Sun, C., König, H. J., Uthes, S., Chen, C., Li, P., & Hemminger, K. (2020). Protection effect of overwintering water bird habitat and defining the conservation priority area in Poyang Lake wetland, China. *Environmental Research Letters*, *15*(12), 125013. https://doi.org/10.1088/1748-9326/abc6d0

Stralberg, D., Cameron, D. R., Reynolds, M. D., Hickey, C. M., Klausmeyer, K., Busby, S. M., Stenzel, L. E., Shuford, W. D., & Page, G. W. (2010). Identifying habitat conservation priorities and gaps for migratory shorebirds and waterfowl in California. *Biodivers Conservation*, *20*, 19-40. https://doi.org/10.1007/s10531-010-9943-5

Svensson, L., Mullarney, K., & Zatterström, D. (2009). *Collins bird guide*, 77-85, HarperCollins Publishers Ltd. Fulham Palace Road, London.

Tecim, V. (2001). *Coğrafi bilgi sistemleri*. *Temel kavramlar, uygulama alanları*, 362. Renk Form Ofset Matbacılık, Ankara, Türkiye.

Turan, L. (1990). *Türkiye'nin av ve yaban hayvanları/kuşlar*, 274. Orman Genel Müdürlüğü, Eğitim Dairesi Başkanlığı Yayın ve Tanıtma Şube Müdürlüğü Matbaası, Ankara,

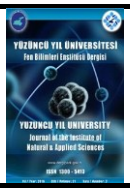
Uysal, İ. (2021). Suvla Tuz Gölü (Çanakkale/Türkiye)'nün ornithofaunası ve su kuşları çeşitlilik göstergeleri'nin aylık değişimi. *Environmental Toxicology and Ecology*, *1*(1), 14-26.

Webb, E., B., Smith, L., M., Vrtiska, M., P., & Lagrange, T. G. (2010). Effects of local and landscape variables on wetland bird habitat use during migration through the rainwater basin. *Journal of Wildlife Management*, *74*(1), 109-119. https://doi.org/10.2193/2008-577

Xu, T., Weng, B., Yan, D., Wang, K., Li, X., Bi, W., Li, M., Cheng, X., & Liu, Y. (2019). Wetlands of international importance: Status, threats, and future protection. *International Journal of Environmental Research and Public Health,* *16*(10), 1818. https://doi.org/10.3390/ijerph16101818

Yalçın, G., Y. Lise, U. Zeydanlı, Ö. E. Can., & S. Kalem. (2002). İstanbul – Terkos Conservation Area Proposal. 32, *World Wide Fund for Nature Türkiye)*, İstanbul, Türkiye.

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed



Research Article

# Bird Diversity of Nemrut Caldera Natural Monument (Bitlis)

**Hümeyra NERGİZ UYAR*, Halil İbrahim GÖKŞEN**

Bitlis Eren University, Faculty of Art and Sciences, Department of Biology, 13000, Bitlis, Türkiye
*Corresponding author e-mail: hnergiz@beu.edu.tr

**Abstract:** This research was carried out between March 2020 and November 2021 to determine bird fauna of Nemrut Caldera Natural Monument located within the borders of Bitlis Province. As a result of field studies conducted in the caldera and its surroundings, a total of 72 bird species belonging to 29 families from 13 ordo were identified in the area. Of these species, 24 (33.3%) were determined as resident, 41 (57%) as summer migrant and 7 (9.7%) as transit migrant. When the threat levels of the bird species observed in the area were examined according to the IUCN (International Union for Conservation of Nature) criteria; 1 species was in the VU "Vulnerable=Sensitive" (*Aythya ferina*) category. When the IUCN Red List Categories of the species in Europe evaluated, 2 species in the area were VU (*Tringa totanus* ve *Corvus frugilegus*) and 4 species were NT (*Fulica atra, Coturnix coturnix, Apus apus, Lanius senator*). According to Bern Convention Red List Categories, all of observed species were categorized as; 43 in Annex II and while 24 in Annex III.

**Keywords:** Avifauna, Biodiversity, Birds, Wetland

## Nemrut Kalderası Tabiat Anıtı'nın (Bitlis) Kuş Çeşitliliği

**Öz:** Bu araştırma, Bitlis ili sınırları içinde bulunan Nemrut Kalderası Tabiat Anıtı'nın kuş faunasını belirlemek amacıyla Mart 2020-Kasım 2021 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Kaldera ve çevresinde yürütülen arazi çalışmaları sonucunda alanda toplam 13 takım ve 29 familyaya ait 72 kuş türü tespit edilmiştir. Bu türlerden 24'ü yerli (%33.3), 41'i yaz ziyaretçisi (%57) ve 7'si transit göçer (%9.7) olarak tespit edilmiştir. Alanda gözlemlenen kuş türlerinin IUCN (Uluslararası Doğa Koruma Birliği) kriterlerine göre tehdit dereceleri incelendiğinde; 1 tür VU "Zarar görebilir=Duyarlı" (*Aythya ferina*) kategorisinde yer almaktadır. Türlerin Avrupa'daki IUCN tehlike kategorileri incelendiğinde ise 2 tür VU (*Tringa totanus* ve *Corvus frugilegus*) ve 4 tür NT "Tehdide açık" (*Fulica atra, Coturnix coturnix, Apus apus, Lanius senator*) kategorisindedir. Bern Sözleşmesine göre ise alandaki 43 kuş türü Ek II listesinde, 24 kuş türü de EK III listesinde yer almaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Avifauna, Biyoçeşitlilik, Kuşlar, Sulak alan

## 1. Introduction

Biodiversity, which forms the basis of the ecosystem, is the reason for the rich and diverse natural life of the world. It is very important for both humans and all other living things in terms of the continuation of human activities and natural balance. Habitat quality is an important indicator for assessing biodiversity. Birds are the key indicators of habitat quality and the most obvious forms of animal life worldwide, from the poles to the tropical forests, from the deserts to the cores of the oceans and from the highest mountains to the heart of the cities (Tabur and Ayvaz, 2010).

Received: 10.03.2025
Accepted: 23.05.2025

**How to cite:** Nergiz Uyar, H., & Gökşen, H. İ (2025). Bird diversity of Nemrut Caldera Natural Monument (Bitlis). *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 438-444. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1654753

The diversity of living species is greater in habitats in transitional locations where different ecosystems meet. Extinct volcanoes in the world constitute vital habitats for living species. These structures, which contain different ecosystems, are important as breeding, feeding, and accommodation areas for living things (Primack, 2010).

The Nemrut Caldera formed as a result of the filling of the craters formed as a result of the eruption of the Nemrut Volcano with water from the surrounding area. Caldera lakes are both an important subject for scientific research and have remarkable features in terms of ecosystem. The Nemrut Caldera is an area that covers both wetland and land ecosystems and is highly rich in plant and animal biodiversity. The harmony of living and non-living beings has not disturbed the nature of the caldera from the last eruption of the Nemrut Volcano until today (Alaeddinoğlu et al., 2011; Özdemir & Tuğ, 2015).

In this study, the characteristics of birds breeding and feeding in the Nemrut Caldera Natural Monument which is among the important areas both in our country and internationally such as the number of individuals, migration status and habitat preferences. Furthermore, the study also included environmental problems that threaten bird diversity in the caldera.

## 2. Material and Method

### 2.1. Geographical features and location of research area

The Nemrut Caldera Natural Monument is located west of the Lake Van basin, bordering the Tatvan, Ahlat and Güroymak districts of Bitlis province. It is located on the highest hill of the Van and Bitlis Plains, 2250 to 2300 m above sea level. It has a surface area of 4589 ha (Eken et al., 2006; Kasaroğlu & Güler, 2021) (Figure 1).




Figure 1. Nemrut Caldera Natural Monument (Google Earth).

There are two crater lakes inside the caldera, the “Cold Lake” and the “Hot Lake” (Lake Ilık), holding permanent water and three other small lakes that dry up during the summer months. The largest lake in the caldera is Nemrut Crater Lake known as Cold Lake located in the west. The average depth of the lake is 100 m and its deepest part is 155 m. The water of the lake, nourished by precipitation and spring waters, is freshwater. The area of Lake Ilık—the second largest lake—is 30 m², and its depth reaches 8 m. The lake, which does not freeze in winter, is filled with freshwater. The water temperature can reach 40 ºC in winter and 60 ºC in summer. The small lake on the road to Ahlat

is the third largest lake in the caldera. Like the other two small lakes in the area, it also dries up during summer months in some years (Özhatay et al., 2005; Eken et al., 2006; Bulum, 2017; Yakupoğlu & Özcan-Selçuk, 2020).

In terms of size, Nemrut Caldera ranks first in Türkiye, fourth in Europe and sixth in the world. Besides being a natural monument, the area is under protection as a First Degree Natural Protected Site, Tourism Zone, Wetland of International Importance and Ramsar Site due to its natural features. Nemrut Caldera was designated as a World Heritage Site in 1987, a Natural Monument in 2003, an Important Plant Area (IPA) in 2005, an Important Nature Area (INA) in 2006 and a Ramsar Site in 2013.

Continental climate prevails in and around Nemrut Caldera, where winters are cold and snowy and summers are hot and dry. Although it features typical continental climate characteristics, the moderating effect of the lake has been felt in the areas close to Lake Van. The annual average temperature recorded for many years is 9ºC, and the average precipitation is 958 mm (Bulum, 2017; Anonymous, 2020).

The Nemrut Caldera hosts different habitat types due to its unique microclimate. There are around 500 plant species identified in the area so far. 8.4% of these are endemic. Silver Birch (*Betula pendula*) communities grow on the slopes on the inner side of the caldera. Eurasian Aspen (*Populus tremula*) and Oak (*Quercus spp*.) dominate the mountain steppes and many plant species, such as Crater Buttercup (*Ranunculus crateri*s), an endemic species for the area, are known to be spread throughout the area (Tatlı, 1982; Avcı, 2005; Eken et al., 2006).

It is also known that three fish species (Iridescent killifish-*Aphanius mento*, barbel fish-*Barbus ercisianus* and Eurasian carp-*Cyprinus carpio*), one of which is endemic to the area, are found in Nemrut Crater Lake. Eurasian Carp constitutes the common fish species in the area (Elp et al., 2016; Bulum, 2017; Adızel et al., 2017).

### 2.2. Method

Field studies were conducted in monthly periods between March 2020 and November 2021. Bird species were generally observed between $6^{\underline{00}}$ -$19^{\underline{00}}$ when they are active. The populations, arrival and departure times of the bird species in the study area, their habitat preferences, migration status, and threats in the area were determined. The birds in the study area were identified using Dobinson's (1976) "Squares (Raster Carding)" method and "Line Transect Method" (Point Counts). The number of individuals was counted by scanning the whole study area through telescopes, binoculars and the naked eyes from the dominant points of the area, taking into account a certain line. In order to determine the breeding grounds and nesting sites of the species, observations were made by walking along a line in the area, taking into account a certain width.

Field observation cards, binoculars (8 x 40), telescope (100 mm), a numerator, camera and lens (400 mm) and identification books (Heinzel et al., 1995; Harrison & Greensmith, 2000; Kiziroğlu, 2008; Svensson et al., 2011) were used in the studies.

## 3. Results and Discussion

As a result of the field studies carried out in the Nemrut Caldera Natural Monument between March 2020 and November 2021, a total of 72 bird species belonging to 13 orders and 29 families were determined. 24 of these species were resident (33.3%), 41 were summer migrants (57%) and 7 were transit migrants (9.7%) (Table 1).

Table 1. Birds of Nemrut CalderaNatural Monument and their red list categories

| Ordo | Family | Species | Status | IUCN | Bern | CITES |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **PODICIPEDIFORMES** | **PODICIPEDIDAE** | *Podiceps nigricollis* | R | LC | Annex II | - |
| | | *Tachybaptus ruficollis* | " | " | " | - |
| **PELECANIFORMES** | **ARDEIDAE** | *Ardea purpurea* | SM | " | " | - |
| | | *Ardea cinerea* | " | " | Annex III | - |
| | | *Egretta garzetta* | " | " | Annex II | - |
| **ANSERIFORMES** | **ANATIDAE** | *Anas platyrhynchos* | R | " | Annex III | - |
| | | *Aythya ferina* | " | VU | " | - |

Table 1. Birds of Nemrut CalderaNatural Monument and their red list categories (continued)

| Ordo | Family | Species | Status | IUCN | Bern | CITES |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **ACCIPITRIFORMES** | **ACCIPITRIDAE** | *Accipiter nisus* | SM | LC | Annex II | Annex II |
| | | *Buteo buteo* | " | " | " | " |
| | | *Buteo rufinus* | " | " | " | " |
| **FALCONIFORMES** | **FALCONIDAE** | *Falco naumanni* | T | " | " | " |
| | | *Falco tinnunculus* | SM | " | " | " |
| | | *Falco subbuteo* | " | " | " | " |
| | | *Falco peregrinus* | T | " | " | " |
| **GRUIFORMES** | **RALLIDAE** | *Fulica atra* | R | " | Annex III | - |
| | **PHASIANIDAE** | *Alectoris chukar* | " | " | " | - |
| | | *Tetraogallus caspius* | " | " | " | Annex I |
| | | *Perdix perdix* | " | " | " | - |
| | | *Coturnix coturnix* | SM | " | " | - |
| **CHARADRIIFORMES** | **RECURVIROSTRIDAE** | *Himantopus himantopus* | " | " | Annex II | - |
| | **SCOLOPACIDAE** | *Tringa totanus* | " | " | Annex III | - |
| | **LARIDAE** | *Larus armenicus* | R | " | " | - |
| | | *Larus ridibundus* | SM | " | " | - |
| **COLUMBIFORMES** | **COLUMBIDAE** | *Columba livia* | R | " | " | - |
| | | *Streptopelia decaocto* | SM | " | " | - |
| **STRIGIFORMES** | **STRIGIDAE** | *Bubo bubo* | R | " | Annex II | Annex II |
| | | *Athene noctua* | " | " | " | " |
| **CAPRIMULGIFORMES** | **APODIDAE** | *Apus apus* | SM | " | Annex III | - |
| | | *Tachymarptis melba* | " | " | Annex II | - |
| **CORACIIFORMES** | **MEROPIDAE** | *Merops apiaster* | " | " | " | - |
| | **CORACIIDAE** | *Coracias garrulus* | " | " | " | - |
| **BUCEROTIFORMES** | **UPUPIDAE** | *Upupa epops* | " | " | " | - |
| **PASSERIFORMES** | **ALAUDIDAE** | *Alauda arvensis* | R | " | Annex III | - |
| | | *Melanocorypha bimaculata* | T | " | Annex II | - |
| | **HIRUNDINIDAE** | *Riparia riparia* | SM | " | " | - |
| | | *Hirundo rustica* | " | " | " | - |
| | | *Delichon urbicum* | " | " | " | - |
| | **MOTACILLIDAE** | *Motacilla flava* | " | " | " | - |
| | | *Motacilla cinerea* | " | " | " | - |
| | | *Motacilla alba* | " | " | " | - |
| | | *Motacilla flava* | " | " | " | - |
| | | *Anthus campestris* | T | " | " | - |
| | **TROGLODYTIDAE** | *Troglodytes troglodytes* | SM | " | " | - |
| | **MUSCICAPIDAE** | *Erithacus rubecula* | " | " | " | - |
| | | *Phoenicurus phoenicurus* | " | " | " | - |
| | | *Phoenicurus ochruros* | T | " | " | - |
| | | *Saxicola torquatus* | SM | " | " | - |
| | | *Saxicola rubetra* | " | " | " | - |
| | | *Oenanthe hispanica* | " | " | " | - |
| | | *Oenanthe isabellina* | " | " | " | - |
| | | *Oenanthe oenanthe* | " | " | " | - |
| | **TURDIDAE** | *Monticola saxatilis* | T | " | " | - |
| | **PARIDAE** | *Parus major* | R | " | " | - |
| | | *Cyanistes caeruleus* | " | " | " | - |
| | **LANIIDAE** | *Lanius collurio* | SM | " | " | - |
| | | *Lanius minor* | " | " | " | - |
| | | *Lanius senator* | T | " | " | - |
| | **CORVIDAE** | *Corvus corone* | R | " | - | - |
| | | *Corvus corax* | " | " | Annex III | - |
| | | *Corvus frugilegus* | " | " | " | - |
| | | *Pica pica* | " | " | - | - |
| | | *Garrulus glandarius* | " | " | - | - |
| | **STURNIDAE** | *Sturnus vulgaris* | " | " | - | |
| | **PASSERIDAE** | *Passer domesticus* | " | " | - | - |
| | | *Passer montanus* | " | " | Annex III | - |
| | **PASSERIDAE** | *Petronia petronia* | R | " | Annex II | - |
| | **FRINGILLIDAE** | *Fringilla coelebs* | SM | " | Annex III | - |
| | | *Carduelis carduelis* | " | " | " | - |
| | **EMBERIZIDAE** | *Emberiza calandra* | " | " | " | - |
| | | *Emberiza melanocephala* | " | " | " | - |
| | | *Emberiza cia* | " | " | " | - |
| | | *Emberiza hortulana* | " | " | " | - |

R: Resident SM: Summer migrant T:Transit migrant

The bird species in the area according to their orders are as follows: Podicipediformes 2, Pelecaniformes 3, Anseriformes 2, Accipitriformes 3, Falconiformes 4, Gruiformes 5, Charadriiformes 4, Columbiformes 2, Strigiformes 2, Caprimulgiformes 2, Coraciiformes 2, Bucerotiformes 1 and Passeriformes 40 species. Passeriformes is the largest order represented in Nemrut Caldera Natural Monument, while Podicipediformes, Anseriformes, Columbiformes, Strigiformes, Caprimulgiformes, Coraciiformes and Bucerotiformes are the orders with the lowest number of species (Figure 2).

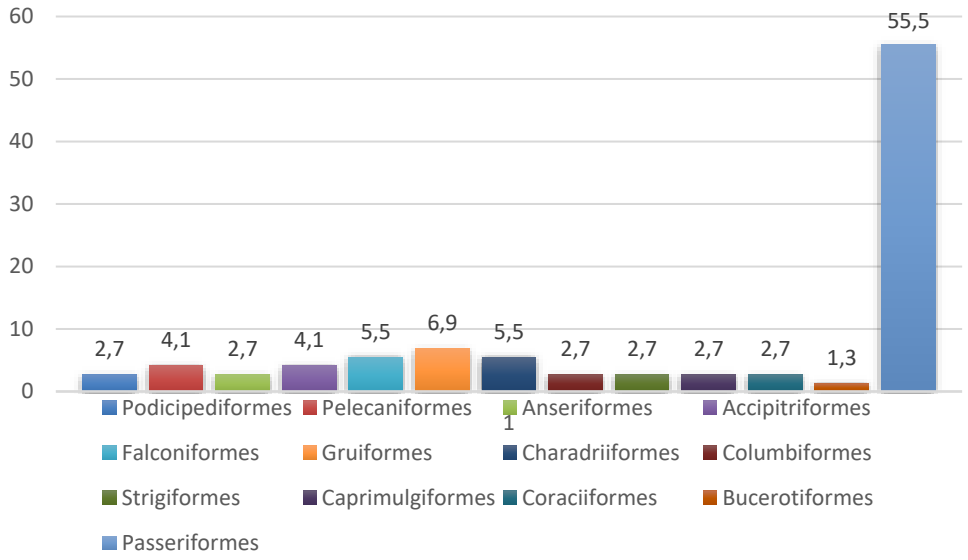



Figure 2. Percentage rates of species in the area according to orders.

When the IUCN endangerment categories of the species identified in the Nemrut Caldera Natural Monument were considered, it was observed that one species was involved in VU "Vulnerable" category (*Aythya ferina*- common pochard). The other 71 species were regarded as LC (Least Concern=Low Risk). Also, when the IUCN endangerment categories of the species in Europe were analyzed, it was observed that two species were involved in VU category (*Tringa totanus*-common redshank and *Corvus frugilegus*-rook), and four species were involved in NT "near threatened" category (*Fulica atra*-Eurasian coot, *Coturnix coturnix*-common quail, *Apus apus*-common swift, and *Lanius senator*-woodchat shrike) (IUCN, 2022). When the birds in the caldera were analyzed according to the Bern Convention, 43 species were found to be listed in Annex II, i.e., among the "Importantly Protected Species". These species were observed to belong to the Falconidae, Hirundinidae, Motacillidae, and Muscicapidae families. 7 of these species were resident, 29 were summer migrant and 7 were transit migrant. 24 of the species in the area are listed in Annex III of the same convention. When analyzed according to the criteria of the CITES, it is seen that one of the species in the area is listed in Annex I and 9 species are listed in Annex II.

## 4. Conclusion

The distribution area and migration status of 72 bird species identified in and around Nemrut Caldera Natural Monument are compatible with the data of Kiziroğlu (2008), Green & Moorhouse (1995), and Kirwan et al. (1998).

In a study conducted by Adızel (1998) on the bird fauna of Van Lake Basin, it was reported that 213 bird species were inhabiting the basin. When the results of the present study are compared with the results of that study, it was observed that the composition of the species in Lake Van Basin was richer. However, the species identified in the present study and their status are compatible with the results of that study.

In a study conducted by Adızel & Durmuş (2009) on the bird fauna of Lake Erçek, they revealed that species such as the Lesser Kestrel (*F. naumanni*), the tawny pipit (*A. campestris*), the

Black Redstart (*P. ochruros*) and the rufous-tailed rock thrush (*M. saxatilis*), the status of which was identified as summer migrant for the region, were transit migrants in the area.

Eurasian wren (*T. troglodytes*) and European robin (*E. rubecula*), the status of which was assigned as winter migrant for the region by Avcı et al. (2017), were observed as summer migrant in the area.

We did not find any evidence that the velvet scoter (*M. fusca*), which Eken et al. (2006) reported to breed in the Nemrut Caldera, fed or bred in the study area.

The Nemrut Caldera Natural Monument holds an important place both nationally and internationally for animal and plant biodiversity when its habitat structure, topographical features and climatic conditions are taken into consideration. The caldera is located at the intersection of ecosystems such as lake, forest and mountain ecosystems. This intersection positively affects bird fauna as well as the diversity of species. Bird species occupy an important place among the diversity of species in Nemrut Caldera. The caldera, which hosts summer migratory and transit migratory bird species as well as resident birds, provides a favorable structure for bird habitats.

Since the caldera is situated in an important geological and biodiversity location, it is frequently visited by people when the climatic conditions are favorable. The intensive recreational use of this area by people has increased environmental pollution. This pollution, generated in the summer months, has negatively affected the diversity of species as well as the bird fauna. Although hunting activities are banned in this area, these activities still take place in a limited area. Controls about illegal hunting in the area should be increased. The caldera has also attracted local and foreign tourists for sightseeing or research purposes. The tours organized in the summer months, especially for excursions, have a negative effect on the biodiversity and bird fauna. It is necessary to inform people about bird species in the area and to place warning signs. If these problems continue and no measures are taken, Nemrut Caldera may be no longer qualified as a 'Natural Monument'.

## References

Adızel, Ö. (1998). *Studies on the ornithofauna of the Van Lake Basin*. (PhD), Yüzüncü Yıl University, Institute of Natural and Applied Science, Van, Türkiye.

Adızel, Ö., & Durmuş, A. (2009). A study on bird species under threat and avifauna of Erçek Lake (Van/Turkey). *Scientific Research and Essay*, *4*(10), 1006-1011.

Adızel, Ö., Yıldız, M. Z., Toyran, K., Akkuş, M., Bulum, E., Azizoğlu, E., Yılmaz, M., & Meydan, A. (2017, October). *Nemrut Caldera Nature Monument (Tatvan/Bitlis) natural and bio-tourism features.* International Conference of Multidisciplinary, Science, Engineering and Technology, Bitlis, Türkiye.

Alaeddinoğlu, F., Can, A. S., & Yılmaz, E. (2011). *Van Gölü Havzası batı kesiminde ekoturizm potansiyel kaynakların derecelendirilmesi ve turist profilinin belirlenmesi*. Elvan Yayınları.

Anonymous. (2020). Bitlis ili 2019 yılı çevre durum raporu. Erişim tarihi: 20.03.2022. https://webdosya.csb.gov.tr/db/ced/icerikler/b-tl-s_-cdr2019-20201102163421.pdf

Avcı, F., Adızel, Ö., & Azizoğlu, E. (2017). A study on ornithofauna of Muş Plain. *ADYÜTAYAM*, *5*(1), 20-32.

Avcı, M. (2005). Çeşitlilik ve endemizm açısından Türkiye'nin bitki örtüsü. *İstanbul Üniversitesi, Edebiyat Fakültesi Coğrafya Dergisi*, *13*, 27- 55.

Bulum, E. (2017). *The herpetofauna of small Nemrut Mountain (Tatvan/Bitlis).* (MSc), Yüzüncü Yıl University, Institute of Natural and Applied Science, Van, Türkiye.

Dobinson, H. M. (1976). *Bird count, a practical guide to bird survey*. Penguin Books Ltd., Hormondsworth.

Eken, G., Bozdoğan, M., İsfendiyaroğlu, S., Kılıç, D. T., & Lise, Y. (2006). *Türkiye'nin önemli doğa alanları*. Mas Matbaacılık.

Elp, M., Atıcı, A. A., Şen, F., & Duyar, H. A. (2016). Van Gölü Havzası balıkları ve yayılım bölgeleri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, *26*(4), 563-568

Green, I., & Moorhouse, N. (1995). *A birdwatchers' guide to Turkey*. Bird Watcher's Guides Prion Ltd.

Harrison, C., & Greensmith, A. (2000). *Birds of the world*. A. Dorling Kindersley Book.

Heinzel, H., Fitter, R., & Parslow, J. (1995). *Türkiye ve Avrupa'nın kuşları*. Doğal Hayatı Koruma Derneği Yayınevi.

IUCN. (2022). The IUCN red list of threatened species. Erişim tarihi: 10.08.2022. http://www.iucnredlist.org

Kasaroğlu, K. & Güler, M. E. (2021). Türkiye'de bulunan ramsar alanlarının mevcut durumlarının ve ekoturizm potansiyellerinin değerlendirilmesi. In Açа, M. & Yolcu, M. A. (Eds.), *Geçmişten geleceğe küçük Asya-Anadolu* (pp. 659-692). Paradigma Akademi Yayınları.

Kirwan, G. M., Martins, R. P., Eken, G. & Davidson, P. (1998). *Checklist of the birds of Turkey*. OSME Sandgrouse Supplement.

Kiziroğlu, İ. (2008). *Türkiye kuşları kırmızı listesi*. Desen Matbaası.

Özdemir, A., & Tuğ, O. Ç. (2015). Jeolojik bir değer: Nemrut Stratovolkanı. *Madencilik Türkiye Dergisi*, *4*, 36-38.

Özhatay, N., Byfield, A., & Atay, S. (2005). *Türkiye'nin 122 önemli bitki alanı.* İstanbul: WWF Turkey.

Primack, R. B. (2010). *Essentials of conservation biology*, 5th ed., Sinauer Assoc.

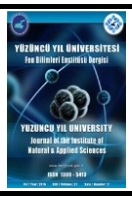
Svensson, L., Mullarney, K., Grant, P. J., & Zetterstrom, D. (2011). *Collins bird guide the most complete guide to the birds of Britain and Europe*. Harper Collins.

Tabur, M. A., & Ayvaz, Y. (2010). *Ecological importance of birds*. Second International Symposium on Sustainable Development Conference, 560-565.

Tatlı, A. (1982). Nemrut Dağı'nın bitki sosyolojisi ve bitki ekolojisi yönünden incelenmesi. *Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi, 1*(1), 537-549.

Yakupoğlu, T., & Özcan-Selçuk, G. (2020). Geopark potential of Nemrut Caldera (Bitlis/TURKEY). *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *25*(1), 1-12.

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed



Research Article

# Bioaccumulation of Metals and Metallothionein Levels in Some Fish Species Living in Murat River

**Hülya YILDIRIM, Necati ÖZOK***

Van Yuzuncu Yil University, Faculty of Science, Department of Biology, 65080, Van, Türkiye
*Corresponding author e-mail: necatiozok@yyu.edu.tr

**Abstract:** The aim of this study was to determine the levels of Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mn, Pb, Ni, Zn and hepatic metallothionein (MT) in muscle, liver, kidney and gills of *Capoeta trutta* and *Capoeta umbla* caught from the Murat River. The length and weight of the fish were measured. The physical and chemical properties of the river water were measured and compared with the tolerable limits of Turkish Standards Institute (TSE). The tissues to be analysed for heavy metals were prepared for the analyses using the wet incineration method in a closed system. The heavy metal content of the samples was measured by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). Differences in heavy metal accumulation of *Capoeta trutta* and *Capoeta umbla* in different tissues and different metal species were determined. The levels of Cr, Mn, Ni and Fe in the muscle tissues of *Capoeta trutta* were higher than the limits recommended for fish by the Turkish Food Codex (TGK), the Food and Agriculture Organization (FAO) and the World Health Organisation (WHO). Muscle Cr, Mn, Ni and Fe levels of Capoeta umbla were higher than the tolerable levels recommended by FAO and WHO. Heavy metals cannot be metabolised in tissues. They tend to accumulate. It has been observed that this accumulation varies in muscle, liver, kidney and gills according to organ structure, metabolic activity and defence mechanisms against toxic substances. MT, an indicator of tissue metal accumulation, was found to differ between *Capoeta trutta* and *Capoeta umbla* liver tissues.

**Keywords:** *Capoeta trutta*, *Capoeta umbla*, Heavy metal, Metallothionein, Murat River

# Murat Nehri'nde Yaşayan Bazı Balık Türlerinde Metallerin Biyoakümülasyonu ve Metallothionein Seviyeleri

**Öz:** Bu çalışmanın amacı, Murat Nehri'nde yaşayan *Capoeta trutta* ve *Capoeta umbla* balıklarının kas, karaciğer, böbrek ve solungaçlarındaki Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Pb, Ni, Zn ve karaciğer metallothionein (MT) seviyelerini belirlemektir. Balıkların boy ve ağırlıkları ölçülmüştür. Nehir suyunun fiziksel ve kimyasal özellikleri ölçülmüş ve Türk Standartları Enstitüsü'nün (TSE) tolere edilebilir limitleri ile karşılaştırılmıştır. Ağır metal analizi yapılacak dokular kapalı sistem yaş yakma metodu kullanılarak analizlere hazır hale getirildi. Örneklerin ağır metal içeriği indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile ölçülmüştür. *Capoeta trutta* ve *Capoeta umbla*'nın farklı dokularında ve farklı metal türlerinde ağır metal birikimindeki farklılıklar belirlenmiştir. *Capoeta trutta*'nın kas dokularındaki Cr, Mn, Ni ve Fe seviyeleri, Türk Gıda Kodeksi (TGK), Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından balıklar için önerilen limitlerden daha yüksek ölçüldü. *Capoeta umbla*'nın kas Cr, Mn, Ni ve Fe seviyeleri FAO ve WHO tarafından önerilen tolere edilebilir seviyelerden daha yükse bulundu. Ağır metaller dokularda metabolize edilemezler. Birikme eğilimindedirler. Bu birikimin kas, karaciğer, böbrek ve solungaçlarda organ yapısı, metabolik aktivite ve toksik maddelere karşı savunma mekanizmalarına göre değiştiği gözlemlenmiştir. Dokulardaki metal birikiminin bir göstergesi olan MT seviyesi *Capoeta trutta* ve *Capoeta umbla* karaciğer dokusunda farklı bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Ağır metal, *Capoeta trutta*, *Capoeta umbla*, Metallothionein, Murat Nehri

Received: 17.02.2025
Accepted: 26.05.2025

**How to cite:** Yıldırım, H., & Özok, N. (2025). Bioaccumulation of metals and metallothionein levels in some fish species living in Murat River. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 445-458. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1641740

## 1. Introduction

The accumulation of heavy metals in the body is a chronic process. Their elimination half-life is decades. Heavy metals have a wide range of toxic effects such as carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity (Qu et al., 2012). Heavy metal pollution is an important environmental problem caused by economically developed or rapidly developing countries on a global scale (Nriagu & Pacyna, 1988; Dong et al., 2001; Wang & Stuanes, 2003). Aquatic organisms are exposed to heavy metals from many domestic, agricultural, and industrial environmental wastes (Järup, 2003; Wong & Lye, 2008). Heavy metals reach water bodies in various ways and accumulate in the body because they cannot be metabolized in the cells of living organisms in sediments and aquatic environments. The metal levels in the water are increased by events such as rivers, the atmosphere, etc. (Egemen, 1999). The fish form the top layer of the aquatic food chain (Sönmez et al., 2016). Heavy metals enter their bodies through water, gills, food, and skin. Heavy metals absorbed by the body cause toxic effects by bioaccumulating in the tissues to which they are transported by the blood (Uslu, 2007). Heavy metals, which have direct or indirect adverse effects on living organisms, should be monitored continuously in aquatic organisms because they are bioindicators in determining water pollution and revealing their effects on human health (Uslu, 2007; İsanç, 2010). Living organisms easily absorb heavy metals through the food chain and can persist in nature for a long time. The increase of heavy metal levels in tissues is known to adversely affect the metabolism of living organisms (Özan, 2016). Although some trace metals are necessary for living metabolism, even very low levels of some metals cause toxic effects (Al-Jobory & Yucel, 2019). The accumulation of heavy metals in living tissue is specific. Their solubility in water is very low. They are commonly found in nature as carbonate, sulfate, silica, and oxide minerals (Mutluay & Demirak, 1996). The excretory system cannot eliminate many heavy metals absorbed by the body. Therefore, most of these metals such as manganese (Mn), chromium (Cr), cobalt (Co), iron (Fe), zinc (Zn), cadmium (Cd), lead (Pb), and nickel (Ni) accumulate in tissues and show toxic effects (Honarmand et al., 2017). The accumulation of heavy metals in different tissues of organisms due to heavy metal exposure, which is one of the risk factors of environmental pollution, is now considered to be the cause of many diseases (Díez et al., 2009).

In this study, the aim was to determine the levels of heavy metals accumulated in muscle, liver, gill and kidney tissues of *Capoeta trutta* and *Capoeta umbla* species (n: 10 each) caught by fishermen in the Murat River in December 2019, as well as the levels of metallothionein (MT) protein in liver tissues.

## 2. Material and Methods

### 2.1. Fish and water samples collection

The fish samples of *Capoeta umbla* (Heckel, 1843) and *Capoeta trutta* (Heckel, 1843) were purchased from local fishermen fishing in the Murat River fishery of Muş province. Fish samples were transported to the laboratory in ice-protected containers. The standard, fork and total lengths of the fish samples (20 fish) brought to the laboratory were measured on a measuring board to an accuracy of ± 1 mm, their weights were measured on a Presica precision balance and muscle, liver, kidney and gill samples were taken from the fish. Water samples were collected from the same area where the fish were caught in 1000 ml glass bottles that had been previously autoclaved.

### 2.2. Specification of the study area

Murat River originates from the Diyadin district of Ağrı, north of Van Lake. It is formed by the confluence of branches from Aladağ and Muratbaşı Mountains (Erol, 1993). It joins the Karasu River to form the Euphrates (Figure 1).

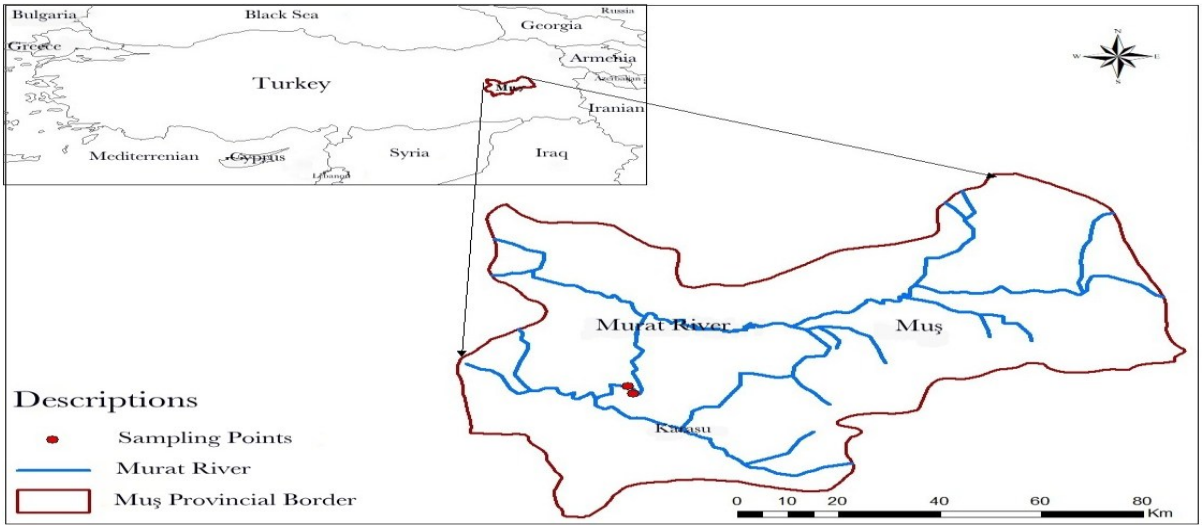



Figure 1. Location of fishing grounds in the Murat River (Muş Province).

### 2.3. Sample preparation

The wet tissues of fish muscle, liver, gill, and kidney were weighed on a precision balance (1 g) and transferred to glass tubes. Three milliliters of 65% $HNO_3$ and 36.5% HCl solutions, in a ratio of 1:1, were added to these tissues and kept at room temperature for one hour. The volume of the mixture was then increased to 5 ml with 65% $HNO_3$ and the mixture was kept in an oven at 95°C for 2 hours. Remove the tubes from the oven and add 2 ml of distilled water at room temperature. Then 3 ml of 30% $H_2O_2$ was added and the mixtures were kept in an oven at 95°C for 2 hours. The tubes were brought to room temperature, diluted again with 2 ml of pure water, filtered through watmann No. 41 filter paper, and the filtrate centrifuged at 2000-3000 rpm for 10 minutes in plastic centrifuge tubes. After centrifugation, the liquid portion remaining at the top was transferred to plastic tubes and the final volume of TritonX-100 mixture prepared at the rate of 1 % was added to 10 ml. The mixtures in 10 ml plastic tubes were made ready for ICP-OES analysis (Demirezen & Aksoy, 2005).

### 2.4. Preparation of tissue metallothionein

The liver tissue samples were weighed 0.6 g on a precision balance at room temperature (n:10). Tissues were homogenized in an ultrasonic homogenizer by adding 6 ml of cold phosphate buffer (PBS, pH 7.4). The mixture was then transferred to plastic tubes and centrifuged at 9500 rpm for 30 minutes at 4°C. The supernatant of the tissue mixture was transferred to 1 ml Eppendorf tubes. The analysis of MT protein in the liver was performed according to the test protocol of the MT ELISA kit (fish) (Bioassay Technology Laboratory, China Cat. No. E0005Fi).

### 2.5. Statistical analysis

Tissue heavy metal concentrations were expressed as mean ± standard deviation (X ± SEM). Fish tissue heavy metal levels were compared according to TGK, WHO, and FAO limits.

## 3. Results

### 3.1. Length and weight data of *Capoeta trutta* and *Capoeta umbla* in Murat River

The length and weight values of the study material fish in the Murat River basin of Muş region are given in Table 1.

Table 1. The mean length (cm) and weight (g) of the fish used in the study (n:10)

| | *Capoeta trutta* X±SEM | *Capoeta umbla* X±SEM |
|---|---|---|
| Length (cm) | 31.00±0.577 | 30.40±0.521 |
| Weight (g) | 377.00±16.869 | 355.00±20.303 |

X ± SEM Arithmetic mean ± standard error

### 3.2. Physical and chemical characteristics of Murat River water

The water colour was measured as cloudy, pH 8.32, electrical conductivity 483 siemens/cm, ammonium nitrogen 0.05 mg/L, nitrite 0.16 mg/L, nitrate 1 mg/L, dissolved oxygen 13.17 mg/L, chemical oxygen demand 32.16 ml, temperature 13.17°C, faecal coliform count 4.0*10^0 cfu/100ml according to Table 2 [YSI Pro Plus multimeter (pH, temperature, electrical conductivity, dissolved oxygen), HACH 2100 Q (turbidity), HACH LANGE DR 5000 spectrophotometer (nitrite, nitrate, ammonium), Sartorius membrane filter paper (fecal coliform bacteria count)].

Table 2. Murat River water physical and chemical properties

| | |
|---|---|
| pH | 8.32 |
| Color | Cloudy |
| Electrical conductivity | 483 siemens/cm |
| Suspended solids | 49 mg/L |
| Ammonium nitrogen | 0.05 mg/L |
| Nitrite | 0.16 mg/L |
| Nitrate | 1 mg/L |
| Chemical oxygen demand | 32.16 mL |
| Fecal coliform bacteria count | 4.0*10^0 cfu/100 mL |
| Dissolved oxygen | 13.17 mg/L |
| Temperature | 12.8 °C |

### 3.3. National and international limit values for some metals in fish muscle tissue

Table 3 presents the accepted heavy metal levels in fish muscle tissue (FAO, 1983; WHO, 1989; TGK, 2011).

Table 3. Limit values accepted by national-international standards for some metals in fish muscle tissue (mg $kg^{-}$ ww)

| **Heavy metals (mg/$kg^{-}$ ww)** | **TGK** | **FAO** | **WHO** |
|---|---|---|---|
| Cd | 0.05 | 0.05 | 0.5 |
| Co | 1.0 | - | - |
| Cr | 0.5 | 1.0 | 0.05 |
| Mn | 1.0 | - | 0.4 |
| Ni | 0.5 | - | 0.07 |
| Pb | 0.30 | 0.5 | 0.5 |
| Zn | 30 | 30 | 40 |
| Fe | 0.7 | - | 0.30 |

### 3.4. Heavy metals contents in Murat River waters

The heavy metal content of the river water collected from the fishing locations of the study material fish from the Murat River (Muş) is presented in Table 4.

Table 4. Heavy metals contents in the water of the Murat River (ICP-OES)

| Heavy metals | X ± SEM (µg /L) |
|---|---|
| Cd | 6 ± 0.001 |
| Co | 52 ± 0.024 |
| Mn | 23 ± 0.005 |
| Ni | 26 ± 0.009 |
| Pb | 18 ± 0.008 |
| Zn | 12 ± 0.001 |
| Fe | 18 ± 0.012 |

X ± SEM Arithmetic mean ± standard error

### 3.5. Tolerable concentrations of heavy metals in inland waters and seas

According to the TSE, acceptable concentrations of heavy metals in inland waters and seas are given in Table 5.

Table 5. Acceptable concentrations of heavy metals in inland waters and seas (TSE, 2005)

| Heavy metals | Waters and seas tolerable level (µg/L) |
|---|---|
| Cd | 0.01 |
| Co | 1.0 |
| Cr | 0.1 |
| Mn | 1.0 |
| Ni | 0.3 |
| Pb | 0.1 |
| Zn | 0.003 |
| Fe | 0.7 |

### 3.6. The heavy metal concentrations in the muscle, gill, kidney, and liver tissues of *Capoeta umbla* and *Capoeta trutta*

Table 6. shows that Cd was highest in the kidney tissue of *Capoeta umbla*. This was followed by liver, gill, and muscle tissues (kidney > liver > gill > muscle). Co was highest in kidney tissues, followed by muscle, liver, and gill tissues (kidney > muscle > liver > gill). Cr was highest in muscle tissue, followed by kidney, liver, and gill tissues (muscle > kidney > liver > gill). Mn was highest in gill tissue. This was followed by kidney, liver, and muscle tissues (gill > kidney > liver > muscle). Ni was mainly measured in muscle tissues, followed by kidney, gill, and liver tissues (muscle > kidney > gill > liver). The measurement of Pb was mainly in the liver. This was followed by kidney, muscle, and gill tissues (liver > kidney > muscle > gill > liver). Zn was highest in gill followed by kidney, liver, and muscle tissues (gill > kidney > liver > muscle). Fe was measured mainly in kidney tissue. This was followed by liver, muscle, and gill tissues (kidney > liver > muscle > gill). The heavy metal concentrations of Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn, and Fe in the muscle, gill, kidney, and liver tissues of *Capoeta umbla* are listed in Table 6.

According to Table 7, the Cd concentration was measured at a high level in the kidney tissue of *Capoeta trutta.* This was followed by liver, muscle, and gill tissues (kidney > liver > gill > muscle). Co was highest in kidney tissues, followed by muscle, gill, and liver tissues (kidney > muscle > gill > liver). Cr was highest in kidney tissues, followed by muscle, liver, and gill tissues (kidney > muscle > liver > gill). Mn was highest in gill tissue, followed by kidney, liver, and muscle (gill > kidney > liver > muscle). Ni was measured mainly in renal tissue, followed by liver, muscle, and gill tissue (renal>liver>muscle>gill). Pb was most abundant in muscle tissues, followed by gill, kidney, and liver tissues (muscle > gill > kidney >

liver). Zn was mainly measured in kidney tissues, followed by gill, liver, and muscle tissues (kidney > gill > liver > muscle > gill > liver > muscle). Fe was mainly detected in renal tissue, followed by liver, gill, and muscle tissue (renal>liver>gill>muscle). The heavy metal levels measured for Cd, Co, Cr, Mn Ni, Pb, Zn, and Fe in muscle, gill, kidney, and liver tissues of *Capoeta trutta* species are presented in Table 7.

Table 6. Heavy metal concentrations of Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn and Fe in muscle, gill, kidney and liver tissues of *Capoeta umbla*

| **Concentration of heavy metals in *Capoeta umbla* (mg/kg$^{-}$ w.w.)** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Heavy metals** | **Muscle** | **Gill** | **Kidney** | **Liver** |
| Cd | 0.011 ± 0.001 | 0.010 ± 0.001 | 0.662 ± 0.074 | 0.024 ± 0.003 |
| Co | 0.049 ± 0.009 | 0.090 ± 0.008 | 0.411 ± 0.017 | 0.037 ± 0.005 |
| Cr | 0.669 ± 0.040 | 0.487 ± 0.063 | 0.676 ± 0.088 | 0.465 ± 0.039 |
| Mn | 3.944 ± 0.302 | 10.887 ± 0.662 | 4.452 ± 0.410 | 3.156 ± 0.392 |
| Ni | 1.347 ± 0.060 | 0.894 ± 0.031 | 1.043 ± 0.061 | 0.847 ± 0.039 |
| Pb | 0.300 ± 0.051 | 0.739 ± 0.081 | 0.249 ± 0.035 | 0.581 ± 0.011 |
| Zn | 7.789 ± 0.352 | 29.545 ± 1.122 | 25.156 ± 1.749 | 16.215 ± 0.828 |
| Fe | 2.447 ± 0.756 | 2.211 ± 0.073 | 7.093 ± 0.339 | 3.148 ± 0.137 |

X ± SEM Arithmetic mean ± standard error, (n:10).

Table 7. Heavy metal concentrations of Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn and Fe in muscle, gill, kidney, and liver tissues of *Capoeta trutta*

| **The concentration of heavy metal in *Capoeta trutta* (mg/kg$^{-}$ ww)** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Heavy metals** | **Muscle** | **Gill** | **Kidney** | **Liver** |
| Cd | 0.012 ± 0.004 | 0.019 ± 0.003 | 1.056 ± 0.136 | 0.077 ± 0.009 |
| Co | 0.069 ± 0.005 | 0.091 ± 0.007 | 0.165 ± 0.011 | 0.065 ± 0.010 |
| Cr | 0.655 ± 0.043 | 0.616 ± 0.058 | 1.424 ± 0.041 | 0.536 ± 0.043 |
| Mn | 4.549 ± 0.583 | 12.987 ± 0.628 | 11.205 ± 0.308 | 3.645 ± 0.356 |
| Ni | 1.046 ± 0.044 | 1.081 ± 0.057 | 2.220 ± 0.621 | 1.402 ± 0.026 |
| Pb | 0.142 ± 0.043 | 1.007 ± 0.231 | 0.402 ± 0.014 | 0.501 ± 0.023 |
| Zn | 8.257 ± 0.498 | 16.303 ± 0.862 | 23.641 ± 1.964 | 14.894 ± 0.765 |
| Fe | 2.406 ± 0.192 | 2.672 ± 0.049 | 9.529 ± 0.434 | 3.302 ± 0.196 |

X ± SEM Arithmetic mean ± standard error, (n:10).

### 3.7. The levels of metallothionein in liver tissues of *Capoeta trutta* and *Capoeta umbla*

In Table 8, the values of the MT measurements in the liver tissues of the species *Capoeta trutta* and *Capoeta umbla* are presented.

Table 8. Levels of metallothionein in liver tissues of *Capoeta trutta* and *Capoeta umbla*

| **Metallothionein levels in *Capoeta trutta* and *Capoeta umbla* liver tissue (µg/ml)** | |
|---|---|
| **Species** | **X ± SEM (Mean ± standard error)** |
| *Capoeta trutta* | 0.373 ± 0.006 |
| *Capoeta umbla* | 0.339 ± 0.019 |

X ± SEM Arithmetic mean ± standard error, (n:10).

## 4. Discussion

Water is an essential molecule for living organisms. It forms the environment in which biochemical reactions take place. Freshwater resources on Earth are very important for the health of life, agricultural activities, and the continuity of aquatic ecosystems (Noori et al., 2019). The rivers around which the densely populated areas are located are highly polluted by the residues of man-made domestic waste and harmful chemicals of industrial and agricultural origin. The various industrial accidents, especially in the regions where minerals such as gold, silver, Pb, Zn, Cu, Cd, and Mn are mined, have become one of the factors that seriously increase pollution in water resources (Atici et al., 2010; Cordeli et al., 2023). The Murat River, which has a length of 722 km, is home to various fish species (Gül et al., 2017). The species of *Capoeta umbla* and *Capoeta trutta* that are caught in this river are an important source of protein for the people who live in the region. The presence of residential areas along the course of the river is one of the main causes of human-induced water pollution (Özgür & Çalta, 2003). Heavy metals mixed into the water pose a risk to other aquatic organisms, especially fish. Fish take up heavy metals through the skin, gill respiration, and food (Heath, 2018). The accumulation of heavy metals in tissues leads to toxic effects (Canli & Atli, 2003; Akbulut & Tuncer, 2011; Lawson, 2011). The accumulation of heavy metals can vary from tissue to tissue and from organism to organism (Anan et al., 2005). They cannot be metabolized. The levels of heavy metals in fish consumed as food can cause serious health problems even if they are not in toxic concentrations (Tanır, 2021). The average length and weight of the fish used in the study are given in Table 1, the physical and chemical parameters of the Murat River water are given in Table 2, and the heavy metal concentrations are given in Table 5. Heavy metals cadmium (Cd), cobalt (Co), chromium (Cr), manganese (Mn), nickel (Ni), lead (Pb), zinc (Zn), and iron (Fe) in muscle, gill, kidney, and liver tissues of *Capoeta umbla* and *Capoeta trutta* belonging to the family Cyprinidae are given in Table 6 and Table 7. The MT levels in fish liver tissues are given in Table 8. The physical and chemical characteristics of the water of the Murat River were measured in December; water temperature was 12.8 °C, dissolved oxygen content 13.17 mg/L, and pH value 8.32 (Table 2). The pH value of Murat River water was found to be compatible with the acceptable pH values of TSE (6.5-9.2), WHO (6.5-8.8), Environmental Protection Agency (EPA 6.5-8.5), European Commission (EC 6.5-9.5) in freshwater ecosystems (Gümüş & Akköz, 2020). Temperature, pH, and dissolved oxygen are vital factors for aquatic ecosystems. Any change in these factors can negatively affect the life of organisms in aquatic ecosystems and disturb the balance of ecosystems (Güneş et al., 2019). The electrical conductivity of the Murat River water was measured to be 480 µS/cm. This value was found to be within the range of 150-500 µS/cm given in the water pollution and control protocol for aquaculture (Uslu & Türkman, 1987). Crop residues, agricultural fertilisers, domestic and industrial waste account for much suspended sediment in water (Mert et al., 2008). Suspended solids in Murat River were measured to be 49 mg/L. The level of suspended solids was found to be much higher than the 5 mg/L level accepted by TSE, and WHO (WHO, 1993; TSE, 2005). The sources of ammonia, nitrite and nitrate in the waters are from fertilisers used for agricultural purposes, mixing and decomposition of organic materials in water, domestic waste, industrial waste, etc. (Gümüş & Akköz, 2020). Ammonium nitrogen ($NH_4$) 0.05 mg/L, nitrite nitrogen ($NO_2$) 0.05 mg/L, nitrate nitrogen ($NO_3$) 1 mg/L were measured in Murat River. These values are lower than the criteria set by the TSE, the WHO and the EC (WHO, 1993; EC, 1998; TSE, 2005). In this study, Cd 6 µg/L, Co 52 µg/L, Ni 26 µg/L, Pb 18 µg/L were measured in the waters of Murat River. These values were found to be very high compared to I. quality waters (Cd 3 µg/L, Co 10 µg/L, Ni 20 µg/L, Pb 10 µg/L). The levels of Cd and Co were also higher than those of quality II waters (Cd 5 µg/L, Co 20 µg/L). The values of Mn 23 µg/L, Zn 12 µg/L and Fe 18 µg/L in Murat River water were higher than the values of surface water quality assessment (for Mn I. 100 µg/L, II. 500 µg/L, III. 3000 µg/L, IV. > 3000 µg/L, for Zn. I. 200 µg/L, II. 500 µg/L, III. 2000 µg/L, IV. >2000 µg/L, for Fe I. 300 µg/L, II. 1000 µg/L, III. 5000 µg/L, IV. > 5000 µg/L) (Varol & Tokatlı, 2023).

The concentrations of Cd in muscle, liver, gill, and kidney tissues of *Capoeta umbla* were observed in the order kidney > liver > muscle > gill (Table 6). These values showed that the Cd levels measured in the muscle tissue of *Capoeta umbla* were below the WHO, FAO, and TGK limits (FAO, 1983; FAO/WHO, 1989; TGK, 2011). In another study measuring heavy metal levels in the muscle tissue of fish living in water resources close to organized industrial zones, Cd accumulation was found to exceed WHO, FAO, and TGK limits (FAO, 1983; FAO/WHO, 1989; TGK, 2011). The

bioaccumulation of Cd in *Capoeta trutta* was measured in the following order: kidney > liver > gill > muscle (Table 7). Cd levels measured in edible muscle tissues of *Capoeta trutta* were found to be low compared to WHO, FAO, and TGK (FAO, 1983; FAO/WHO, 1989; TGK, 2011). The difference in tissue accumulation of Cd levels (kidney > liver > gill > muscle) has been reported to be due to the long-term effect of heavy metals at low concentrations in metabolically active tissues (Hogstrand & Haux, 1990). Cd concentrations in the muscle, liver, and gills of *Capoeta trutta* caught from Erzincan Karasu River were reported to be in the order liver > gill > muscle (Tanır, 2021). The inhibitory effects of some metal ions on gill and liver enzymes in the liver and gill of *Capoeta trutta* caught from Murat River were determined in an in vitro cell culture study (Kırıcı et al., 2013). It has been reported that industrial, agricultural, and other anthropogenic wastes are discharged into these sources in these regions (Dindaş & Emre, 2020). The accumulation of metals in the kidneys, liver, and gills of fish exposed to low concentrations of Cd has been detected in several fish species (Karaytug et al., 2007; Yeşilbudak & Erdem, 2014; Karayakar et al., 2022). They cannot be metabolized in the cell, so in metabolically active tissues such as the kidney, liver, gills, and spleen, they bind to proteins such as metallothioneins. The accumulation of this heavy metal in fish, even at low levels, is detrimental to their development. It has been reported that accumulation of the heavy metal Cd in the body causes damage to the nervous system, liver, kidney, and brain tissues of fish, blockage of capillaries, melting of gill lamellae, and reproductive problems (George, 1991).

The cobalt concentration in *Capoeta umbla* tissues was measured in the following order; kidney > gill > muscle > liver. In *Capoeta trutta*, the tissue concentration was measured in the order kidney > gill > muscle > liver (Table 6 and Table 7). In both fish species, Co levels in muscle tissues were measured below the Co limit (1.0 mg/kg) of the TGK, although the tissue order was parallel (TGK, 2011). While there was no significant difference in muscle Co levels in some fish in the Euphrates River, higher levels were detected in carp caught in the area where wastewater from a leather factory was discharged (Erdoğrul & Erbilir, 2007). In our study, the parallels in tissue levels of Co heavy metal in both fish species may be related to exposure time, primary exposure status, histological structure, and metabolic functions of the tissues.

The tissue Cr concentrations measured in *Capoeta umbla* and *Capoeta trutta* were parallel in both fishes and were classified as kidney > muscle > gill > liver (Table 6 and Table 7). It was observed that the Cr concentration in the muscle tissue of *Capoeta trutta* exceeded the limits of WHO and FAO and that the Cr concentration in *Capoeta umbla* exceeded the acceptable limits of TGK and WHO (FAO, 1983; FAO/WHO, 1989; TGK, 2011). It has been reported that heavy metals (Cd, Cr, Pb, Cu, and As) in muscle tissues of freshwater fishes living in the Tigris River within the borders of Baghdad were above the FAO and WHO limits that would pose a risk to human health (Kacar et al., 2017). In the present study, high Cr metal accumulation in *Capoeta umbla* and *Capoeta trutta* muscle tissues may pose a risk to human health depending on the consumption levels of these fish. The parallelism of Cr levels in the tissues of both fish species may be related to the fact that both species originate from the same water body and share the same habitat and exposure processes. In a similar study, it was reported that the order of heavy metal levels in *Capoeta tinca* and *Squalius pursakensis* tissues in the gill, liver, and muscle of both fish species originated from the same water body and habitat (Varol et. al., 2020). In a study conducted at Atatürk Dam, it was reported that the heavy metal levels of Fe, Pb, Cu, Cr, Zn, and Cd in gill, liver, and muscle tissues of some fish species in stations with different pollution levels in the dam were higher than those in fish tissues from areas with higher pollution levels (Fırat et al., 2018). Another study reported that Cr causes ulceration even at low doses, and long-term exposure at high doses causes kidney and liver damage, damage to the nervous and circulatory systems, and carcinogenic effects (Kacar et al., 2017).

The order of Mn bioaccumulation in the tissues of *Capoeta umbla* and *Capoeta trutta* is consistent for both fish species, with the levels found in the following order: gill > kidney > muscle > liver (Tables 6 and 7). The Mn concentrations measured in the analysed tissues of both fish species were above the tolerable limits set by the TGK and WHO (WHO, 1989; TGK, 2011). In a study on seasonal heavy metal levels (including Cr, Cd, Ni, Co, Cu, Mn, Zn) in the muscle tissue of *Capoeta umbla* from the Murat River in Bingöl, Mn was found to be highest in March (Kırıcı et al., 2013). Another study reported elevated metal levels in muscle, liver and gill tissues of *Capoeta umbla* from the Karasu River, indicating that these levels exceeded the nationally and internationally accepted limits (Sökmen et al., 2019). In our study, the Mn levels detected in the tissues of both fish species may be influenced by the

physicochemical properties of their habitat. Manganese plays a crucial role in human physiology, serving as a co-factor in the structure of several enzymes. Deficiencies in Mn can lead to skeletal and reproductive abnormalities, as well as diseases affecting the nervous and respiratory systems, such as Parkinson's disease, schizophrenia, and bronchitis. However, while Mn toxicity is rare in humans, high concentrations can pose health risks (Cucu et al., 2019).

The tissues of *Capoeta umbla* demonstrate a pattern of Ni accumulation as follows: muscle > kidney > gill > liver. In contrast, *Capoeta trutta* exhibits a different accumulation order: kidney > liver > gill > muscle (Tables 6 and 7). In this study, the Ni levels found in muscle tissue were higher than the tolerable limits established by the WHO and the TGK (WHO, 1989; TGK, 2011). The bioaccumulation of heavy metals can vary between fish species and their respective tissues, depending on the habitats in which they reside. For instance, a previous study reported tissue Ni concentrations in *Capoeta umbla* in the order of gills > muscle > liver (Sökmen et al., 2018). The results suggest that there may be differences in the sequence of nickel (Ni) accumulation compared to the current study, possibly influenced by metabolic activities within the tissues. Additionally, environmental heavy metal contamination levels, along with different ecological needs, metabolic rates, and feeding habits, can lead to varied accumulation across tissues (Allen-Gil & Martynov, 1995; Shovon & Majumdar, 2017). Another study found that heavy metal accumulation was highest in the liver, followed by gills, kidney, and muscle tissues, with muscle tissue showing the lowest level of metal binding (Mol et al., 2010; Sökmen et al., 2018). In this study, it is significant for food safety that the nickel content in muscle tissue from both fish species exceeded the acceptable limits set by the WHO and TGK (WHO, 1989; TGK, 2011).

Heavy metal accumulation of lead (Pb) in *Capoeta umbla* was found to follow the order: gill > liver > muscle > kidney (Table 6). In contrast, lead accumulation in Capoeta trutta was observed in the order: gill > liver > kidney > muscle (Table 7). The accumulation of heavy metals in these tissues is influenced by metabolic activity and the level of exposure. Research has shown that prolonged and high exposure to lead can cause damage to various systems in the body and have carcinogenic effects (Fujita et al., 2002). In a study that measured heavy metal levels in different tissues of *Capoeta trutta* and *Capoeta umbla* in the Karasu River (Erzincan), lead accumulation was reported in the order of gill > liver > muscle (Tanır, 2021). Additionally, heavy metals were found to cause cytotoxic effects and bioaccumulation in certain tissues of *Tilapia zillii*, which inhabit waters with varying levels of pollution. This exposure led to various chromosomal aberrations, adhesions in gill cells, and nuclear abnormalities in erythrocytes (Abass, 2024). In our study, the Pb levels in the muscle of *Capoeta trutta* were found to be similar to those in *Capoeta umbla*, but slightly lower when compared to the acceptable levels established by TGK (TGK, 2011).

In *Capoeta umbla*, zinc (Zn) tissue accumulation was observed in the following order: kidney > liver > gill > muscle (Table 6). *For Capoeta trutta*, the order was kidney > gill > liver > muscle (Table 7). In this study, muscle Zn levels in both fish species were found to be below the limits set by the TGK (TGK, 2011). A study analyzing metal accumulation in different tissues of *Capoeta trutta* and *Capoeta umbla* reported that zinc accumulation occurred in the order of gill > liver > muscle (Tanır, 2021). These results align with our findings. Notably, the highest Zn accumulation was found in the liver, while the lowest was in the muscle. Heavy metal analyses of *Clarias gariepinus, Channa punctatus*, and *Labeo rohita* also indicated that the highest Zn accumulation occurs in the liver, followed by the kidney, gill, and muscle (Coetzee et al., 2002; Murugan et al., 2008; Javed & Usmani, 2011 and 2013). In this study, the pattern of Zn accumulation in the metabolically active tissues liver, kidney, and gill was consistent with other studies that assessed heavy metal levels.

In this study, iron (Fe) levels were measured in different tissues of the fish species *Capoeta umbla* and *Capoeta trutta.* The findings indicated that Fe accumulation in *Capoeta umbla* followed the order of kidney > liver > muscle > gill, while in *Capoeta trutta*, the order was kidney > liver > gill > muscle (Table 6 and Table 7). Notably, the Fe levels in the muscle tissue of both species exceeded the limits set by the WHO and the TGK (WHO, 1989; TGK, 2011). A separate study measuring heavy metal levels in the muscle tissue of *Capoeta trutta* from Karakaya Dam Lake reported that the concentrations of Fe and zinc (Zn) were higher in fish muscle compared to the surrounding water. Additionally, the study found that heavy metal levels varied based on the fish's weight, length, and sex (Eroğlu & Düşükcan, 2016). In our research, Fe bioaccumulation was highest in the liver and lowest in muscle for *Capoeta trutta*, whereas for *Capoeta umbla*, it was again higher in the liver but lower in the gills. Previous studies investigating heavy metal levels in various fish species, such as *Clarias gariepinus,*

*Tinca tinca,* and *Labeo rohita,* have similarly shown that Fe concentrations were higher in liver tissue and lower in muscle tissue (Tekin-Özan & Kir, 2005; Osman & Kloas, 2010; Javed & Usmani, 2011). The high concentrations of Fe measured in the liver tissue of both *Capoeta trutta* and *Capoeta umbla* may be attributed to the presence of iron-containing enzymes and the structural and functional characteristics of the liver.

The content of metallothionein was measured to be 0.373±0.006 µg/ml in the liver tissue of *Capoeta trutta,* while it was 0.339±0.019 µg/ml in the liver of *Capoeta umbla* (Table 8). Metallothionein (MT) is commonly used as an early warning indicator in the biomonitoring of metal exposure in aquatic organisms. However, significant variations in MT concentrations have been reported across different studies (Mijošek et al., 2019). The levels of MT can vary based on the type of cell exposed, the properties of the metal, and the concentration of the metal involved in detoxification processes (Kägi, 1991; Vallee, 1995). The determination of MT protein levels in the liver is linked to the metabolic activity of this organ (Van et al., 2003). Metals such as copper, manganese, iron, and zinc, which are integral to many metalloproteins, play crucial roles in various processes within the body's defense system, as they act as cofactors in enzymes (Çiftçi et al., 2021). In living organisms, cells produce metallothionein proteins to protect themselves from heavy metal exposure by binding to these metals and facilitating their removal from the body (Bayhan et al., 2016). In a study measuring liver metallothionein levels in sea bass and grey mullet, MT levels were found to be 109.44 mg/kg in sea bass liver and 115.62 mg/kg in grey mullet liver. However, these values were reported to be below acceptable limits (Küçük, 2018). In this study, the MT levels measured in the liver tissues of *Capoeta trutta* and *Capoeta umbla* were lower in comparison to similar studies.

## 5. Conclusion

It was observed that the accumulation of heavy metals (Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn, Fe) in muscle, gill, kidney, liver and muscle tissues of *Capoeta umbla* and *Capoeta trutta*, which belong to the family Cyprinidae and are consumed by the public and have economic value within the borders of Muş region, varied from tissue to tissue and according to the type of heavy metal. The levels of Cr, Mn, Ni, and Fe in the muscle tissues of *Capoeta umbla* and *Capoeta trutta* were found to be above the TGK, FAO, and WHO limits. In this study, heavy metal concentrations were found in the order liver-kidney-gill. The liver, kidney, and gill are metabolically active tissues. In these tissues, MT proteins reduce the destructive effects of heavy metals by binding to metals through their detoxifying functions. MT levels were measured to be higher in *Capoeta trutta* liver tissue compared to *Capoeta umbla* liver MT levels. In this study, it was observed that heavy metal accumulation in fish species varies from tissue to tissue and according to the type of metal. Although they belong to the same family and share the same habitat, the heavy metal levels in the tissues of the two fish species measured in this study were different. This may be due to differences in feeding habits or growth and developmental characteristics of the fish.

## Author contributions

All authors contributed to the conception and design of the study. The first draft of the manuscript was written by Necati Özok, and all of Hülya Yıldırım commented on earlier versions of the manuscript. All authors read and approved the final version of the manuscript. Fish and water sample collection, sample preparation for ICP-OES, tissue metallothionein preparation and analysis were performed by Hülya Yıldırım.

## Disclosure statement

No potential conflicts of interest were declared by the author(s).

## Ethical Statement:

Van Yüzüncü Yıl University Animal Experiments Local Ethics Committee's decision dated 28.11.2019 and numbered 2019/11

**Financing**

This study was supported by Van Yüzüncü Yıl University Scientific Research Projects Coordination Office supported by FYL-2020-9286 numbered project.

**References**

Abass, N. Y. (2024). The influence of heavy metals on cytotoxicity in *Tilapia zillii*. *Aquaculture International*, *32*, 9079-9098. https://doi.org/10.1007/s10499-024-01604-2

Akbulut, N. E., & Tuncer, A. M. (2011). Accumulation of heavy metals with water quality parameters in Kızılırmak River Basin (Delice River) in Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, *173*(1–4), 387–395. https://doi.org/10.1007/s10661-010-1394-7

Al-Jobory, A. A. S., & Yucel, 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.

Allen-Gil, S. M., & Martynov, V. G. (1995). Heavy metal burdens in nine species of freshwater and anadromous fish from the Pechora River, northern Russia. *Science of the Total Environment*, *160–161(C),* 653–659. https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)93634-T

Anan, Y., Kunito, T., Tanabe, S., Mitrofanov, I., & Aubrey, D. G. (2005). Trace element accumulation in fishes collected from coastal waters of the Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin*, *51*(8-12), 882-888. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.06.038

Atici, T., Obali, O., Altindag, A., Ahiska, S., & Aydin, D. (2010). The accumulation of heavy metals (Cd, Pb, Hg, Cr) and their state in phytoplanktonic algae and zooplanktonic organisms in Beysehir Lake and Mogan Lake, Turkey. *African Journal of Biotechnology*, *9*(4).

Bayhan, T., & Ünübol Aypak, S. (2016). Büyük Menderes Deltasindan avlanan kefal ve levreklerde Cu, Zn ve Cd düzeylerinin belirlenmesi ve Metallotiyonin ile ilişkisinin araştirilmasi. *Gida / The Journal of Food*, *5*, 359–365.

Canli, M., & Atli, G. (2003). The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species. *Environmental Pollution*, *121*(1), 129–136. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00194-X

Coetzee, L., Du Preez, H. H., & Van Vuren, J. H. J. (2002) Metal concentrations in Clarias gariepinus and Labeo umbratus from the Olifants and Klein Olifants River, Mpumalanga, South Africa: Zinc, copper, manganese, lead, chromium, nickel, aluminium and iron. *Water SA*, *28*(4), 433–448. https://doi.org/10.4314/wsa.v28i4.4917

Cordeli, A. N., Oprea, L., Crețu, M., Dediu, L., Coadă, M. T., & Mînzală, D. N. (2023). Bioaccumulation of metals in some fish species from the Romanian Danube River: A review. *Fishes*, *8*(8), 387. https://doi.org/10.3390/fishes8080387

Cucu, A. K., Topkaya, M., Erdogan, G., & Aboul-Enein, H. Y. (2019). Quantitative determination of heavy metal contamination in horse mackerel and whiting caught in the sea of Marmara. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 102*, 498-503. https://doi.org/10.1007/s00128-019-02574-5

Çiftçi, H., Çalışkan, Ç. E., & Öztürk, K. (2021). Bazı Balık Türlerinde İz ve Toksik Metal Düzeylerinin Belirlenmesi ve İnsan Sağlığı Riskinin Değerlendirilmesi. *Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences*, *7*(2), 219-233. https://doi.org/10.28979/jarnas.883611

Demirezen, D., & Aksoy, A. (2005). Determination of heavy metals in bee honey using by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). *Gazi University Journal of Science, 18*(4), 569-575.

Díez, S., Delgado, S., Aguilera, I., Astray, J., Pérez-Gómez, B., Torrent, M., & Bayona, J. M. (2009). Prenatal and early childhood exposure to mercury and methylmercury in Spain, a high-fish-consumer country. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, *56*, 615-622. https://doi.org/10.1007/s00244-008-9213-7

Dindaş, F., & Emre, Y. (2020). Kırkgöz su kaynakları ve Çırnık Köprüsü arasında yaşayan *Pseudophoxinus antalyae*, Bogutskaya, 1992'nın kas dokusunda bazı ağır metal düzeylerinin araştırılması. *Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research*, *6*(3), 261–269. https://doi.org/10.17216/limnofish.709801

Dong, W. Q. Y., Cui, Y., & Liu, X. (2001). Instances of soil and crop heavy metal contamination in China. *Soil and Sediment Contamination*, *10*(5), 497-510. https://doi.org/10.1080/20015891109392

EC. (1998). On the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities*, *330*, 32–54. Accessed: 21 January 2025. https://aei.pitt.edu/10298/1/10298.pdf

Egemen, Ö. (1999). Çevre ve su kirliliği, *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Yayınları*, *42*, 101.

EPA. (2007). Drinking water (No.2) regulations. https://www.epa.ie/publications/compliance--enforcement/drinking-water/advice--guidance/epa-private-water-supplies-handbook.pdf

Erdoğrul, Ö., & Erbilir, F. (2007). Heavy metal and trace elements in various fish samples from Sir Dam Lake, Kahramanmaraş, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, *130*(1–3), 373–379. https://doi.org/10.1007/s10661-006-9404-5

Eroğlu, M., & Düşükcan, M. (2016). Some heavy metals in the muscle of *Capoeta trutta*: risk assessment for the consumers. *Cellular and Molecular Biology*, *62*(6), 22–26.

Erol, O. (1993). Türkiye'nin doğal yöre ve çevreleri. *Ege Coğrafya Dergisi*, *7*(1), 13-41.

FAO. (1983). Compilation of legal limits for hazardous substances in fish and fishery products. *Fish Circular*, *464*, 5-100.

FAO/WHO. (1989). Evaluation of certain food additives and the contaminants mercury, lead and cadmium. WHO Technical Report Series No. 505.

Fırat, Ö., Fırat, Ö., Çoğun, H. Y., Aytekin, T., Fridin, G., Temiz, Ö., & Kargın, F. (2018). Atatürk Baraj Gölü'nün kirli ve temiz bölgelerinden yakalanan balıkların (*Silurus triostegus* Heckel, 1843, *Chalcalburnus tarichi* Pallas, 1811, *Chondrostoma regium* Heckel, 1843, *Carassius carassius* Linnaeus, 1758) dokularındaki ağır metal düzeylerinin karşılaştırılması. *Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, *14*(3), 173-183. https://doi.org/10.22392/egirdir.375767

Fujita, H., Nishitani, C., & Ogawa, K. (2002). Lead, chemical porphyria, and heme as a biological mediatör. *The Tohoku Journal of Experimental Medicine*, *196*(2), 53–64. https://doi.org/10.1620/tjem.196.53

George, S. (1991). Cell Biochemistry and Transmembrane Transport of Some Metals, in E. Merian (eds.). *Metals and their compounds in the environment: Occurrence, analysis and biological relevance*, (pp. 511–521) VCH Publishers.

Gül, A., Türk, C., İspir, Ü., Kırıcı, M., Taysı, M. R., & Yonar, M. E. (2017). Murat Nehri'nde (Genç-Bingöl) avlanan bazı Cyprinid'lerde *Neoechinorhynchus rutili* (Müller, 1780) (Acanthocephala)'nin araştırılması. *Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, *14*(3), 163-168.

Gümüş, N. E., & Akköz, C. (2020). Eber Gölü (Afyonkarahisar) su kalitesinin araştırılması. *Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research*, *6*(2), 153–163. https://doi.org/10.17216/limnofish.638567

Güneş, M., Sökmen, T., & Kirici, M. (2019). Determination of some metal levels in water, sediment and fish species of tercan dam lake, Turkey. *Applied Ecology and Environmental Research*, *17*(6), 14961–14972. https://doi.org/10.15666/aeer/1706_1496114972

Heath, A. G. (2018). *Water pollution and fish physiology, Second Edition*. Florida USA: CRC Press. https://doi.org/10.1201/9780203718896

Hogstrand, C., & Haux, C. (1990). Metallothionein as an indicator of heavy-metal exposure in two subtropical fish species. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, *138*(1–2), 69–84. https://doi.org/10.1016/0022-0981(90)90177-E

Honarmand, M., Khajehpour, S., Shahriari, H., & Hoseinjani, M. (2017). Co-contamination of arsenic and other trace elements (Hg, Pb, Al, Fe, Cr, Ni, and Cd) in the Rafsanjan plain alluvial aquifer se of iran and arsenic risk assessment. *Open Journal of Geology*, *7*(11), 1710-1723. https://doi.org/10.4236/ojg.2017.711114

İsanç, A. T. (2010). *Farklı baraj göllerindeki balıkların ağır metal birikimleri üzerine araştırmalar*. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, *68*, 167–182. https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032

Javed, M., & Usmani, N. (2011). Accumulation of heavy metals in fishes: A human health concern. *International Journal of Environmental Sciences*, *2*(2), 659–670.

Javed, M., & Usmani, N. (2013). Assessment of heavy metal (Cu, Ni, Fe, Co, Mn, Cr, Zn) pollution in effluent dominated rivulet water and their effect on glycogen metabolism and histology of *Mastacembelus armatus*. *SpringerPlus*, *2*(1), 1–13. https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-390

Kacar, E., Akin, H. K., Cicek, T., & Unlu, E. (2017). Seasonal variations of heavy metals in water, sediment and tissues of two freshwater fish species (*Cyprinion macrostomum* and *Capoeta*

*trutta*) from the Batman Dam (Tigris Basin), Turkey. *Fresenius Environmental Bullet*, *26*(6), 4187-4193.

Kägi, J. H. R. (1991). Overview of metallothionein. *Methods in Enzymology*, *205*(C), 613–626. https://doi.org/10.1016/0076-6879(91)05145-L

Karayakar, F., Işık, U., Cicik, B., & Canli, M. (2022). Heavy metal levels in economically important fish species sold by fishermen in Karatas (Adana/TURKEY). *Journal of Food Composition and Analysis*, *106*, 104348. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104348

Karaytug, S., Erdem, C., & Cicik, B. (2007). Accumulation of cadmium in the gill, liver, kidney, spleen, muscle and brain tissues of *Cyprinus carpio*. *Ekoloji*, *16*(63), 16–22.

Kırıcı, M., Taysı, M. R., Bengü, A. Ş., & İspir, Ü. (2013). Murat Nehri'nden yakalanan *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843)'da bazı metal düzeylerinin belirlenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology, 3*(1), 85-90.

Küçük, S. (2018). Su ürünlerinde metallotionein proteinleri. *Adnan Menderes Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 15(2), 107–112. https://doi.org/10.25308/aduziraat.427601

Lawson, O. E. (2011). Physico-chemical parameters and heavy metal contents of water from the Mangrove Swamps of Lagos Lagoon, Lagos, Nigeria. *Advances in Biological Research*, *5*(1), 8–21.

Mert, R., Bulut, S., & Solak, K. (2008). Apa Baraj Gölü'nün (Konya) bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması. *Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *8*(2), 1–10.

Mijošek, T., Marijić, V. F., Dragun, Z., Ivanković, D., Krasnići, N., Erk, M., & Kepčija, R. M. (2019). Comparison of electrochemically determined metallothionein concentrations in wild freshwater salmon fish and gammarids and their relation to total and cytosolic metal levels. *Ecological Indicators*, *105*, 188-198. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.05.069

Mol, S., Özden, Ö., & Oymak, S.A. (2010). Trace metal contents in fish species from ataturk dam lake (Euphrates, Turkey). *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, *10*(2), 209–213. https://doi.org/10.4194/trjfas.2010.0208

Murugan, S. S., Karuppasamy, R., Poongodi, K., & Puvaneswari, S. (2008). Bioaccumulation pattern of zinc in freshwater fish *Channa punctatus* (Bloch.) after chronic exposure. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, *8*(1), 55-59.

Mutluay, H., & Demirak, A. (1996). *Su kimyası*. İstanbul: Beta Basım Yayım Dağıtım.

Noori, R., Berndtsson, R., Hosseinzadeh, M., Adamowski, J. F., & Abyaneh, M. R. (2019). A critical review on the application of the National Sanitation Foundation Water Quality Index. *Environmental Pollution*, *244,* 575-587. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.076

Nriagu, J. O., & Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, *333*(6169), 134–139. https://doi.org/10.1038/333134A0

Osman, A. G. M., & Kloas, W. (2010). Water quality and heavy metal monitoring in water, sediments, and tissues of the African Catfish *Clarias gariepinus* (Burchell, 1822) from the River Nile, Egypt. *Journal of Environmental Protection*, *01*(04), 389–400. https://doi.org/10.4236/jep.2010.14045

Özan, C. (2016). *Isparta Deresi'nin su ve sedimentindeki ağır metal birikiminin incelenmesi.* (Master's Thesis), Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Özgür, C., & Çalta, M. (2003). Heavy metals in some tissues and organs of *Capoeta capoeta umbla* (Heckel, 1843) fish species in relation to body size, age, sex and seasons. *Fresenius Environmental Bulletin*, *12*(9), 961–966.

Qu, C. S., Ma, Z. W., Yang, J., Liu, Y., Bi, J., & Huang, L. (2012). Human exposure pathways of heavy metals in a lead-zinc mining area, Jiangsu Province, China. *PloS one*, *7*(11), e46793. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0046793

Shovon, M. N. H., Majumdar, B. C., & Rahman, Z. (2017). Heavy metals (lead, cadmium and nickel) concentration in different organs of three commonly consumed fishes in Bangladesh. *Fisheries and Aquaculture Journal*, *8*(3), 1-6. https://doi.org/10.4172/2150-3508.1000207

Sökmen, T. Ö., Güneş, M., & Kırıcı, M. (2018). Karasu Nehri'nden (Erzincan) alınan su, sediment ve *Capoeta umbla* dokularındaki ağır metal düzeylerinin belirlenmesi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, *5*(4), 578–588. https://doi.org/10.30910/turkjans.471355

Sönmez, A. Y., Kadak, A. E., Özdemir, R. C., & Bilen, S. (2016). Establishing on heavy metal accumulation in some economically important fish species captured from Kastamonu costal. *Alinteri Journal of Agriculture Science*, *31*(2), 84-90.

Tanır, Ö. Z. (2021). Determination of heavy metals in some tissues of four fish species from the Karasu River (Erzincan, Turkey) for public consumption. *Oceanological and Hydrobiological Studies*, *50*(2), 232–246. https://doi.org/10.2478/oandhs-2021-0020

Tekin-Özan, S., & Kir, I. (2005). Comparative study on the accumulation of heavy metals in different organs of tench (*Tinca tinca* L. 1758) and plerocercoids of its endoparasite Ligula intestinalis. *Parasitology Research*, *97*(2), 156–159. https://doi.org/10.1007/s00436-005-1412-9

TGK. (2011). *Türk gıda kodeksi bulaşanlar yönetmeliği, 29.12.2011 Tarih ve 28157 Sayılı 3 üncü mükerrer Resmi Gazete*. Ankara. https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/12/20111229m3-8.htm

TSE. (2005). *İnsani tüketim amaçlı sular hakkında yönetmelik*, *17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete.* https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2005/02/20050217-3.htm

Uslu, H. (2007). *Kars Çayı'ndan avlanan Siraz (Capoeta capoeta capoeta Guldenstaedt, 1772) balıklarında ve ortam sedimentinde bazı ağır metallerin derişim düzeylerinin incelenmesi*. (Master's Thesis), Kafkas University, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars.

Uslu, O., & Türkman, A. (1987). Su Kirliliği ve Kontrolü, TC Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları. Eğitim Dizisi, 1, p. 364. https://kutuphane.tarimorman.gov.tr/vufind/Record/4967

Vallee, B. L. (1995). The function of metallothionein *Neurochemistry International*, *27*(1), 23–33. https://doi.org/10.1016/0197-0186(94)00165-Q

Van Campenhout, K., Bervoets, L., & Blust, R. (2003). Metallothionein concentrations in natural populations of gudgeon (*Gobio gobio*): Relationship with metal concentrations in tissues and environment. *Environ Toxicol Chemistry*, *22*(7), 1548–1555. https://doi.org/10.1002/etc.5620220717

Varol, M., & Tokatlı, C. (2023). Evaluation of the water quality of a highly polluted stream with water quality indices and health risk assessment methods. *Chemosphere*, *311,* 137096. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137096

Varol, M., Kaçar, E., & Akın, H. K. (2020). Accumulation of trace elements in muscle, gill and liver of fish species (*Capoeta umbla* and *Luciobarbus mystaceus*) in the Tigris River (Turkey), and health risk assessment. *Environmental Research*, *186*, 109570. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109570

Wang, H., & Stuanes, A. O. (2003). Heavy metal pollution in air-water-soil-plant system of Zhuzhou City, Hunan Province, China. *Water, Air, and Soil Pollution*, *147*, 79–107. https://doi.org/10.1023/A:1024522111341

WHO. (1993). *Guidelines for drinking-water quality*: volume 1: recommendations, 2nd ed. World Health Organization. https://iris.who.int/handle/10665/259956

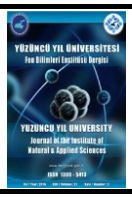
WHO. (2002). *Guidelines for drinking-water quality*. World Health Organization. https://www.ircwash.org/sites/default/files/243-02WH-17308.pdf

Wong, S. L., & Lye, E. J. (2008). Lead, mercury and cadmium levels in Canadians. *Health Reports*, *19*(4).

Yeşilbudak, B., & Erdem, C. (2014). Cadmium accumulation in gill, liver, kidney and muscle tissues of common carp, *Cyprinus carpio*, and Nile tilapia, Oreochromis niloticus. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *92*, 546-550. https://doi.org/10.1007/s00128-014-1228-3

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi

# *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'un Biyoaktif Bileşen Profili: Vitaminler, Fitosteroller ve Organik Asitlerin Değerlendirilmesi

**Filiz UÇAN TÜRKMEN[*1], Zehra GÖKÇE[2], Ümit Haydar EROL[3]**

[1]Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 79000, Kilis, Türkiye
[2]Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Yusuf Şerefoğlu Sağlık Bilimleri Fakültesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü, 79000, Kilis, Türkiye
[3]Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, 79000, Kilis, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: ucanfiliz@gmail.com

**Özet:** Bu çalışmada, *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'un A, D, E, K vitamin içerikleri ile fitosterolleri incelenerek, organik asitleri değerlendirilmiştir. *E. cicutarium* (L.) L'Hér.'un yağda çözünebilen vitamin profili, retinol (0.20 µg/g), retinol asetat (Vitamin A1 3.76 µg/g), α-tokoferol (2.86 µg/g), δ-tokoferol (0.40 µg/g), Vitamin K1 (11.7 µg/g), Vitamin K2 (5.80 µg/g), Vitamin D2 (1.16 µg/g) ve Vitamin D3 (2.30 µg/g) gibi önemli bileşenleri içermektedir. Ayrıca, bitkide bulunan fitosteroller arasında ergosterol (17.6 µg/g), stigmasterol (10.90 µg/g) ve β-sterol (130.83 µg/g) gibi bileşikler yer almaktadır. Organik asit içeriği bakımından okzalik, sitrik, malik, süksinik, formik, asetik, fumarik ve propiyonik asitler olmak üzere toplamda sekiz farklı asidi içermektedir. Bu asitler arasında en yüksek konsantrasyona sahip olanı asetik asit (19469.54 mg/kg) olup, bunu süksinik asit (55812.37 mg/kg) izlemektedir. Organik asitler arasında en düşük miktarlarda tespit edilenler ise okzalik ve fumarik asitlerdir. Yapılan analizlerden belirlenen bileşenlerin çeşitli farmakolojik aktiviteler göstermesi, *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'un yaygın kullanımının önemini ortaya koymaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** ADEK, *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér., Fitosterol, Organik asit, Vitamin

# Bioactive Component Profile of *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.: Evaluation of Vitamins, Phytosterols and Organic Acids

**Abstract:** This study investigated the vitamin A, D, E, and K contents, phytosterol composition, and organicacid profile of *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér. The fat-soluble vitamin profile of *E. cicutarium* (L.) L'Hér. includes significant components such as retinol (0.20 µg/g), retinol acetate (Vitamin A1, 3.76 µg/g), α-tocopherol (2.86 µg/g), δ-tocopherol (0.40 µg/g), Vitamin K1 (11.7 µg/g), Vitamin K2 (5.80 µg/g), Vitamin D2 (1.16 µg/g), and Vitamin D3 (2.30 µg/g). Furthermore, the phytosterols identified in the plant include ergosterol (17.6 µg/g), stigmasterol (10.90 µg/g), and β-sterol (130.83 µg/g). Analysis of the organic acid content revealed the presence of eight different acids: oxalic, citric, malic, succinic, formic, acetic, fumaric, and propionic acids. Acetic acid (19469.54 mg/kg) was found to be the most abundant organic acid, followed by succinic acid (55812.37 mg/kg). Oxalic and fumaric acids were detected in the lowest concentrations. The diverse pharmacological activities exhibited by the components identified in this study highlight the importance of the widespread use of *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.

**Keywords:** ADEK, *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér., Phytosterols, Organicacids, Vitamins

Gönderilme Tarihi: 05.02.2025
Kabul Tarihi: 04.06.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Uçan Türkmen, F., Gökçe, Z., & Erol, Ü. H. (2025). Erodium cicutarium (L.) L'Hér.'un biyoaktif bileşen profili: Vitaminler, fitosteroller ve organik asitlerin değerlendirilmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 459-467. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1633195

## 1. Giriş

Ülkemizde "iğnelik, leylekgagası veya dönbaba" olarak bilinen *Erodium cicutarium* (L.) L'Her., Akdeniz biyocoğrafi bölgesine endemik bir tür olup, Turnagagasıgiller (*Geraniaceae*) ailesindendir. Antropojenik etkenlerle Kuzey Amerika kıtasına taşınmış ve buradaki ekosistemlerde istilacı bir tür olarak yerleşmiştir. Mart-Mayıs ayları arasında açan leylak veya pembe renkli çiçekleri ve tüylü, yapışkan habitüsü ile karakteristik bir morfolojiye sahiptir. Maksimum 40 cm'ye ulaşabilen bu tek yıllık otsu bitki, tarım arazileri, bozulmuş habitatlar, kumlu ve kurak çayır ekosistemleri gibi çeşitli habitatlarda yayılış göstermektedir. Genç bireylerde maydanozu andıran aromatik bir tat içeren tüm bitki, geçmişten günümüze kadar farklı kültürlerde besin olarak tüketilmiştir (Anonim, 2025).

A, D, E ve K vitaminleri yağda çözünebilen vitaminlerdir. Karanlıkta görme işlevi gören rodopsin ön maddesi aşırı ışıkta dağılır ve yeniden yapımı için A vitaminine ihtiyaç vardır. Bununla birlikte A vitamini, epitel bütünlük ve immün yanıt için de gereklidir (Mactier ve ark., 2012; Gürdöl, 2018; Akçay & Alkan, 2021). D vitamini; yağda çözünen vitaminler arasında yer almakta olup endojen olarak vücutta bazı hormon ve hormon öncüllerinin oluşumunda görevli bir grup steroldür. Serbest radikalleri nötralize eden ve oksidatif stresi azalttığı bilinen E vitamini α-tokoferolün antioksidan aktivitesini gösteren tüm tokol ve tokotrienol türevlerini ifade eder. Kanın pıhtılaşmasındaki rolünden dolayı 'koagülasyon vitamini' olarak adlandırılan K vitamini ısıya oldukça dayanıklı bir vitamindir. Bu nedenle emilimi için yağ asitlerine ve safra tuzlarına ihtiyacı vardır (Akçay & Alkan, 2021).

Bitkilerde bulunan steroller, fitosteroller olarak isimlendirilmekte olup, triterpen ailesine ait steroid alkolleridir. Fitosteroller bitkilerde serbest alkoller şeklinde ya da onların çökeltileri halinde bulunurlar (Nurmi, 2012).

*Geraniaceae* familyasının tıbbi bitkilerinin kimyasal bileşimleri esas olarak tanenler, flavonlar, organik asitler ve uçucu yağ bileşikleri ile az sayıda lignan, sterol ve triterpenoiddir. Organik asitler, karboksilik asit, kükürt karboksilik asit, sülfonik asit ve sülfinik asit dahil olmak üzere asidik organiklerin bir sınıfıdır. *Geraniaceae* familyasında organik asitler olarak; kafeik asit, p-kumarik asit, gallik asit, şikimik asit, protokatekuik asit/3, 4-dihidroksibenzoik asit, süksinik asit, 4-galloil kinik asit, siringik asit/4-hidroksi-3, 5-dimtoksibenzoik asit, 4-hidroksibenzoik asit, 3, 5-di-O-galloilşikimik asit ve salisilik asit bulunmaktadır (Kong ve ark., 2023).

*E. cicutarium* ekstrelerinde, K ve C vitaminleri bulunduğu tespit edilmiştir (Sroka ve ark., 1994). Arjantin'de yetişen *E. malacoides*'in toprak üstü kısımlarından hazırlanan petrol eteri ekstresinde yağ asitleri, hidrokarbonlar ve steroller bulunduğu belirlenmiştir (Frontera ve ark., 1999; Çelikler Özer ve ark., 2020).

*E.cicutarium* (L.) L'Hér.'ün geleneksel kullanımları dünya genelinde çeşitli kültürlerde dikkat çekmektedir. Örneğin, bu bitki Irak'ta hemoraji ve ödem tedavisinde kullanılmaktadır (Al-Douri, 2000). Mapuche topluluğunun yaşadığı Kuzeybatı Patagonya'da (Güney Arjantin ve Şili) ise dermatolojik hastalıkların tedavisiyle ilişkilendirilmiştir (Estomba ve ark., 2006). Ekvador'un Loja ve Zamora-Chinchipe bölgelerinde *E. cicutarium* mide ağrısı, kalp rahatsızlıkları ve grip tedavisinde kullanılırken, yakın bir tür olan *Erodium moschatum* (L.) ise adet ağrısı, grip, zatürre ve öksürük tedavisinde kullanılmaktadır (Tene ve ark., 2007). Kuzey Peru'da, geleneksel tıbbi uygulamalar kapsamında yüksek tansiyon ve düşük tansiyon tedavisinde kullanıldığı rapor edilmiştir (Bussmann & Sharon, 2006). Türkiye'de yapılan etnobotanik çalışmalarda ise, Sivrice (Elazığ) bölgesinde çobaniğnesi olarak bilinen *E. cicutarium* subsp. cicutarium'un kabızlık tedavisinde kullanıldığı belirtilmiştir (Cakilcioglu & Turkoglu, 2010). Malatya'da ise bu bitkinin tonik olarak antiinflamatuar, diüretik, kabızlık giderici, hemostatik ve idrar ile genital bozuklukların tedavisinde kullanıldığı tespit edilmiştir (Tetik ve ark., 2013). Kaynaklar, bu bitkinin farklı coğrafyalarda ve kültürlerde çok yönlü bir kullanım alanına sahip olduğunu göstermektedir (Kılınç, 2024).

*E. cicutarium* hem yerel mutfaklarda tüketilmesi hem de potansiyel biyolojik aktiviteleri nedeniyle son yıllarda bilimsel araştırmaların odağında yer almaktadır.

*E. cicutarium* (L.) L'Hér.'un metanol ekstraktının antioksidan ve antibakteriyal aktiviteleri, fenolik bileşimi ile aroma bileşikleri belirlenmiş (Türkmen ve ark., 2023), yine diğer bir çalışmada yağ asidi miktarları ile mineral kompozisyonları ve enzim inhibitör aktiviteleri araştırılmış (Ucan Türkmen ve ark., 2024) ancak bitkinin vitamin, fitosterol ve organik asit içerikleri araştırılmamıştır. Bu çalışma, *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér. bitkisine ait vitamin, fitosterol ve organik asit içeriklerini ilk kez birlikte değerlendiren kapsamlı bilgiler sunmaktadır. Mevcut bu çalışmada bitkinin vitaminler, fitosteroller ve

organik asitler gibi fonksiyonel bileşenleri sistematik olarak araştırılmıştır. Bu yönüyle çalışma, *E. cicutarium*'un potansiyel fonksiyonel gıda ve doğal sağlık ürünü olarak değerlendirilmesine katkı sağlayacak yeni, özgün ve tamamlayıcı veriler sunmaktadır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

Araştırmada bitkisel materyal olarak *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér. kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan bitkisel materyal, Kilis il merkezi, Ebulülemahallesi'nde yer alan 2169 ada, 6 parsel numaralı tarım arazisinden (pafta: O38-D-03-D-3-A, tapu alanı: 46730.39 m²) Kilis İl Tarım ve Orman Müdürlüğü mevkiinden temin edilmiştir. Toplanan *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér. bitkisi, üzerindeki toprak ve yabancı maddeler elenerek temizlendikten sonra, doğrudan güneş ışığı almayan, havadar ve karanlık bir ortamda kurutulmuştur. Kurutma işlemi oda sıcaklığında (22–25 °C), yaklaşık 10 gün süresince gerçekleştirilmiştir. Kurutulan bitki materyali, homojenliği sağlamak amacıyla laboratuvar tipi bir öğütücüde toz haline getirilmiş ve ağzı kapalı cam kavanozlarda, serin (4 °C) ve kuru koşullarda, ışık almayan bir ortamda analizler gerçekleştirilinceye kadar muhafaza edilmiştir.

### 2.2. Analizler

#### 2.2.1. ADEK ve fitosteroller için ekstraksiyon

ADEK ve fitosteroller için ekstraksiyon işlemi, 3:2 (v/v) hekzan-izopropil alkol karışımının kullanıldığı Hara & Radin (1978) metoduna göre yapılmıştır. Bunun için; 10 mL hekzan/izopropil alkol karışımı 3/2, (v/v) ilave edilerek 11000 rpm'de 1 dakika süre ile homojenize edilmiş ve daha sonra 6000 rpm'de santrifüj edilerek üst supernatant kısım ayrılmıştır. Ayrılan supernatant kısmı ile de ADEK vitamin ve ergosterol ile diğer fitosterollerin miktarları belirlenmiştir.

#### 2.2.2. ADEK ve fitosterollerin HPLC yöntemi ile analizi

5 mL süpernatant 25 mL'lik tüpler içine alınarak üzerine % 5'lik KOH çözeltisi ilave edilecek ve vorteks ile karıştırıldıktan sonra 85 °C'de 15 dakika bekletilmiştir. Tüpler çıkartılarak oda sıcaklığına kadar soğutulup, üzerlerine 5 mL distile su ilave edilerek karıştırılmıştır. Sabunlaşmayan lipofilik moleküller 2x5 mL hekzan ile ekstrakte edilerek azot gazı altında çözücü uçurulmuştur. Daha sonra 1 mL (%50+% 50/v/v) asetonitril/metil alkol karışımında çözülerek otomatik örnekleme şişelerine alınıp analiz yapılmıştır. Mobil faz olarak asetonitril/metil alkol (% 60+% 40/v/v) karışımı kullanıldı, mobil faz akış hızı 1 mL/dakika'dır. Analiz için PDA-UV dedektör kullanıldı ve kolon olarak da Supelcosil LC 18 (15×4.6 cm, 5 µm; Sigma, USA) kolonu kullanılmıştır. E vitamini ile diğer vitaminler ve fitosterollerin analizi 202 nm dalga boyu kullanılarak yapılmıştır (Katsanidis & Addis 1999; López-Cervantes ve ark., 2005; Karpińska ve ark., 2006).

#### 2.2.3. Organik asitler için ekstraksiyon

2 g örnek tartılıp, 50 mL'likfalkon tüplere koyularak yüksek hızlı parçalayıcı (IKA, marka, T18 model) yardımıyla 25 mL deiyonize su/metanol (7/3, v v-1) içinde homojenize edilmiştir. Elde edilen çözelti 80°C'ye ayarlanmış su banyosunda 30 dk tutulmuştur. Sonra, 4 °C sıcaklıkta 10000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Üst faz alınarak 0.45 µ şırınga tipi filtrelerden süzülüp analiz için bekletilmiştir (Gallardo-Guerrero ve ark., 2010).

#### 2.2.4. Organik asit içeriklerinin HPLC ile belirlenmesi

Elde edilen ekstraktlar ile organik asit analizleri Korkmaz ve arkadaşlarının uyguladığı metoda göre gerçekleştirilmiştir (Korkmaz ve ark., 2020). Analizler Shimadzu marka, Prominence Modular LC20A model HPLC cihazında UV dedektör kullanılarak 210 nm dalga boyunda 50 °C' lik kolon sıcaklığında ve Rezex marka, ROA-OrganicAcid H+ (8%), LC Column 300x7.8 mm model organik asit

kolonunda gerçekleştirilmiştir. İzokratik akış kullanılarak, 0.7 mL/dk akış hızında 0.01 N $H_2SO_4$ hareketli fazı ile örneklerin analizi yapılmıştır. Örneklerin içerdikleri organik asitler çizilen standart kalibrasyon doğrusuna göre hesaplanıp sonuçlar mg/kg kuru ağırlık olarak verilmiştir.

## 3. Bulgular

*E. cicutarium* (L.) L'Hér.'un vitamin ve fitosterol içerikleri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Buna göre *E. cicutarium* (L.) L'Hér.'un yağda çözünen vitaminler olarak retinol (0.20 µg/g), retinol asetat-Vitamin $A_1$ (3.76 µg/g) α-tokoferol (2.86 µg/g), δ-tokoferol (0.40µg/g), Vitamin $K_1$ (11.7µg/g) Vitamin $K_2$ (5.80µg/g) ve Vitamin $D_2$ (1.16 µg/g), Vitamin $D_3$ (2.30 µg/g) ihtiva ettiği saptanmıştır. Bununla birlikte, fitosterol içeriği açısından değerlendirildiğinde ergosterol (17.60 µg/g), stigmasterol (10.90 µg/g) ve özellikle β-sitosterol (130.83 µg/g) bileşenlerinin yüksek düzeyde olduğu tespit edilmiştir (Çizelge1). Bu bulgular, *E. cicutarium*'un başta A, D, E ve K vitaminleri olmak üzere, hem yağda çözünen vitaminleri hem de fitosterol çeşitleri açısından zengin bir içerik profiline sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu bulgular, *E. cicutarium*'un potansiyel besleyici ve farmakolojik değerine işaret etmektedir. Bu bulgular, *E. cicutarium*'un sadece fenolik ve flavonoid içeriğiyle değil, aynı zamanda lipofilik vitamin profili açısından da dikkate değer bir bitki olduğunu göstermektedir.

Buna karşın, literatürde *E. cicutarium* üzerine yapılan birçok çalışmada lipofilik vitamin analizleri sınırlıdır. Örneğin, Sroka ve ark. (1994) ve Abdelkebir ve ark. (2019) *E. cicutarium* özütlerinde K ve C vitaminleri tespit etmişler ancak A, D, E ve K gibi yağda çözünen vitaminler değerlendirilmemiştir. Bu bağlamda araştırma, yağda çözünen vitaminler üzerine yapılan bir çalışma olup, bulguların literatüre bu açıdan özgün katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Literatürde, *E. cicutarium* üzerine yapılan bazı çalışmalarda sterol içeriğine değinilmiş olsa da, bu açıdan çalışma çok azdır. Örneğin, Rodrigo ve ark. (2010) Erodium cinsinin fitokimyasal karakterizasyonunun sterol/triterpen, tanen ve flavonoidlerin varlığını gösterdiğini bildirmişlerdir. Ancak araştırmacılar *E. cicutarium*'un sterol içeriğini nitel analiz yaparak belirlemişlerdir. Bu nedenle bu çalışma, fitosterol düzeylerini nicel değerlerle ortaya koyması bakımından da önemlidir.

Sterol bileşikleri, bitki hücrelerinin önemli yapıtaşlarıdır. Triterpenler, altı izopren birimi içeren, çoğunluğu 30 karbon atomu, bazıları ise 27 karbon atomu ile karakterize olan bileşiklerdir. Bitkilerde, serbest halde, glikozit veya ester formunda bulunabilirler (Kong ve ark., 2023).

*Geraniaceae* familyasından *G. wallichianum* bitkisinin tüm bitki ekstraktı, silika jel kolon kromatografisi kullanılarak fraksiyonlanmıştır. Elde edilen fraksiyonlar, daha sonra silika jel üzerinde kromatografize edilerek bir triterpen, üç steroid, bir kumarin ve bir benzoik asit türevi izole edilmiştir. Yapılan 1D ve 2D NMR analizleri sonucunda elde edilen spektral veriler, literatürde bildirilen referans verilerle karşılaştırılmış ve bu doğrultuda bileşikler ursolik asit, stigmasterol, β-sitosterol, β-sitosterol galaktozit, herniarin ve 2,4,6-trihidroksietilbenzoat olarak tanımlanmıştır (Ismail ve ark., 2009).

*Erodium* cinsinin toprak üstü kısımlarının uçucu yağ içerdiği, bileşenlerin başlıca sınıflarının yağ asitleri ve bunlardan türetilen bileşikler, oksijen içeren seskiterpenoidler ve diterpenoidler olduğu bildirilmiştir (Radulović ve ark., 2009).

*Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'un vitamin ve fitositerol içerikleri üzerine doğrudan odaklanan çalışma bulunmamaktadır. Ancak, Graça ve ark. (2016) *Geraniaceae* türlerinden *G. robertianum*'da tüm tokoferol izoformlarını tespit etmişlerdir. Ana izoform α-tokoferol olup miktarı 26 mg/100 g kuru ağırlık olarak belirlenmiştir. β-tokoferol ve γ-tokoferol, sırasıyla 0.94 mg/100 g kuru ağırlık ve 1.15 mg/100 g kuru ağırlık düzeylerinde benzer oranlarda bulunmuştur. δ-Tokoferol ise oldukça düşük miktarda (0.06 mg/100 g kuru ağırlık) tespit edilmiştir.

*Erodium crassifolium* L 'Hér. yumruları A ve C vitaminlerinin iyi bir kaynağıdır; havuçtaki A ve C vitamini içeriğinin sırasıyla dörtte biri ve üçte biri bu yumrularda bulunur (Cohen ve ark., 2020). Ayrıca aynı araştırmacılar, *Erodium crassifolium* L 'Hér. yumrularının A vitamini içeriklerinin <200 µg ve α-tokoferol içeriklerinin ise <1 IU olduğunu tespit etmişlerdir. Başka bir çalışmada Erodium türlerinin (*E. cicutarium*) özütlerinde K ve C vitaminleri tespit edilmiştir (Sroka ve ark., 1994; Abdelkebir ve ark., 2019).

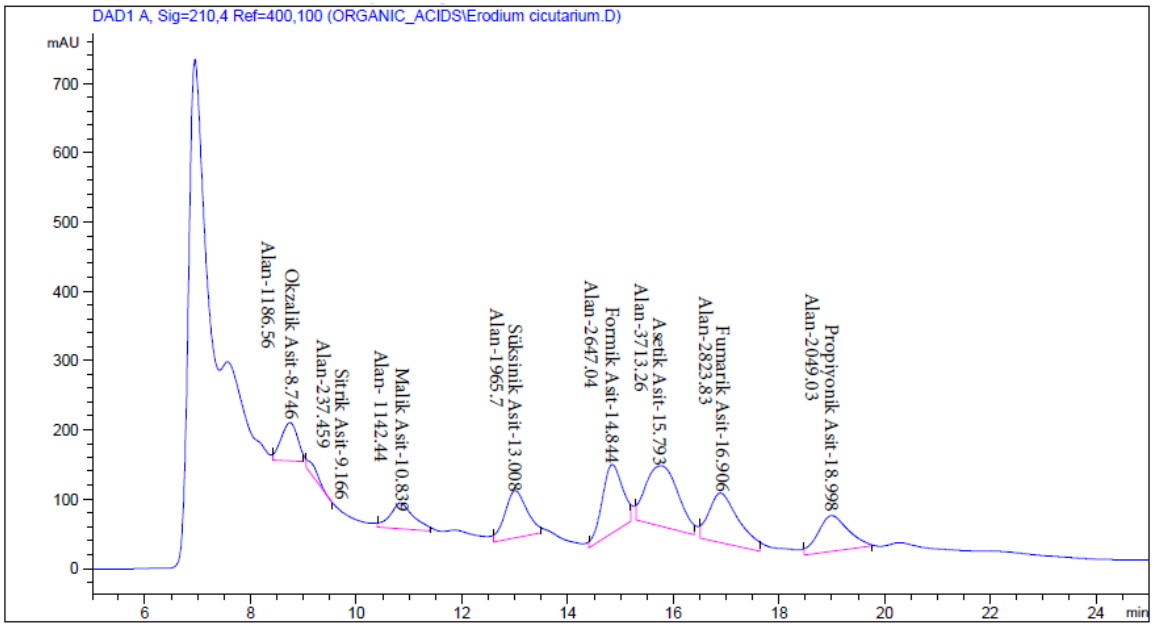
Çizelge 1. *E. cicutarium* (L.) L'Hér.'un vitamin ve fitosterol içerikleri(µg/g)

| **Vitamin ve Fitosteroller** | **(µg/g)** |
|---|---|
| Retinol | |
| Retinol asetat | 0.20 |
| (Vitamin $A_1$) | 3.76 |
| δ-Tokoferol | 0.40 |
| α-Tokoferol | 2.86 |
| Vitamin $K_1$ | 11.7 |
| Vitamin $K_2$ | 5.80 |
| Vitamin $D_2$ | 1.16 |
| Vitamin $D_3$ | 2.30 |
| Ergosterol | 17.6 |
| Stigmasterol | 10.90 |
| β-sterol | 130.83 |

*E. cicutarium* (L.) L'Hér.'un organik asit içerikleri Çizelge 2.'de ve organik asit içeriklerine ait kromotogram ise Şekil 1.'de gösterilmiştir. Çizelge 2.'den de anlaşılacağı üzere 12 adet organik asit içeriği tespit edilmeye çalışılmış ancak *E. cicutarium* (L.) L'Hér.'de tartarik, laktik, izobütirik ve bütirik asit tespit edilmemiş; okzalik, sitrik, malik, süksinik, formik, asetik, fumarik, propiyonikasit olmak üzere 9 adet organik asit tespit edilmiştir. Organik asit içeriği bakımından en baskın organik asidin asetik asit olduğu (19469.54 mg/kg) ve bu organik asidi süksinik asidin (55812.37) izlediği tespit edilmiştir. Organik asit miktarları en düşük tespit edilen asitlerin ise okzalik ve fumarik asit olduğu belirlenmiştir. Organik asitler, kimyasal olarak yapılarında R-COOH, amino asit ve yağ asitleri içeren organik karboksil asitleri olarak kabul edilir. Bir aldehit grubunun oksidasyonu ile oluşabilen organik asit içerisinde formik, laktik, oksalik, malonik, malik ve asetik asit ile bunların tuzları bulunmaktadır. Spesifik olarak antimikrobiyal özelliğe sahip olan organik asitler kısa zincirli formik, asetik, propiyonik ve butirik asitler (C1-C7) ile laktik, malik, tartarik ve sitrik asit gibi hidroksil grubunun alfa karbonuna bağlı olan karboksilik asitlerdir (Gül, 2017).

Çizelge 2. *E. cicutarium* (L.) L'Hér.'un organik asit içerikleri

| **Alıkonma zamanı (dk)** | **Organik asitler** | **ppm** | **mg/kg** |
|---|---|---|---|
| 8.746 | Okzalik | 93.34 | 1166.75 |
| 9.166 | Sitrik | 286.62 | 3582.79 |
| 9.765 | Tartarik | 0 | 0 |
| 10.839 | Malik | 1557.56 | 19469.54 |
| 13.008 | Süksinik | 4464.98 | 55812.37 |
| 13.518 | Laktik | 0 | 0 |
| 14.844 | Formik | 671.92 | 8399.07 |
| 15.793 | Asetik | 14289.40 | 178617.50 |
| 16.906 | Fumarik | 25.20 | 315.00 |
| 18.998 | Propiyonik | 548.97 | 6862.16 |
| 22.428 | İzobütirik | 0 | 0 |
| 24.493 | Bütirik | 0 | 0 |
| | **Toplam** | **21938** | **274225** |




Şekil 1. *E. cicutarium* (L.) L'Hér.'un organik asit içeriklerine ait kromotogram.

Çalışmamızda, *Erodium cicutarium* (L.) L'Hér.'ün organik asit içerikleri ile ilgili elde edilen bulgular, literatürdeki benzer çalışmalara kıyasla bazı farklılıklar ve benzerlikler göstermektedir. Graça ve ark. (2016) tarafından yapılan çalışmada, *Geraniaceae* türlerinden *G. robertianum*'da oksalik asit, şikimik asit ve malik asitlerin sırasıyla en bol bulunan organik asitler olduğu belirtilmiş ve oksalik asit miktarı 3.4 g/100 g kuru ağırlık olarak ölçülmüştür. Bu bulgular, bizim çalışmamızda tespit ettiğimiz organik asitlerin profiliyle kısmen paralellik göstermektedir. Bununla birlikte, *Erodium cicutarium*'da oksalik asit, malik asit ve şikimik asitlerin farklı konsantrasyonlara sahip olması ve sıralamanın değişmesi, türler arasındaki metabolik farklılıklara, çevresel faktörlere veya yetiştirme koşullarına bağlı olarak beklenen biyolojik varyasyonları yansıtıyor olabilir. Bu farklılıklar, *E. cicutarium*'un organik asit profili üzerinde tür özelindeki farklı metabolik yolların etkili olduğunu ve bu türün farklı çevresel koşullarda organik asit üretimi konusunda özelleşmiş bir yanıt gösterdiğini düşündürmektedir. Ayrıca, organik asit içerikleri üzerinde yapılan bu tür karşılaştırmalar, bitkilerin çevresel stres koşullarına adapte olma stratejilerindeki potansiyel farklılıkları anlamak için önemlidir.

## 4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, *E. cicutarium*'un yağda çözünebilen vitamin profili, fitosterol bileşimi ve organik asit içeriği kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular, bitkinin A, D, E ve K vitaminleri açısından önemli bir kaynak olduğunu ortaya koymuştur. Özellikle retinol asetat (Vitamin A1), α-tokoferol, Vitamin K1 ve Vitamin D3 gibi biyoaktif bileşenlerin varlığı, bitkinin besinsel ve farmakolojik potansiyelini desteklemektedir. Ayrıca, ergosterol, stigmasterol ve β-sterol gibi fitosterollerin tespit edilmesi, *E. cicutarium*'un sağlık açısından faydalı lipid bileşenleri içerdiğini göstermektedir. Organik asit profili açısından değerlendirildiğinde, bitkinin sekiz farklı organik asidi içerdiği belirlenmiştir. Organik asitlerin biyolojik fonksiyonları göz önünde bulundurulduğunda, bu bileşiklerin bitkinin farmakolojik etkilerine katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. Bu bulgular, *E. cicutarium*'un geleneksel olarak halk hekimliğinde diüretik, yara iyileştirici ve sindirimi düzenleyici amaçlarla kullanılabileceğini bilimsel olarak destekleyebilir. Ayrıca bulgular, bitkinin fonksiyonel gıda bileşeni veya doğal farmasötik ham madde olarak değerlendirilme potansiyelini ortaya koymaktadır. Gelecekte yapılacak kapsamlı farmakokinetik, toksikolojik ve klinik araştırmalar, bu potansiyelin uygulanabilirliğini somutlaştırarak, *E. cicutarium*'un sağlık ve gıda endüstrisindeki yerini daha sağlam bir temele oturtabilir.

**Teşekkür**

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi için laboratuvar imkânlarından yararlandığımız Kilis 7 Aralık Üniversitesi'ne teşekkür ederiz.

**Kaynakça**

Anonim. (2025). *Erodium cicutarium*. Erişim tarihi: 15.01.2025. https://ibuflora.ibu.edu.tr/tur/erodium-cicutarium

Abdelkebir, R., Alcántara, C., Falcó, I., Sánchez, G., Garcia-Perez, J. V., Neffati, M., Lorenzo, J. M., Barba, F. J., & Collado, M. C. (2018). Effect of ultrasound technology combined with binary mixtures of ethanol and water on antibacterial and antiviral activities of Erodium glaucophyllum extracts. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *52*, 189-196. https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.12.009

Akçay, B., & Alkan, D. (2021). Yüksek doz A, D, E ve K vitamini uygulamalarının prematüre komplikasyonları üzerine etkisi. *Hacettepe University Faculty of Health Sciences Journal, 8*(1), 134-147. https://doi.org/10.21020/husbfd.768895

Al-Douri, N. A. (2000). A survey of medicinal plants and their traditional uses in Iraq. *Pharmaceutical Biology, 38*(1), 74-79. https://doi.org/10.1076/1388-0209(200001)3811-BFT074

Bussmann, R. W., & Sharon, D. (2006). Traditional medicinal plant use in Northern Peru: tracking two thousand years of healing culture. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine*, *2*(1), 47. https://doi.org/10.1186/1746-4269-2-47

Cakilcioglu, U., & Turkoglu, I. (2010). An ethnobotanical survey of medicinal plants in Sivrice (Elazığ-Turkey). *Journal of Ethnopharmacology*, *132*(1), 165-175. https://doi.org/10.1016/j.jep.2010.08.017

Cohen, S., Koltai, H., Selvaraj, G., Mazuz, M., Segoli, M., Bustan, A., & Guy, O. (2020). Assessment of the nutritional and medicinal potential of tubers from hairy stork's-bill (Erodium crassifolium L'Hér), a wild plant species inhabiting arid Southeast Mediterranean Regions. *Plants*, *9*(9), 1069. https://doi.org/10.3390/plants9091069

Çelikler Özer, Ö., Kekilli, E. B., Kahraman, A., & Orhan, İ. E. (2020). Erodium L'her. (Dönbaba/İğnelik). *Türk Farmakope Dergisi, 5*(1), 58-80.

Estomba, D., Ladio, A., & Lozada, M. (2006). Medicinal wild plant knowledge and gathering patterns in a Mapuche community from north-western Patagonia. *Journal of Ethnopharmacology, 103*(1), 109-119. https://doi.org/10.1016/j.jep.2005.07.015

Frontera, M. A., Tomás, M. A., Badajoz, M. A., Tombesi, O. L., & Ponce, M. A. (1999). A chemical study of Erodium malacoides (L.) Willd. *Anales des la Asociacion Quimica Argentina*, *87*(1-2), 55-58.

Gallardo-Guerrero, L., Pérez-Gálvez, A., Aranda, E., Mínguez-Mosquera, M. I., & Hornero-Méndez, D. (2010). Physicochemical and microbiological characterization of the dehydration processing of red pepper fruits for paprika production. *LWT-Food Science and Technology*, *43*(9), 1359-1367. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.04.015

Graça, V. C., Barros, L., Calhelha, R. C., Dias, M. I., Carvalho, A. M., Santos-Buelga, C., Santos, P. F., & Ferreira, I. C. F. R. (2016). Chemical characterization and bioactive properties of aqueous and organic extracts of Geranium robertianum L. *Food & Function*, *7*(9), 3807–3814. https://doi.org/10.1039/c6fo01075j

Gül, M. (2017). Organik asitler: Organik asitler ve hayvan beslemede kullanım alanları. *Turkiye Klinikleri Journal of Animal Nutrition & Nutritional Diseases - Special Topics, 3*(1), 57-63.

Gürdöl, F. (2018). *Beslenme biyokimyası* (1.basım). Ankara: Nobel tıp kitapevi. 96-100.

Hara, A., & Radin, N. S. (1978). Lipid extraction of tissues with a low-toxicity solvent. *Analytical Biochemistry*, *90*(1), 420-426. https://doi.org/10.1016/0003-2697(78)90046-5

Ismail, M., Ibrar, M., Iqbal, Z., Hussain, J., Hussain, H., Ahmed, M., Ejaz, A., & Choudhary, M. I. (2009). Chemical constituents and antioxidant activity of Geranium wallichianum. *Records of Natural Products*, *3*(4), 193.

Karpińska, J., Mikołuć, B., Motkowski, R., & Piotrowska-Jastrzębska, J. (2006). HPLC method for simultaneous determination of retinol, α-tocopherol and coenzyme Q10 in human plasma. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *42*(2), 232-236. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.03.037

Katsanidis, E., & Addis, P. B. (1999). Novel HPLC analysis of tocopherols, tocotrienols, and cholesterol in tissue. *Free Radical Biology and Medicine*, *27*(11-12), 1137-1140. https://doi.org/10.1016/S0891-5849(99)00205-1

Kılınç, F. (2024). Erodium moschatum *(L.) L'Hér. ekstraktlarının mutajenik, antimutajenik ve antimikrobiyal potansiyellerinin değerlendirilmesi.* (Yüksek lisans tezi), Selçuk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Tıbbi Laboratuvar Anabilim Dalı, Konya, Türkiye.

Kong, C., Pang, X., Su, Z., & Liu, Y. (2023). Botany, ethnopharmacology, phytochemistry and pharmacology of Erodii Herba Geranii Herba-An review. *Journal of Ethnopharmacology*, *302*, 115858. https://doi.org/10.1016/j.jep.2022.115858

Korkmaz, A., Atasoy, A. F., & Hayaloglu, A. A. (2020). Changes in volatile compounds, sugars and organic acids of different spices of peppers (Capsicum annuum L.) during storage. *Food Chemistry*, *311*, 125910. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125910

Lopez-Cervantes, J., Sanchez-Machado, D. I., & Rios-Vazquez, N. J. (2005). High-performance liquid chromatography method for the simultaneous quantification of retinol, α-tocopherol, and cholesterol in shrimp waste hydrolysate. *Journal of Chromatography A*, *1105*(1-2), 135-139. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.08.010

Mactier, H., Mcculloch, D. L., Hamilton. R., Galloway, P., Bradnam, M. S., Young, D., Lavy, T., Farrell, L., & Weaver, L. T. (2012). Vitamin A supplementation improves retinal function in infants at risk of retinopathy of prematurity. *Global Journal of Pediatrics and Neonatal Care, 160*(6), 954-959. https://doi.org/10.1016/j.jpeds.2011.12.013

Nurmi, T. (2012). *Variation of phytosterols and steryl ferulates in wheat grains and fractions*. Department of Food and Environmental Sciences, University of Helsinki, Academic Dissertation. Helsinki, 118 pp.

Radulović, N., Dekić, M., Stojanović-Radić, Z., & Palić, R. (2009). Volatile constituents of Erodium cicutarium (L.) L'Hérit (Geraniaceae). *Open Life Sciences*, *4*(3), 404-410. https://doi.org/10.2478/s11535-009-0026-0

Rodrigo, G. C., Almanza, G. R., Akesson, B., & Duan, R. D. (2010). Antiproliferative activity of extracts of some Bolivian medicinal plants. *Journal of Medicinal Plants Research*, *4*(21), 2204-2210.

Sroka, Z., Bodalska, H. R., & Mażol, I. (1994). Antioxidative effect of extracts from Erodium cicutarium L. *Zeitschrift für Naturforschung C*, *49*(11-12), 881-884.

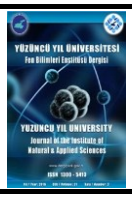
Tene, V., Malagon, O., Finzi, P. V., Vidari, G., Armijos, C., & Zaragoza, T. (2007). An ethnobotanical survey of medicinal plants used in Lojaand Zamora-Chinchipe, Ecuador. *Journal of Ethnopharmacology, 111*(1), 63-81. https://doi.org/10.1016/j.jep.2006.10.032

Tetik, F., Civelek, S., & Cakilcioglu, U. (2013). Traditional uses of some medicinal plants in Malatya (Turkey). *Journal of Ethnopharmacology*, *146*(1), 331-346. https://doi.org/10.1016/j.jep.2012.12.054

Türkmen, F. U., Koyuncu, G., Önalan, F. E. S., & Erol, Ü. H. (2023). Kilis' te sebze olarak tüketilen Erodium cicutarium (L.) L'Hér.'un metanol ekstraktının antioksidan ve antibakteriyal aktiviteleri, fenolik bileşimi ile aroma bileşiklerinin belirlenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, *13*(4), 1460-1475. https://doi.org/10.31466/kfbd.1298517

Ucan Turkmen, F., Koyuncu, G., & Sarigullu Onalan, F. E. (2024). Phenolic profile, fatty acid and mineral composition with antioxidant, antibacterial, and enzyme inhibitor activities of different extracts from Erodium Cicutarium (L.) L'Hér. consumed as a vegetable in Kilis, Turkey. *Journal of Food Measurement and Characterization*, *18*(8), 6394-6405. https://doi.org/10.1007/s11694-024-02657-w

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi

# Gümüşkanat Şelalesi (Mutki/Bitlis) Çevresinin Florası

**İbrahim DEMİR*, Yelda ÖZABAY**

Bitlis Eren Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 13000, Bitlis, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: idemir@beu.edu.tr

**Öz:** Bu çalışma ile Gümüşkanat Şelalesi (Mutki/Bitlis) çevresinin florası araştırıldı. 2023 – 2024 yılları arasında gerçekleştirildi. Toplanan bu bitki örneklerinin teşhisi sonucu alanda; 57 familya ve 225 cinse ait 359 takson tespit edildi. 5'i Pteridophyta, 353'ü Spermatophyta divisiolarına aittir. Spermatophyta üyelerinden 1'i Gymnospermae ve 358'i Angiospermae alt divisiosuna dahildir. Angiospermae'lerin 332'si Dicotyledoneae ve 27'si ise Monocotyledoneae sınıfında yer almaktadır. Alandan toplam 30 endemik takson tespit edilmiş, endemizm oranı ise %8.07 'dir. Endemik ve nadir olan taksonların tehlike kategorilerine dağılımları şu şekildedir: 4 takson tehlikede "EN", 6 takson zarar görebilir "VU", 17 takson düşük riskli "LC" 3 takson tehlikeye yakın "NT" şeklindedir. Tespit edilen taksonların fitocoğrafik bölgelere göre dağılımı şöyledir. İran-Turan 99 (%27.6), Akdeniz 12 (%3.3) Avrupa Sibirya 9 (%2.90) ve çok bölgeli veya fitocoğrafik bölgesi bilinmeyenler 238 (%66.4) şeklindedir. En çok takson içeren ilk 10 familya sırasıyla; Asteraceae 47 (%13.1), Lamiaceae 34 (%9.4), Brassicaceae 27 (%7.5.1), Apiaceae 23 (%6,4), Carypohyllaceae 21 (%5.8), Fabaceae 20 (%5.5), Boraginaceae 19 (%5.3), Rosaceae 17 (%4.7), Poaceae 14 (%3.9) ve Plantaginaceae 10 (% 2.7)'dir.

**Anahtar Kelimeler:** Bitlis, Flora, Gümüşkanat şelalesi, Mutki

# Flora of Gümüşkanat Waterfall (Mutki/Bitlis) Surroundings

**Abstract:** With this study; the flora of Gümüşkanat Waterfall (Mutki/Bitlis) surroundings was investigated. It was carried out between 2023 and 2024. As a result of the identification of these plant samples collected; 359 taxa belonging to 57 families and 225 genera were identified in the area. 5 belong to Pteridophyta, 353 to Spermatophyta divisions. 1 of the Spermatophyta members is included in Gymnospermae and 358 to Angiospermae sub-division. 332 of the Angiospermae are in Dicotyledoneae and 27 are in Monocotyledoneae class. A total of 30 endemic taxa were identified from the area, and the endemism rate is 8.07%. The distribution of endemic and rare taxa according to threat categories is as follows: 4 taxa are rated as endangered "EN", 6 taxa are vulnerable "VU", 17 taxa are low risk "LC" and 3 taxa are near threat "NT". The distribution of identified taxa according to phytogeographic regions is as follows. Irano-Turanian 99 (%27.6), Mediterranean 12 (3.3%), European-Siberian 9 (%2.90) and multi-regional or unknown phytogeographic region 238 (%66.4). The first 10 families containing the most taxa are, respectively; Asteraceae 47 (13.1%), Lamiaceae 34 (9.4%), Brassicaceae 27 (7.5.1%), Apiaceae 23 (6.4%), Carypohyllaceae 21 (5.8%), Fabaceae 20 (5.5%), Boraginaceae 19 (5.3%), Rosaceae 17 (4.7%), Poaceae 14 (3.9%) and Plantaginaceae 10 (2.7%).

**Keywords:** Bitlis, Flora, Gümüşkanat waterfall, Mutki

## 1. Giriş

Flora çalışmaları, bitki zenginliği ve çeşitliliğinin araştırılması, korunması ve gelecek nesillere aktarılması açısından önemlidir. Flora araştırmaları yoluyla farklı bitki türlerinin dağılımı, ekolojisi ve kullanımları hakkında güvenilir bilgi elde edilebilmekle birlikte bir bölgedeki bitki türlerinin çeşitliliği, biyolojik çeşitlilik ve genetik çeşitlilik potansiyeli hakkında da önemli bilgiler sağlamaktadır (Günal, 2020).

Gönderilme Tarihi: 04.02.2025
Kabul Tarihi: 11.06.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Demir, İ., & Özabay, Y. (2025). Gümüşkanat Şelalesi (Mutki/Bitlis) çevresinin florası. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 468-484. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1633077

Ilıman kuşakta yer alan Türkiye, bölgedeki birçok ülkeye göre daha fazla bitki çeşitliliğine sahiptir (Demir & Behçet, 2019). Türkiye'nin coğrafik konumu, üç faklı fitocoğrafik bölgenin kesişim noktasında olması, habitat çeşitliliği, farklı iklim özellikleri ve jeomorfolojik farklılık gibi etkenler bu zengin çeşitliliğin önemli nedenleridir (Yapar & Behçet, 2024).

Davis editörlüğünde (1965-1985) yapılan The Flora of Turkey and the East Aegean Islands isimli dokuz ciltlik eserden ek olarak 2 ek cilt yayınlanmış (Davis ve ark., 1988; Güner ve ark., 2000), son olarak 2012 yılında Türkiye Bitkileri Listesi (Damarlı Bitkiler) kitabı yayınlanmıştır (Güner ve ark., 2012).

Bugüne kadar yapılan çalışmalar da dikkate alındığında ülkemizde bitki takson sayısı 12300 civarında olup olup endemizm oranı ise %33 civarındadır (Davis, 1965-1985; Davis ve ark., 1988; Güner ve ark., 2000; Güner ve ark., 2012; Özhatay ve ark, 2013; 2015; 2017; 2019).

Türkiye'de önemli bitki çeşitliliği potansiyeline sahip illerden birisi de Bitlis ilidir. Bitlis ili endemizm bakımından zengin bir bölgede (Van, Ağrı, Hakkâri ve Bitlis) yer almaktadır (Demir & Behçet, 2019). Ancak Bitlis ilinde yapılan Flora çalışmaları sınırlıdır. Şu ana kadar Bitlis genelinde Süphan Dağı (Bitlis) Flora ve Vejetasyonu (Behçet, 1991), Bitlis Çayı Florası (Altıok & Behçet, 2005), Hizan Florası (Altan & Behçet, 1995), Karz (Garez) Dağı Florası (Keser & Özgökçe, 2019) ve Kambos Dağı Florası (Kürşat & Karataş, 2017) çalışmaları yapılmıştır. Ancak Bitlis'in Mutki ilçesinde şu ana kadar bir flora çalışması yapılmamıştır.

Gümüşkanat şelalesi, yaklaşık 60 metre yüksekliğiyle Türkiye'nin en yüksek şelalelerinden birisidir. Çok az kişi tarafından bilinen şelalenin çevresinde yapılan bu çalışma ile bölgenin bitki çeşitliliğinin belirlenmesine katkı sağlayacaktır.

## 2. Materyal ve Yöntem

Araştırmanın materyalini, 2023-2024 yılları arasında Mutki ilçesi (Bitlis) sınırlarında yer alan Gümüşkanat Şelalesinin çevresinde toplanan vasküler bitki örnekleri oluşturmaktadır (Şekil 1). Alanda toplanan bitki örnekleri lokaliteleriyle birlikte gerekli diğer arazi kayıtları yazılarak numaralandırıldıktan sonra herbaryum tekniğine uygun olarak preslenip kurutulmuştur. Örneklerin teşhisinde temel kaynak olarak "Türkiye Florası (Davis, 1965-1985; Davis ve ark., 1988; Güner ve ark., 2000) kaynaklarından yararlanılmıştır. Teşhis işlemleri, Bitlis Eren Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümünde gerçekleştirilmiştir. Teşhis işlemleri için Biyoloji bölümünde bulunan Olympus SZ61 binoküler mikroskop kullanılmıştır.

Lokalite listesinde, il, ilçe, köy/belde, habitat, toplanma tarihi verilmiştir. Floristik listede yer alan familyalar ve alt taksonlar alfabetik olarak düzenlenmiştir. Listede lokalite numarasından sonra toplayıcı numarası, (YÖ), endemizm durumu (endemikler için END kısaltması kullanılmıştır), endemik ve nadir taksonların tehlike kategorileri, fitocoğrafik bölgeleri [İran – Turan (İr-Tur.) Avrupa-Sibirya (Av-Sib.) ve Akdeniz, (Ak.)] ve hayat formları (Fanerofit (F), Kamefit (Ka), Hemikrptofit (Hk), Kriptofit (Kr), Terofit (T) şeklinde verilmiştir. Taksonların bilimsel isimleri ve otörleri "The International Plant Name Index (IPNI, 2022)'den, Türkçe isimleri ise https://bizimbitkiler.org.tr (Anonim, 2023) sitesinden kontrol edilmiştir. Taksonların tehlike kategorileri için; Kritik "CR", tehlikede "EN", zarar görebilir "VU", tehdit altına girebilir "NT", az endişe verici "LC" veri yetersiz "DD" şeklinde vermiştir (Ekim ve ark., 2000). Fitocoğrafik bölge elementi, Raunkiaer (1934)'e göre yazılmıştır. Teşhis edilen taksonlar, herbaryum tekniğine uygun bir şekilde Bitlis Eren Üniversitesi Herbaryumu'nda saklanmaktadır.

### 2.1. Lokaliteler listesi

1. Gümüşkanat Şelalesi ve çevresi, dağ eteği meşe altları, 18.05.2023
2. Gümüşkanat Şelalesi çevresi meşe altlıkları, 13.06.2023
3. Karabudak köyü kuzey yamaçları-yol kenarı, 16.06.2023
4. Gümüşkanat Şelalesi-Taşboğaz Köyü arası yol kenarları taşlık alanlar, 15.06.2023
5. Gümüşkanat Şelalesi karşısı dere üstü yüksek kayalık alan, 14.06.2023
6. Gümüşkanat Şelalesi yakın çevresi yol üzeri-kenarları, 13.06.2023
7. Gümüşkanat Şelalesi çevresi yol kenarları, 19.07.2023
8. Gümüşkanat Şelalesi-Taşboğaz Köyü arası yol kenarları, 18.07.2023

9. Gümüşkanat Şelalesi dere kenarı ve çevresi, 20.07.2023
10. Gümüşkanat Şelalesi çevresi dere kenarları, 08.09.2023
11. Gümüşkanat Şelalesi karşısı dere kenarı çevresi, 19.09.2023
12. Gümüşkanat Şelalesi dere kenarları, 20.09.2023
13. Gümüşkanat Şelalesi yol ayrımı dere üstü kayalık yamaçlar, 10.09.2023
14. Gümüşkanat Şelalesi karşısı dere kenarı çevresi, 21.09.2023,
15. Gümüşkanat Şelalesi çevresi dere kenarları, 09.09.2023
16. Gümüşkanat Şelalesi dere kenarları çevresi, 07.09.2023
17. Taşboğaz köyü-Gümüşkanat Şelalesi (2km) yol kenarı, kayalık alan, 16.03.2023
18. Gümüşkanat Şelalesi çevresi, kayalık alanlar, dere kenarı, 23.04.2024
19. Gümüşkanat Şelalesi çevresi, kayalık alanlar, dere kenarı, 26.04.2024
20. Gümüşkanat Şelalesi karşısı yüksek kayalık- taşlık alanlar, 20.04.2024
21. Gümüşkanat Şelalesi ile Taşboğazı köyü arası, kayalık alanlar
22. Gümüşkanat Şelalesi ile Taşboğazı köyü arası, kayalık alanlar, 09.05.2024
23. Gümüşkanat Şelalesi ile Taşboğazı köyü arası, kayalık alanlar, 11.05.2024
24. Gümüşkanat Şelalesi ile Taşboğazı köyü arası, kayalık alanlar, 10.05.2024
25. Gümüşkanat Şelalesi Karabudak köyü arası meşe ormanları, kayalık alanlar, 06.06.2024
26. Gümüşkanat Şelalesi Karabudak köyü arası meşe ormanları, kayalık alanlar, 07.06.2024
27. Gümüşkanat Şelalesi Karabudak köyü arası meşe ormanları, kayalık alanlar, 05.06.2024
28. Gümüşkanat Şelalesi Karabudak köyü arası meşe ormanları, kayalık alanlar,06.06.2024
29. Gümüşkanat Şelalesi Karabudak köyü arası meşe ormanları, kayalık alanlar, 07.06.2024
30. Gümüşkanat Şelalesi çevresi kayalık alanlar, 06.06.2024
31. Gümüşkanat Şelalesi çevresi, yüksek kayalık alanlar, 14.06.2024
32. Gümüşkanat Şelalesi Meydan yol ayrımı, kayalık alanlar, meşe içleri, 05.07.2024
33. Gümüşkanat Şelalesi Meydan yol ayrımı, kayalık alanlar, meşe içleri, 01.07.2024
34. Gümüşkanat Şelalesi meydan yol ayrımı, kayalık alanlar, meşe içleri, 02.07.2024
35. Gümüşkanat Şelalesi meydan yol ayrımı, kayalık alanlar, meşe içleri, 07.07.2024
36. Gümüşkanat Şelalesi meydan yol ayrımı, kayalık alanlar, meşe içleri, 03.07.2024
37. Gümüşkanat Şelalesi meydan yol ayrımı, kayalık alanlar, meşe içleri, 04.07.2024
38. Gümüşkanat Şelalesi meydan yol ayrımı, kayalık alanlar, meşe içleri, 06.07.2024
39. Gümüşkanat şelalesinin güney yamaçları, 09.08.2024
40. Anayoldan Taşboğazı köyüne doğru, Vadi, Dere kenarı, 01.08.2024
41. Gümüşkanat şelalesinin güney yamaçları, 09.08.2024
42. Gümüşkanat şelalesi –Karabudak Köyü arası, taşlık yamaçlar-dere kenarı, 08.08.2024
43. Anayoldan Taşboğazı köyüne doğru, Vadi, Dere kenarı, 03.08.2024
44. Taşboğazı köyü çevresi, Dere kenarı, yamaç, 06.08.2024
45. Karabudak köyü ile şelale arası, meşe ormanları, kayalık alan, 28.05.2024

Mutki, doğusunda Bitlis ili, güneyinde Baykan, batısında Sason ve Muş ili ile kuzeyinde Güroymak ilçesi ile çevrili 1.06 $m^2$ üzerine kurulmuş Bitlis iline bağlı 20 km uzaklıkta bir ilçedir (Bitlis Valiliği, 2023). Gümüşkanat şelalesi, Mutki ilçe merkezine yaklaşık 25 km uzaklıkta bulunan ve Gümüşkanat ve Karabudak köyleri arasında yer almaktadır (Şekil 1).

Bitlis ili, Doğu Anadolu Bölgesi Yukarı Murat bölümünde yer alan Bitlis Masifi'nde yer alırken Mutki ilçesi Güneydoğu Torosları ile Bitlis Metamorfik Kuşağı içerisinde yer almaktadır. Bu alanda, Bitlis Metamorfik Kuşağı, Dilimli Kuşak ve Otokton Kuşak (Arap Platformu) olmak üzere üç tektonostratigrafik birim yer almaktadır yer almaktadır (Göncüoğlu & Turhan, 1985).

Mutki İlçesinde sıcak mevsim günlük ortalama yüksek sıcaklık 24°C üzerindedir. Soğuk mevsimde ise günlük ortalama yüksek sıcaklık 5°C altındadır. Mutki bölgesindeki en soğuk ay Ocak ayıdır; bu ayda ortalama düşük sıcaklık -9°C iken yüksek sıcaklık -1°C düzeyindedir. Mutki bölgesinde yağmurlu gün ihtimali yıl boyunca değişiklik arz etmektedir. Mutki bölgesinde en çok yağmurlu günün olduğu ay 8 gün ortalamasıyla en az 1 milimetre miktar yağışın olduğu Nisan ayıdır. Mutki bölgesinde en az yağmurlu günün olduğu ay 0.4 gün ortalamasıyla en az 1 milimetre miktar yağışın olduğu Ağustos ayıdır. Mutki bölgesinde yalnızca karın en fazla sayıda gün olduğu ay Ocak olup, ortalama yağış 4.0 gün düzeyindedir (Weather Spark, 2024).




Şekil 1. Araştırma alanı haritası (Google Earth Pro).

## 3. Bulgular

### 3.1. Flora listesi

**CYSTOPTERIDACEAE /** Gevrekeğreltigiller
***Cystopteris fragilis* (**L.) Bernh. / Gevrekeğrelti, 20, YÖ327, 18, YÖ797, Ir-Tur., Hk.

**DRYOPTERIDACEAE /** Pilunçgiller
***Dryopteris filix-mas*** (L.) Schott / Erkekeğrelti, 5, YÖ365, Hk.

**EQUISETACEAE**
***Equisetum arvense*** L. / Atkuyruğu, 2, YÖ110, 5, YÖ313, 3, YÖ103, Kr.
***Equisetum fluviatile*** L. / Kırkboğum, 2, YÖ063, 6, YÖ246, Hk.

**PTERIDACEAE /** Baldırıkaragiller
***Cheilanthes persica*** (Bory) Mett. ex Kuhn / Paslıeğrelti, 8, YÖ486,Kr.

**CUPRESSACEAE /** Servigiller
***Juniperus oxycedrus*** L. / Katran ardıcı, 4, YÖ398, 3, YÖ431, 44, YÖ887, Fa.

**AMARANTHACEAE /**Horozibiğigiller
***Chenopodium album*** L./Ak sirken, 1. YÖ552., 22, YÖ758., 40, YÖ863, T.

***Chenopodium botrys*** L./ Kızılbacak, 3. Y Ö142, YÖ141., 42., YÖ199.
***Chenopodium foliosum*** Asch./ Cülek, 8., YÖ810., 38., YÖ786. T.

**AMARYLLIDACEAE /** Nergisgiller,
***Allium scorodoprasum*** L. subsp. ***jajlae*** (Vved) Stearn/ Karga sarmısağı, 3., Ak., Kr.
***Allium vineale*** L./ Sirmo, 23., YÖ662, Kr.

**ANACARDIACEAE-** Menengiçgiller
***Pistacia eurycarpa*** Yalt. / Bendek, 3, YÖ447, Ir-Tur., Fa.
***Pistacia khinjuk*** Stocks / Bıttım, 8, YÖ467-YÖ474, Ir-Tur., Fa.
***Rhus coriaria*** L. / Sumak, 3, YÖ440, Fa.

**APIACEAE /** Maydanozgiller
***Anthriscus nemorosa*** (M.Bieb.) Spreng. / Peçek, 7, YÖ543, Hk.
***Bupleurum gerardi*** All. / Çalışeytanı, 6, YÖ282., Ir.-Tur., T.
***Bupleurum kurdicum*** Boiss. / Tavşandili, 4, YÖ406, Ir.-Tur. T.
***Chaerophyllum leucolaenum*** Boiss. / Muşulakotu, 4, YÖ317, **END -VU,** Hk.
***Daucus carota*** L. / Yabani havuç, 10, YÖ616., 39, YÖ925. Kr.
***Eryngium billardierei*** F. Delaroche / Hıyarok, 8, YÖ477., Ir.-Tur., Hk.
***Falcaria vulgaris*** Bernh. / Orakotu, 11, YÖ584, Hk.
***Grammosciadium daucoides*** D.C / Kami, 6, YÖ251., 25, YÖ664, Ir-Tur., Hk.
***Opopanax hispidus*** (Friv.) Griseb. / Kaymacık, 7, Hk.
***Physocaulis nodosus*** (L.) Tausch / Hacıkuş, 12, YÖ539- YÖ657, T.
***Pimpinella affinis*** Lebed. / Enisen, 3, YÖ077., 7, YÖ571, Hk.
***Pimpinella kotschyana*** Boiss. / Kır anasonu, 5, YÖ346., 8, YÖ479., 36, YÖ727, Ir.-Tur., Hk.
***Pimpinella peregrina*** L. / El anasonu, 2, YÖ169, Hk.
***Pimpinella tragium*** Vill. subsp***. lithophila*** (Schischk.) Tutin / Teke anasonu, 15, YÖ482, Ir.-Tur., Hk.
***Prangos pabularia*** Lindl. **/** Beyik, 38, YÖ729., 41, YÖ924. Hk.
***Prangos ferulacea (L.)*** Lindl**. /** Eşekçakşırı, 37, YÖ728. Hk.
***Rhabdosciadium microcalycinum*** Hand.-Mazz. / Somhandok, 13, YÖ649 **END -VU,** Ir.-Tur., Hk.
***Scandix iberica*** M. Bieb. / Atkişnekotu, 5, YÖ356, T.
***Scandix stellata*** Banks/Sol. / Dağ kişkişi, 6, YÖ012- YÖ030., 25, YÖ672, T.
***Smyrnium cordifolium*** Boiss. / Kokarbaldıran, 2, YÖ271, Ir-Tur., Hk.
***Torilis leptocarpa*** (Hoscht.) C.C. Towns. / Narin dercikotu, 2, YÖ203., 3, YÖ417- YÖ426, Ir.-Tur., T.
***Trigonosciadium intermedium*** Freyn-Sint. Ex. Sint. / Özşemsiyeotu, 7, YÖ573., 32, YÖ730, **END - EN,** Hk.
***Turgenia latifolia*** (L) Hoffm. / Karaheci, 3, 16.06.2023, YÖ122- YÖ134., 42, YÖ897. T.

**APOCYNACEAE /** Zakkumgiller
***Cionura erecta*** (L.) Griseb. / Babrik, 33, YÖ717, Ka.
***Vincetoxicum canescens*** (Willd.) Decne. / Zilasur, 42, 08.08.2024, YÖ896. Hk.
***Vincetoxicum tmoleum*** Boiss. / Hıyaluk, 9, YÖ429-YÖ468., 41, YÖ923. Ir.-Tur., Hk.

**ARISTOLOCHIACEAE/** Lohusaotugiller
***Aristolochia bottae*** Jaub & Spach / Köpektaşağı, 20, YÖ718., 18, YÖ787, Ir.-Tur., Hk.

**ASPARAGACEAE /** Kuşkonmazgiller
***Bellevalia fominii*** Woronow / Benlisümbül, 2, YÖ066., 18, YÖ788, Ir.- Tur., Kr.
***Bellevalia longipes*** Post. / Saçaksümbül, 18, YÖ789, Ir.- Tur., Kr.
***Bellevalia longistyla*** (Miscz.) Grossh. / Kellelisümbül, 2, YÖ064. Ir.- Tur., Kr.
***Muscari comosum*** (L.) Mill. / Morbaş, 2, YÖ067. Ak., Kr.
***Ornithogalum narbonense*** L. / Akbaldır, 20, YÖ341., 18, YÖ719.

**ASTERACEAE /** Papatyagiller
***Achillea schischkinii*** Sosn. / Deli civanperçemi, 8, YÖ488., 7, YÖ56, **END - LC**, Ir.-Tur., Hk.

***Achillea vermicularis*** Trin / Püşan, 12, YÖ105.3, YÖ133., Ir.-Tur., Hk.
***Anthemis cotula*** L. / Hozançiçeği, 2, YÖ039., 21, YÖ760, T.
***Anthemis cretica*** L. subsp. ***albida*** (Boiss.) Grierson / Akçabaş, 5, YÖ310, T.
***Anthemis kotschyana*** var. ***discoidea*** (Bornm.) Grierson / - Koçbaşıpapatyası, 5, YÖ301, Hk.
***Arctium tomentosum*** Mill. / Hanımyaması, 7, YÖ582.39, YÖ922. Euro.-Sib., Hk.
***Artemisia absinthium*** L. / Acı pelin, 5, YÖ385., 34, YÖ720, Hk.
***Artemisia scoparia*** Waldst.&Kit. / Karasüpürge, 11, YÖ623, Hk.
***Carthamus lanatus*** L. /Sarıdiken, 8, YÖ463, T.
***Centaurea urvillei*** DC. subsp. ***nimrodis*** (Boiss. & Hausskn.) Wagenitz / Koçkötürüm, 29, YÖ706, Ir.-Tur., Hk.
***Centaurea virgata*** Lam. / Acısüpürge, 9, YÖ470 Ir.- Tur., Hk.
***Cichorium intybus*** L. / Hindiba, 22, YÖ760, Ir.-Tur., Hk.
***Chardinia orientalis*** (L.) Kuntze / Çağlaotu, 5, YÖ344, Ir.- Tur., T.
***Chondrilla juncea*** L. / Karakavuk, 14, YÖ620, Hk.
***Chrysophthalmum montanum*** (DC.) Boiss. / Tutça, 36, YÖ721, Ir.- Tur., Ka.
***Cota tinctoria*** (L.) J.Gay / Boyacıpapatyası, **7,** YÖ583, Hk.
***Cota triumfetti*** (L.) J.Gay ex Guss. / Yamaçpapatyası, 39, YÖ921. Hk.
***Cota wiedemanniana*** (Fisch. & C.A. Mey.) Holub / Bodur babuççа, 4, YÖ397, T.
***Crepis alpina*** L. / Yürekotu, 4, YÖ379. T.
***Crepis sancta*** (L.) Bornm / Yaban kıskısı, 42, YÖ895, T.
***Crupina crupinastrum*** (Moris) Vis. / Gelindöndüren, 3, YÖ445, T.
***Crupina vulgaris*** Pers. ex Cass. / Kır gelindöndüreni, 5, YÖ337, T.
***Cirsium arvense*** (L.) Scop. / Köygöçüren, 40, YÖ867, Hk.
***Cirsium elodes*** M. Bieb.. / Sukangalı, 19, YÖ785, Ir.-Tur., Hk.
***Cirsium vulgare*** (Savi) Ten. / Yaygınkangal, 7, YÖ603, 41, Hk.
***Echinops pungens*** Trautv. / Bongıl, 8, YÖ475, 42, YÖ894. **VU**, Ir.- Tur., Hk.
***Gundelia rosea*** **/ - 4,** YÖ392, 27, YÖ722. Hk.
***Gundelia colemerikensis*** Fırat **/ -** 35, YÖ723, **END - VU**, Hk.
***Helichrysum armenium*** DC. subsp. ***araxinum*** (Kirp.) Takht. / Aras altınotu, 8, Ka.
***Helichrysum noeanum*** Boiss. / Gülazar, 3, YÖ438, YÖ761, **END**, Hk.
***Helichrysum plicatum*** DC. / Mantuvar, 14, YÖ614, Ka.
***Inula helenium*** subsp. ***orgyalis*** (Boiss.) Grierson / koca andızotu, 23, YÖ724, **END - NT**, Hk.
***Lactuca mulgedioides*** (Vis.&Pancic) Boiss.&Kotschy ex Boiss. / Muş marulu, 42, YÖ893. Hk.
***Lapsana communis*** L./ Şebrek, 7, YÖ580, Hk.
***Leontodon crispus*** DC. subsp. ***asper*** var. ***setulosus*** (Hal.) Kupicha / -, 2, YÖ284, Hk.
***Onopordum carduchorum*** Bornm. & Beauverd / Kavdikeni, 25, YÖ705. Hk.
***Picnomon acarna*** (L.) cass. / Kılçıkdiken, 24, YÖ761, Ak., T.
***Senecio vernalis*** Waldstl. Kit. / Kanaryaotu, 19, YÖ784, T.
***Scorzonera semicana*** DC. / Kıvrım, 2, YÖ009 **END - LC,** Ir.-Tur., Kr.
***Tanacetum balsamita*** L. / Gümüşdüğme, 8, YÖ529, Hk.
***Tanacetum cilicium*** (Boiss.) Grierson / Kaba pireotu, 3, YÖ654, Ak., Hk.
***Tanacetum parthenium*** (L.) Sch. Bip. / Beyazpapatya, 15, YÖ630, Hk.
***Tragopogon coloratus*** C.A. Mey. / Katıryemliği, 7, YÖ608, Ir.- Tur., Hk.
***Turanecio eriospermus*** (DC.) Hamzaoğlu / Boz turanotu, 23, YÖ670, 41, YÖ919. Hk.
***Tussilago farfara*** L. / Öksürükotu, 3, YÖ086, 35, YÖ725, Ir.- Tur., Hk.
***Xanthium orientale*** L. *subsp.* ***italicum*** (Moretti) Greuter / Domuzpıtrağı, 11, YÖ617, T.
***Xeranthemum annuum*** L. / Kâğıtçiçeği, 7, YÖ605,37, YÖ726, T.

**BRASSICACEAE**
***Aethionema carneum*** (Banks.&Sol.) B. Fedtsch. / Al kayagülü, 5, YÖ716, 6, YÖ019, Ir.-Tur., T.
***Aethionema froedini*** Rechf. / Dicle kayagülü, , 3, YÖ089, 6, YÖ254, Ir.-Tur., T.
***Aubrieta canescens*** (Boiss.) Bornm. / Obrizya, 3, YÖ143,
***Aubrieta parviflora*** Boiss. / Acem obrizyası, 6, YÖ033, Ir.-Tur., Hk.
***Alyssum hirsutum*** M.Bieb. **/** Kıllı kuduzotu, 11, YÖ633, 18, YÖ791, T.
***Alyssum murale*** M.Bieb. subsp. ***murale*** var. ***alpinum*** Boiss. ex Nyar. / -, 13, YÖ639.

***Alyssum pateri*** subsp. ***pateri*** Nyar. / Demet kevke, 13, YÖ640, 4, YÖ231, 6, YÖ296, 4, YÖ403, 23, YÖ764, **END - LC**, Ir.- Tur., Hk.
***Alyssum pateri*** Nyár. ***s***ubsp. ***prostratum*** (Nyar) T.R.Dudley / Yatık kevke, 13, YÖ638, **END - LC,** Ir.- Tur., Hk.
***Alyssum simplex*** Rudolph / Sade kuduzotu, 3, YÖ037, 13, YÖ064, T.
***Arabis alpina*** L. subsp. ***brevifolia*** **(DC.) Cullen /** Düz kazteresi, 17, YÖ001, 2, YÖ015, Hk.
***Arabis alpina*** L. subsp. ***alpina*** / Kazteresi, 3, YÖ090.
***Arabis montbretiana*** Boiss. **/** Ova kazteresi6, YÖ018, 3, YÖ042, Ir.-Tur., T.
***Barbarea vulgaris*** R. Br. / Nicarotu, 17, YÖ173, 18, YÖ792, Hk.
***Cardamine tenera*** C.C.Gmel. / Narin köpükotu, 20, YÖ731, 24, YÖ765, Ir.-Tur., Hk
***Capsella bursa-pastoris*** (L.) Medik. / Çobançantası, 17, YÖ229, 23, YÖ766, 18, YÖ793, T.
***Clypeola jonthlaspi*** L. / Akçeotu, 3, YÖ043, 18, YÖ400, 22, YÖ767, T.
***Crambe orientalis*** L. / Akyumak, 7, YÖ506, Ir.-Tur., Hk.
***Draba verna*** (L.) Chevall. subsp. ***verna*** /-, 20, YÖ732, Ir.-Tur., Hk.
***Fibigia macrocarpa*** (Boiss.) Boiss. / Koca sikkeotu, 5, YÖ367, 17, YÖ183, 28, YÖ700, Hk.
***Fibigia suffruticosa*** (Vent.) Sweet. / Mor sikkeotu, 5, YÖ352, Hk.
***Isatis aucheri*** Boiss. / Pos çivitotu, 6, YÖ062, 43, YÖ869, **END – LC**, Ir.-Tur., Hk.
***Isatis bitlisica*** P.H.Davis / Bitlis çivitotu, 5, YÖ371, 26, YÖ715, **END - EN,** Ir. -Tur., Hk.
***Isatis buschiana*** Schischk. / Ağrı çivitotu, 12, YÖ480, 41, YÖ918, Ir.-Tur., Hk.
***Lepidium latifolium*** L. / Nujdar, 4, YÖ394, 3, YÖ399, 18, YÖ794, Hk.
***Microthlaspi perfoliatum*** (L.) F.K.Mey / Giyle, 6, YÖ023, T.
***Sisymbrium loeselii*** L. / Bülbülotu, 5. YÖ376-384, 7, YÖ540-YÖ576, T.
***Sisymbrium orientale*** L. / Tarla bülbülotu, 6, YÖ278-YÖ280, T.

**BORAGINACEAE**
***Alkanna froedinii*** Rech.f. / Gedik havacivaotu, 3, YÖ144, **END-LC,** Ir.-Tur., Hk.
***Alkanna orientalis*** (L.) Boiss. / Sarı sormuk, 17, YÖ234, 44, YÖ891, 41, YÖ917, Ir.-Tur., Hk
***Alkanna trichophila*** Hub.-Mor. / Gorız, 7, YÖ550, 19, YÖ783, Hk.
***Arnebia decumbens*** (Vent.) Coss.&Kralik / Eğnik, 17, YÖ188, T.
***Echium italicum*** L. / Kurtkuyruğu, 3, YÖ411, 4, YÖ387, Ak., Hk.
***Heliotropium circinatum*** Griseb. / Deli bambulotu, 6, YÖ148-YÖ454-YÖ560, 8, YÖ597, 7, YÖ605, 4, YÖ622, T.
***Lithospermum arvense*** L. / Taşkesen, 2, YÖ068, T.
***Myosotis sicula*** Guss. / İnciboncuk, 5, YÖ335, 24, YÖ768, T.
***Nonea echioides*** (L) Roem&Schult / Kirpi sormuğu, 2, YÖ017, 17, YÖ213-YÖ288, T.
***Nonea pulla*** DC. / Kara sormuk, 2, YÖ038, 22, YÖ769, Hk.
***Onosma alborosea*** Fisch. & C.A.Mey. subsp. ***sanguinolenta*** (Vatke) Bornm. / Mor şincar, 5. YÖ343.
**O*nosma neglecta*** Riedl., 17, YÖ285, **END- LC**, Ir.-Tur., Hk.
***Onosma nemoricola*** Hausskn.& Bornm., 17, YÖ262, Ir-Tur. Hk.
***Onosma proballanthera*** Rech.f. / Bahaemziği, 5, YÖ303, **END - LC,** Hk.
***Onosma rascheyana*** Boiss. / Van emceği, 17, YÖ005, Ir-Tur., Hk.
***Paracaryum cristatum*** Boiss. subsp. ***cristatum*** (Schreb) Boiss / Ana çarşakotu, 17, YÖ228,17, YÖ002, **END - LC,** Ir.-Tur., Hk.
***Rindera lanata*** Lam. Bunge / Yünlügelin, 17, YÖ007, Ir.- Tur., Hk.
***Rindera caespitosa*** A.D.C. Bunger **/** Hoşgelin, 2, YÖ058, **END - LC,** Hk.
***Trichodesma incanum*** (Bunge) A.DC. / Gökkaldirik, 6, YÖ455, Ir.-Tur., Hk.

**CANNABACEAE**
***Celtis tournefortii*** Lam. / Dardağan, 7, YÖ518, 44, YÖ890, Fa.

**CAPRIFOLIACEAE**
***Cephalaria setosa*** Boiss.&Hohen. / Zivan pelemiri, 2, YÖ413-YÖ421-YÖ428, 8, YÖ501, Ir.- Tur., T.
***Scabiosa calocephala*** Boiss. / Çayır uyuzotu, 5, YÖ375, 17, YÖ268, Ir.-Tur., T.
***Scabiosa micrantha*** Desf. / Kavurotu, 5, YÖ304,T.
***Scabiosa persica*** Boiss. / Acemzivanı, 41, YÖ916, Ir.- Tur., Hk.

***Valeriana dioscoridis*** Sm. / Çobanzurnası, 17, YÖ010, 18, YÖ795, 27, YÖ666, Ir.- Tur., Kr.
***Valerianella pumila*** **(**L.) DC. / Bağ kuzugevreği, 2, YÖ025, Ir.-Tur., Hk.

**CARYOPHYLLACEAE**
***Cerastium armeniacum*** Gren. / Pek boynuzotu, 6, YÖ245, **END - LC,** Ir.-Tur., T.
***Dianthus calocephalus*** Boiss. / Güzel karanfil, 5, YÖ360, Hk.
***Dianthus orientalis*** Adams, Weber- Mohr / Yar karanfili, 3, YÖ655, Hk.
***Dianthus strictus*** Sm. var. ***axilliflorus*** (Fenzl) Reeve **/ -** 12, YÖ593, Hk.
***Gypsophila bitlisensis*** Barkoudah / Bitlis çöveni, 29, YÖ190, 27, YÖ734, **END - VU**, Ir.-Tur., T.
***Gypsophila elegans*** M. Bieb. / Hoş çöven, 3, YÖ121, T.
***Gypsophila ruscifolia*** Boiss. / Acem çöveni, 3, YÖ132, 43, YÖ870, 7, YÖ586, 10, YÖ621, , Ir.- Tur., Ka.
***Holosteum umbellatum*** L. var. ***umbellatum*** / Şeytanküpesi, 3, YÖ045, T.
***Minuartia hybrida*** (Vill.) Schischk. ***s***ubsp. ***turcica*** McNeill / Ekin tıstısı, 2, YÖ249, 38, YÖ809,T.
***Minuartia meyeri*** (Boiss.) Bornm. / Koza tıstısı, 15, YÖ634, 13, YÖ650, T.
***Minuartia juniperina*** (L.) Marie- Petitm. / Hanımşiltesi, 17, YÖ006-YÖ014, Ka.
***Paronychia kurdica*** Boiss. subsp. ***kurdica*** Boiss. / Boz kepekotu, 3, YÖ080, YÖ17, YÖ289, 16, YÖ625, Hk.
***Paronychia turcica*** Chaudri / Pelli kepekotu, 7, YÖ510, 44, YÖ889, **END - LC**, Ir.-Tur., Hk.
***Sagina procumbens*** L. / Saginotu, 2, YÖ020, Hk.
***Saponaria prostrata*** Wild. subsp. ***anatolica*** Hedge / Ana sabunotu, 2, YÖ028, Hk.
***Silene aegyptiaca*** L. subsp. ***aegyptiaca*** / Ballıca, 28, YÖ806, T.
***Silene aegyptiaca*** L. subsp. ***ruderalis*** / Kababallıca, 29, YÖ807, T.
***Silene ampullata*** Boiss. / Pörtlek kıyışak, 7, YÖ601, 39, YÖ915, Hk.
***Silene araratica*** Schischk. / Ağrı nakılı, 1, YÖ735, Hk.
***Silene chlorifolia*** Sm. / Puşkullu, 2, YÖÖ300, 5, YÖ302, 7, YÖ508, Ir.-Tur., Hk.
***Silene capitellata*** Boiss. / Kavuklu nakıl, 19, YÖ804, **END**, **LC,** Ir.-Tur., Hk.
***Silene compacta*** Fisch ex. Hornem / Kanlıbasıraotu, 3, YÖ127, 5, YÖ312, 17, YÖ170, 11, 609-805, Hk.
***Silene spergulifolia*** (Desf.) M.Bieb. / Ana nakılı, 5, YÖ342, 29, YÖ808, 19, YÖ782, Ir.-Tur., Hk.
***Silene vulgaris*** (Moench) Garcke / Ecibücü, 6, YÖ253, 8, YÖ504, 28, YÖ736, Ir.- Tur., Hk.
***Velezia rigida*** L. / Tığotu, 2, YÖ653, 33, YÖ737, T.

**CAMPANULACEAE /** Çançiçeğigiller
***Campanula latifolia*** L. / Çançiçeği, 1, YÖ738, Hk.
***Campanula reuteriana*** Boiss-Balansa / Sel çançiçeği, 3, YÖ096-YÖ126, T.
***Campanula sclerotricha*** Boiss. / Dere çıngırağı, 7, YÖ572, 39, YÖ914, Ir.-Tur., Hk.
***Legousia hybrida*** (L.) Delarbre / Melez kadınaynası, 5, YÖ359-YÖ363, 1, YÖ707, Hk.

**CONVOLVULACEAE**
***Convolvulus betonicifolius*** Mill. subsp. ***peduncularis.*** Boiss. / Kuzusarmaşığı, 2, YÖ250, 44, YÖYÖ88, Ir.-Tur., Hk.
***Cuscuta campestris*** Yunck. / Kâfirsaçı, 7, YÖ498, T.

**CRASSULACEAE /** Damkoruğugiller
***Phedimus obtusifolius*** (C.A.Mey)'t Hart, 5, YÖ340-YÖ333-YÖ326-YÖ336, T.
***Phedimus spurius*** (M.Bieb.) t Hart / Al pisikulağı, 13, YÖ637, 18, YÖ797, T.
***Rosularia sempervivum*** A.Berger subsp. ***kurdica*** Eggli / Taş kayakoruğu, 6, YÖ260, 28, YÖ739, Ir.-Tur., Hk.
***Rosularia radiciflora*** (Steud. ex Boiss.) Borissova / Bodur kayakoruğu, 6, YÖ035, 23, YÖ770, Ir.-Tur., Hk.
***Sedum pallidum*** M. Bieb / Koyunörmece, 2, YÖ221, 18, YÖ796, 3, YÖ128, T.

**DATISCACEAE /** Renkotugiller
***Datisca cannabina*** L. / Renkotu, 2, YÖ205, 5, YÖ311, Hk.

**EUPHORBIACEAE**
***Euphorbia cheiradenia*** Boiss.&Hohen / Şirker, 4, YÖ388, Ir.-Tur., Ka.
***Euphorbia denticulata*** Lam. / Karasütlük, 14, YÖ525, Ir.-Tur., Hk.
***Euphorbia macroclada*** Boiss. / Neblul, 3, YÖ427, 44, YÖ886, 39, YÖ914, Hk.
***Euphorbia szovitsii*** var. ***szovitsii*** Fisch.&C.A.Mey / Urus sütleğeni, 10, YÖ615, T.
***Euphorbia szovitsii*** var. ***kharputensis*** Azn. ex M.S.Khan / -, 3, YÖ041-YÖ095- YÖ422, T.

**FABACEAE /** Baklagiller
***Astragalus amblolepis*** Fisch. **/** Küt geven, 3, YÖ441, 42, YÖ899, Ir.-Tur., Ka.
***Astragalus longifolius*** Lam. / Taze geven, 5, YÖ299, Ir.-Tur., Ka.
***Astragalus macrocephalus*** Willd. / Taze geven, 45, YÖ740, Hk.
***Astragalus muschianus*** Kotschy&Boiss. ex Boiss. / Muş geveni, 7, YÖ558, Ir.-Tur., Ka.
***Astragalus viciifolius*** DC. / Fiğ geveni, 5, YÖ298, Hk.
***Cicer anatolicum*** Alef. / Nakaçe, 36, YÖ741, 44, YÖ885, Hk.
***Lotus gebelia*** Vent. var. ***hirsutissimus*** (Ledeb.) Dinsm. / -, 43, YÖ871, 3, YÖ125-YÖ146, 39, YÖ913, Hk.
***Lotus strictus*** Fisch.& C.A.Mey / Böbrekotu, 7, YÖ598, Hk.
***Medicago lupulina*** L. / Bitçikotu, 3, YÖ114, 4, YÖ402, Hk.
***Medicago minima*** L. var. ***minima*** (L.) Bartal**. /** Gurnik, 6, YÖ248, T.
***Medicago radiata*** L. / Hilâlyonca, 2, YÖ069, 13, YÖ643, Ir.-Tur., T.
***Medicago sativa*** L. / Karayonca, 3, YÖ130, 29, YÖ676, Hk.
***Melilotus albus*** Desr. / Ak taşyoncası, 17, YÖ176, T.
***Melilotus officinalis*** (L.) Desr. / Kokuluyonca, 16, YÖ613, Hk.
***Pisum sativum*** L. subsp. ***elatius*** var. ***pumilio*** Meikle **/ -**, 6, YÖ034, 23, YÖ771, Ak., T.
***Securigera varia*** (L) Lassen / Körigen, 3, YÖ104, 7, YÖ542, Ak., Hk.
***Trifolium arvense*** L. / Tavşanayağı, 3, YÖ098-YÖ120, 6, YÖ261-YÖ259, 17, YÖ217, 45, YÖ668, T.
***Trifolium campestre*** Schreb. / Üçgül, 3, YÖ415, T.
***Trifolium grandiflorum*** Schreb. / Hanım üçgülü, 17, YÖ219, Ak., T.
***Vicia canescens*** Labill. / Boz bakla, 17, YÖ286, 7, YÖ579, Hk.

**FAGACEAE /** Kayıngiller
***Quercus brantii*** Lindl. / Kara meşe, 6, YÖ052, Ir.-Tur., Fa.
***Quercus infectoria*** Oliv. subsp. ***infectoria*** Oliv. / Mazı meşesi, 2, YÖ193, Fa.
***Quercus infectoria*** Oliv. subsp. ***veneris*** (A.Kern.) Meikle. / Zindiyen, 6, YÖ108, 41, YÖ912, Fa.
***Quercus libani*** Oliv. / Lübnan meşesi, 6, YÖ430-YÖ436, 43, YÖ872, 44, YÖ884, 2, YÖ458, 7, YÖ567, Ir.-Tur., Fa.

**GENTIANACEAE /** Gentiyangiller
***Centaurium erythraea*** Rafn. subsp. ***turcicum*** (Velen.) Melderis. / Tukulotu, 3, YÖ074, Hk.

**GERANIACEAE /** Turnagagasıgiller
***Geranium purpureum*** Vill. / Ebedön, 3, YÖ448, T.
***Geranium rotundifolium*** L. / Helilok, 1, YÖ026, 5, YÖ355-YÖ331-YÖ362, 6, YÖ244-YÖ004, 17, YÖ189, Ir.-Tur., Kr.

**HYPERICACEAE /** Kantarongiller
***Hypericum lysimachioides*** Boiss&Noe / Eğin kantaronu, 17, YÖ230, 42, YÖ900, 7, YÖ531, Ir.-Tur., Hk.
***Hypericum perforatum*** L. subsp. ***perforatum*** / Kantaron, 9, YÖ514, 41, YÖ911, Hk.
***Hypericum scabrum*** L. / Karahasançayı, 7, YÖ587-599, 44, YÖ883, 8, YÖ484, 17, YÖ178, Ir.-Tur., Hk.

**IRIDACEAE /** Süsengiller
***Crocus cancellatus*** Herb. subsp. ***damascenus*** (Herb.) B.Mathew / Pivok, 15, YÖ628, Ir.-Tur., Kr.
***Gladiolus attilae*** Kit Tan, B.Mathew & A.Baytop / Kuzgunkılıcı, 26, YÖ704, **END-VU,** Ir.-Tur., Hk.

***Iris spuria*** L. subsp. ***musulmanica*** (Fomin) Takht. / Yayla süseni**,** 5, YÖ323, Ir.- Tur., Kr.

**JUGLANDACEAE /** Cevizgiller
***Juglans regia*** L. / Ceviz, 28, YÖ658, Hk.

**LAMIACEAE /** Ballıbabagiller
***Cyclotrichium glabrescens*** (Boiss&Kotschy ex Rech.f.) Leblebici / Kel çekme, 8, YÖ481-487, 6, YÖ420, 13, YÖ647, 36, YÖ772, **END-LC,** Hk.
***Lamium amplexicaule*** L. / Baltutan, 3, YÖ040, 18, YÖ798, 17, YÖ008, Av-Sib., T.
***Lamium garganicum*** L. / Bol balıcak, 45, YÖ699, Hk.
***Marrubium anisodon*** K.Koch / Yayotu, 14, YÖ612, 17, YÖ272, 44, YÖ882, Hk.
***Marrubium parviflorum*** subsp. ***oligodon*** (Boiss.) Seybold / Küllü bozotu, 6, YÖ414, **END.-LC,** Hk.
***Marrubium parviflorum*** subsp. ***parviflorum*** Fisch.&C.A.Mey. / Bozotu, 6, YÖ457, 8, YÖ549, Ir.-Tur., Hk.
***Melissa officinalis*** L. subsp. ***inodora*** Bornm. / Anababakokusu, 5, YÖ357, Ak., Hk.
***Mentha aquatica*** L. / Su nanesi, 17, YÖ191, Hk.
***Mentha spicata*** L. / Eşek nanesi, 2, YÖ073, 19, YÖ780, Hk.
***Nepeta italica*** L. / Eşekçayı, 17, YÖ182-YÖ186-YÖ267-YÖ269-YÖ275-YÖ277, 3, YÖ396-YÖ419, 7, YÖ566, Ka.
***Nepeta trachonitica*** Post / Kızıl pisikotu, 45, YÖ742, 42, YÖ901, Ir.-Tur., Hk.
***Origanum acutidens*** (Hand.-Mazz.) letsw. / Zemul, 6, YÖ433-442, 13, YÖ648, 34, YÖ743, **END-LC,** Ir.-Tur., Ka.
***Origanum vulgare*** L. subsp. ***gracile*** (K.Koch) letsw. / Kuşzemulu, 7, YÖ516, Ir.-Tur., Hk.
***Phlomis kurdica*** Rech.f. / Gubel, 7, YÖ564, Ir.-Tur., Ka.
***Prunella vulgaris*** L. / Gelinciklemeotu, 7, YÖ537, Av-Sib., Hk.
***Salvia frigida*** Boiss. / Sağır şalba, 28, YÖ744, 44, YÖ881, Hk.
***Salvia macrochlamys*** Boiss&Kotschy / Gevrek şalba, 3, YÖ118, 13, YÖ646.
***Salvia trichoclada*** Benth / Meşe şalbası, 17, YÖ175, 41, YÖ910, Ir.-Tur., Ka.
***Salvia verticillata*** L. / Dadıra, 6, YÖ106, 15, YÖ624, 42, YÖ902, Av-Sib., Hk.
***Salvia pilifera*** Montbret & Aucher ex Benth. / Etekli adaçayı, 13, YÖ635, **END.- EN,** Ak., Hk.
***Satureja hortensis*** L. / Çibriska, 15, YÖ627, T.
***Scutellaria albida*** L. subsp. ***condensata*** (Rech.f.) J.R.Edm. / Kırk kaside, 3, YÖ088, Hk.
***Scutellaria orientalis*** L. subsp. ***carica*** J.R.Edm. **/** Sağır kaside, 6, YÖ449, **END-EN,** Ak., Hk.
***Scutellaria orientalis*** L. subsp. ***virens*** (Boiss.&Kotschy) J.R.Edm. / Yeşil kaside, 11, YÖ610, 45, YÖ690, Ir.-Tur., Hk.
***Sideritis vulcanica*** Hub.-Mor. / Madençayı, 6, YÖ435, 13, YÖ651, **END-VU,** Ir-Tur., Ka.
***Stachys annua*** (L.) L. / Hacıosmanotu, 17, YÖ172, Hk.
***Stachys balansae*** Boiss. & Kotschy **/** Boz çayçe, 35, YÖ745, Medit., Hk.
***Stachys iberica*** M.Bieb / Tok deliçay, 35, YÖ811.
***Stachys iberica*** M.Bieb subsp. ***georgica*** Rech.f. / Üç deliçay, 13, YÖ644, 37, YÖ746, Ir.-Tur., Ka.
***Stachys lavandulifolia*** Vahl / Tüylüçay, 45, YÖ747, Hk.
***Stachys megalodonta*** Hausskn. & Bornm. ex P.H.Davis. subsp. ***mardinensis*** R.Bhattacharjee / Gevrek deliçay, 13, YÖ645, 45, YÖ684, **END.- NT**, Ir.-Tur., Hk.
***Stachys spectabilis*** Choisy ex DC. / Alacakarabaş, 7, YÖ532, , Ir.-Tur., Hk.
***Teucrium polium*** L. / Acıyavşan, 3, YÖ147, 8, YÖ466, 41, YÖ909, Ka.
***Thymus fedtschenkoi*** Ronniger / Cüce kekik, 17, YÖ081-YÖ179, 8, YÖ492, Ka.
***Ziziphora capitata*** L. / Anuk, 6, YÖ113, 5, YÖ377, 44, YÖ880, Ir.- Tur., T.

**LINACEAE /** Ketengiller
***Linum mucronatum*** Bertol / Sarı keten, 2, YÖ252-YÖ257, 17, YÖ171, 5, YÖ308, 3, YÖ009, 18, YÖ799, Ir.-Tur., Ka.

**MALVACEAE /** Ebegümecigiller
***Alcea apterocarpa*** (Fenzl) Boiss. / Gülfatma, 8, YÖ478, 42, YÖ903, Ir.- Tur., Ka.
***Alcea setosa*** (Boiss.) Alef / Hitmiyeçiçeği, 12, YÖ611, 41, YÖ908, Medit., Ka.

***Malva neglecta*** Wallr. / Çobançöreği, 18, YÖ804, T.

**MORACEAE /** Dutgiller,
***Ficus carica*** subsp. ***rupestris*** (Hausskn) Browicz / İt inciri, 5, YÖ307, 6, YÖ452, Ir.-Tur., Fa.
***Ficus carica*** L. subsp. ***carica /*** İncir, 8, YÖ490, YÖ781, Fa.
***Morus nigra*** L. / Kara dut, 7, YÖ546, Fa.

**ONAGRACEAE /** Yakıotugiller
***Epilobium anatolicum*** Hausskn. subsp. ***anatolicum*** / Ana yakısı, 7, YÖ521, Hk.
***Epilobium hirsutum*** L. / Hasanhüseyinçiçeği, 15, YÖ 631, 44, YÖ879, Hk.
***Epilobium lanceolatum*** Sebast.& Mauri / Dilyakısı, 7, YÖ600, Hk.
***Epilobium minutiflorum*** Hausskn. / Körpe yakıotu, 6, YÖ204, Ir.-Tur., Hk.
***Epilobium montanum*** L. / Dağyakısı, 7, YÖ574, Av-Sib., Kr.
***Epilobium tetragonum*** L. / Ezberyakısı, 5, YÖ314, Hk.

**ORCHIDACEAE /** Salepgiller
***Dactylorhiza iberica*** (M.Bieb. ex Willd.) Soo / Kırımsalebi, 5, YÖ324, Kr.
***Orchis tridentata*** Scop., 6, YÖ029, Medit., Kr.

**OROBANCHACEAE /** Canavarotugiller
***Orobanche kurdica*** Boiss. & Hausskn. ex Boiss. / Şarkbaklakıranı, 45, YÖ714, Hk.

**PAPAVERACEAE /** Haşhaşgiller
***Papaver dubium*** L. / Köpekyağı, 17, YÖ201, T.
***Papaver persicum*** Lindl. subsp. ***persicum*** Lindl. / Acem gelinciği, 17, YÖ243, 8, YÖ483, 7, YÖ522, 3, YÖ123, Hk.
***Fumaria asepala*** Boiss. / Ak şahtere, 17, YÖ212, Ir.-Tur., T

**POACEAE /** Buğdaygiller
***Aegilops cylindrica*** Host. / Kirpikliot, 17, YÖ266, Ir.- Tur., T.
***Avena barbata*** Pott. ex Link / Narin yulaf, 17, YÖ206, 19, YÖ779, Medit., T.
***Briza humilis*** M.Bieb. / Kadındili, 17, YÖ292, 8, YÖ462, 38, YÖ748, T.
***Bromus danthoniae*** subsp. *danthoniae*Trin. / İbubukotu, 4, YÖ410, 17, YÖ208, 7, YÖ502, T.
***Bromus sterilis*** L. / Sağırilcan, 8, YÖ503, 20, YÖ800, T.
***Bromus tectorum*** L. / Kır bromu, 43, YÖ873, 17. YÖ291-YÖ207, 44, YÖ878, T.
***Bromus japonicus*** Thunb. / İyeotu, 17, YÖ241, T.
***Dactylis glomerata*** L. subsp. ***hispanica*** (Roth) Nyman / Kıllı domuzayrığı**,** 3, YÖ393, 7, YÖ589, 42, YÖ900, Hk.
***Lolium rigidum*** var. ***rigidum*** Gaudin / Sert çim, 8, YÖ493, 45, 686, Hk.
***Melica persica*** Kunth subsp. ***inaequiglumis*** (Boiss.) Bor / Kireç inciotu, 17, YÖ177, 39, YÖ907, Ir.-Tur., Hk.
***Oryzopsis holciformis*** var. ***holciformis*** (M.Bieb.) Hack. / Kadifepirinotu, 7, YÖ592, Hk.
***Phleum boissieri*** Bornm. / Yayla itkuyruğu, 17, YÖ265, 8, YÖ495, 42, YÖ905, T.
***Piptatherum holciforme*** (M.Bieb.) Roem. / -, 36, YÖ757, Hk.
***Poa bulbosa*** L. / Yumrulusalkım, 6, YÖ247, 2, YÖ036, T.
***Taeniatherum caput-medusae*** (L.) Nevski / Kılçıkarpası, 17, YÖ232, Ir.- Tur., T.

**POLYGONACEAE /** Madımakgiller
***Atraphaxis billardieri*** Jaub.&Spach var. ***billardieri*** / Tekebuğdayı, 13, YÖ636, Ka.
***Rumex acetosella*** L. / Kuzukulağı, 17, YÖ225, Hk.
***Rumex scutatus*** L. / Ekşimen, 6, YÖ027-YÖ446-YÖ459, 7, YÖ524, Hk.
***Polygonum aviculare*** L. / Köyotu, 17, YÖ195, T.
***Polygonum cognatum*** Meissn. / Madımak, 6, YÖ107, Hk.
***Polygonum lapathifolium*** L. / Tirşon, 6, YÖ112, T.

***Polygonum setosum*** subsp. ***luzuloides*** (Jaub.&Spach) Leblebici / Uzunebemekmeği, 15, YÖ632, 38, YÖ756, Ir.-Tur., Ka.

**PLANTAGINACEAE**
***Anarrhinum orientale*** Benth. / Süpürgeotu, 17, YÖ283, 8, YÖ469, 6, YÖ423, Ir.-Tur., Hk.
***Antirrhinum majus*** L. / Aslanağzı, 3, YÖ139, Hk.
***Globularia trichosantha*** Fisch. & C.A.Mey. / Köseyayılımı, 20, YÖ240, Ir.-Tur., Hk.
***Linaria kurdica*** Boiss. & Hohen. / Sarı nevruzotu, 43, YÖ874, 36, YÖ803, Hk.
***Plantago lanceolata*** L. / Damarlıca, 2, YÖ059-YÖ200, 17, YÖ238, 7, YÖ497, 24, YÖ773, Hk.
***Plantago major*** L. / Sinirotu, 44, YÖ876, 17, 544, Hk.
***Veronica anagallis-aquatica*** L. / Sugedemesi, 3, YÖ075, 5, YÖ383, Kr.
***Veronica arvensis*** L./ Ekinmavişi, 6, YÖ021, Av-Sib., T.
***Veronica hispidula*** Boiss. & A.Huet subsp. ***hispidula*** / Delimavi, 6, YÖ109.

**PLUMBAGINACEAE /** Kardikenigiller
***Acantholimon armenum*** Boiss.&Huet. / Kurredikeni, 8, YÖ473, 7, YÖ556, Ka.

**PRIMULACEAE /** Çuhaçiçeğigiller,
***Lysimachia vulgaris*** L. / Kargaotu, 5, YÖ321, 8, YÖ570, Hk.

**RANUNCULACEAE /** Düğünçiçeğigiller
***Clematis orientalis*** L. / Köpektutağı, 7, YÖ513, 17, YÖ545, Fa.
***Delphinium kurdicum*** Boiss.&Hohen. / Şah hezaren, 6, YÖ437-450, 8, YÖ491, Ir.-Tur., Kr.
***Nigella orientalis*** L. / Şark çörekotu, 3, YÖ101, T.
***Nigella oxypetala*** Boiss. / Fırat çörekotu, 25, YÖ749, 41, YÖ906, T.
***Ranunculus arvensis*** L. / Mustafaçiçeği, 17, YÖ013-YÖ011, T.
***Ranunculus sericeus*** Banks&Sol. / Çınarcık, 5, YÖ325, Ir.-Tur., Hk.

**RHAMNACEAE /** Cehrigiller
***Paliurus spina-christi*** P. Mill. / Karaçalı, 44, YÖ877, 4, YÖ395, Fa.

**ROSACEAE /** Gülgiller
***Agrimonia eupatoria*** L. / Fıtıkotu, 7, YÖ750, 42, YÖ906, Fa.
***Cerasus microcarpa*** (C.A.Mey) Boiss. subsp. ***tortuosa*** (Boiss. & Hausskn.) Browicz / Sarıdağ kirazı, 8, YÖ512, Fa.
***Cerasus microcarpa*** (C.A.Mey) Boiss. subsp. ***microcarpa*** / Yaban kirazı, 5, YÖ306, Fa.
***Crataegus monogyna*** var. **monogyna** Jacq. / Yemişen, 6, YÖ432, 7, YÖ568, Fa.
***Crataegus orientalis*** subsp. ***szovitsii.*** (Pojark.) K.I.Chr./ Koyun alıcı, 3, YÖ391, 42, YÖ907, 39, YÖ905, Fa.
***Geum rivale*** L. / Mübarekotu, 5, YÖ318-YÖ370, 7, YÖ530, 19, YÖ778, Kr.
***Geum urbanum*** L. / Meryemotu, 5, YÖ320, Hk.
***Potentilla argaea*** Boiss.&Balansa / Bozparmakotu, 17, YÖ223, 6, YÖ256, Hk.
***Potentilla inclinata*** Vill. / Eğriparmakotu, 27, YÖ709, 29, YÖ674, Hk.
***Pyrus syriaca*** var. ***syriaca*** Boiss. / Çakal armudu, 7, YÖ569, Fa.
***Rosa canina*** L. / Kuşburnu, 45, YÖ703, Fa.
***Rosa foetida*** **J**. Herrm. / Acemsarısı, YÖ368, Fa.
***Rubus caesius*** L. / Büküzümü, 7, YÖ541, Fa.
***Rubus idaeus*** L. / Ahududu, 2, YÖ060, 17, YÖ181, 8, YÖ476, Fa.
***Rubus sanctus*** Schreb. / Böğürtlen, 17, YÖ216, 6, YÖ424, Fa.
***Sanguisorba armena*** Boiss. / Kelekotu, 6, YÖ099, **END-NT**, Ir.-Tur., Hk.

**RUBIACEAE /** Kökboyagiller
***Asperula xylorrhiza*** Nabelek / Siirt belumotu, 5, YÖ323, Ir.-Tur., Ka.
***Callipeltis cucullaris*** L. Steven / Nermik, 3, YÖ087, Ir.-Tur., T.
***Crucianella gilanica*** Trin. / Haçotu, 3, YÖ135, 20, YÖ801, Ir.-Tur., Ka.

***Cruciata articulata*** (L.) Ehrend. / Kulaklı sarılıkotu, 29, YÖ683, Hk.

**SALICACEAE /** Söğütgiller
***Populus tremula*** L. / Titrek kavak, 43, YÖ876, 17, YÖ295, 26, YÖ751, Av-Sib., Fa.
***Salix elbursensis*** Boiss. / Viyale, 5, YÖ369, 23, YÖ774, Fa.
***Salix triandra*** L. / Bağsöğüdü, 2, YÖ055, 19, YÖ777, Fa.

**SANTALACEAE /** Güvelekgiller
***Thesium billardieri*** Boiss./ Meşegüveleği, 45, YÖ752, 38, YÖ753, Hk

**SCROPHULARIACEAE**
***Scrophularia scopolii*** Hoppe ex Pers. / Elköpürten 2, YÖ056-YÖ050, Hk.
***Verbascum cheiranthifolium*** Boiss. var. ***cataonicum*** (Hard.-Mazz.) Murb., 6, YÖ434, Hk.
***Verbascum songaricum*** Schrenk ex Fisch. / Erciş sığırkuyruğu, 8, YÖ496, Ir.- Tur., Hk.

**SOLANAECAE /** Patlıcangiller
***Hyoscyamus reticulatus*** L. / Kumacıkotu, 18, YÖ754, Ir.-Tur., T.
***Physalis alkekengi*** L. / Güveyfeneri, 19, YÖ755, Ir.-Tur., Kr.
***Solanum dulcamara*** L. / Sofur, 15, YÖ629, Euro.-Sib., Ka.

**TAMARICACEAE /** Ilgıngiller
***Tamarix smyrnensis*** Bunge / Ilgın, 2, YÖ065, 6, YÖ425, 12, YÖ619, Fa.

**ULMACEAE /** Karaağaçgiller
***Ulmus minor*** Mill. / Ovakaraağacı, 7, YÖ555, 42, YÖ908, Fa.

**URTICACEAE /** Isırgangiller
***Parietaria judaica*** L. / Duvarfesleğeni, 17, YÖ083-YÖ079, 13, YÖ642, 42, YÖ909, Ka.
***Urtica dioica*** L. / Isırgan, YÖ2, YÖ056-YÖ659, Euro.-Sib., Hk.

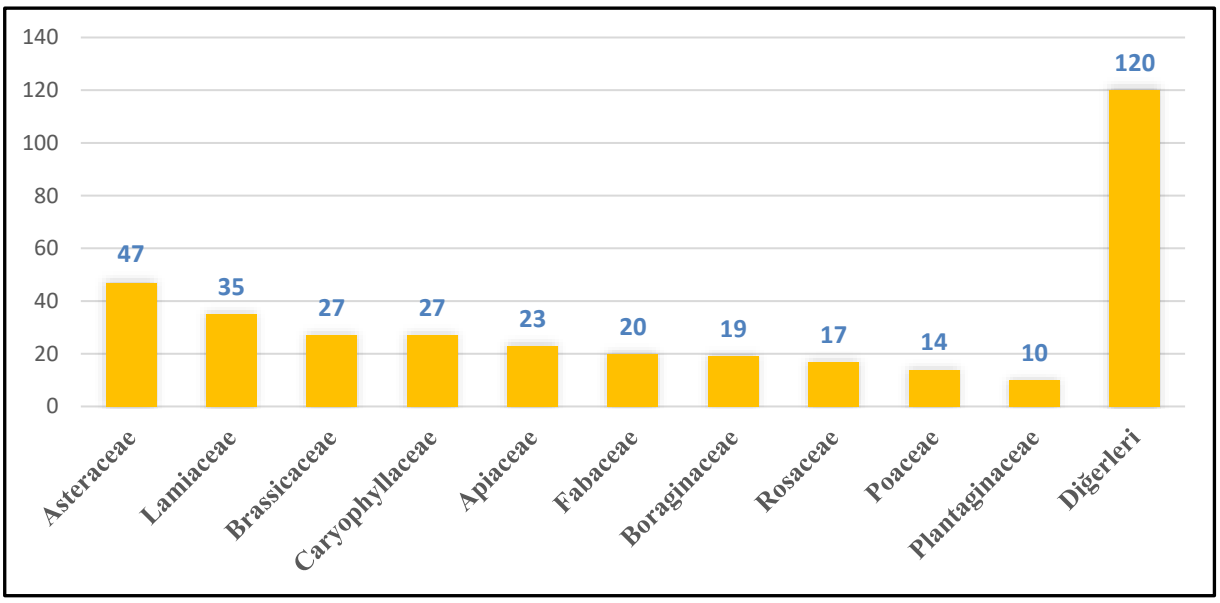
**VIOLACEAE /** Menekşegiller
***Viola modesta*** Fenzl / Sahra menekşesi, 24, YÖ775, 19, YÖ776, 20, YÖ802, T.

**VITACEAE /** Asmagiller
***Vitis vinifera*** L. / Asma, 9, 509, Fa.

**ZYGOPHYLLACEAE /** Çobançökertengiller
***Tribulus terrestris*** L. / Çobançökerten, 17, YÖ551, Ir.-Tur., T.

## 4. Tartışma ve Sonuç

Türkiye Florası'nda en fazla takson sayısına sahip olan ilk familyalar sıra ile Asteraceae, Fabaceae, Lamiaceae, Brassicaceae ve Poaceae şeklindedir. Araştırma sahasında tespit edilen ilk 10 familya bazı familya, Türkiye Florası'ndaki ilk 10 familya olmakla birlikte sıralamaları değişiklik gösterebilmektedir (Davis, 1965-1985). Araştırma alanında en çok takson içeren familyalar sıra ile Asteraceae (47 takson), Lamiaceae (35 takson), Brassicaceae, Caryophyllaceae (27 takson), Apiaceae (23 takson), Fabaceae (20 takson), Boraginaceae (19 takson), Rosaceae (17 takson), Poaceae (14 takson) ve Plantaginaceae (10 takson) olarak belirlenmiştir. Bu familya üyeleri toplam tespit edilen taksonların yaklaşık %64'ünü oluşturmaktadır (Şekil 2).




Şekil 2. Araştırma alanında en çok takson içeren ilk 10 familya ve takson sayıları.

Araştırma sahasında tespit edilen taksonların 30'u endemiktir. Endemik taksonlardan 5'i Tehlikede (EN), 3'ü Tehdide yakın (NT) diğerleri ise Duyarlı (VU) ya da Düşük riskli (LC) kategorilerinde yer almaktadır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Araştırma alanında tespit edilen endemik taksonlar ve tehlike kategorileri

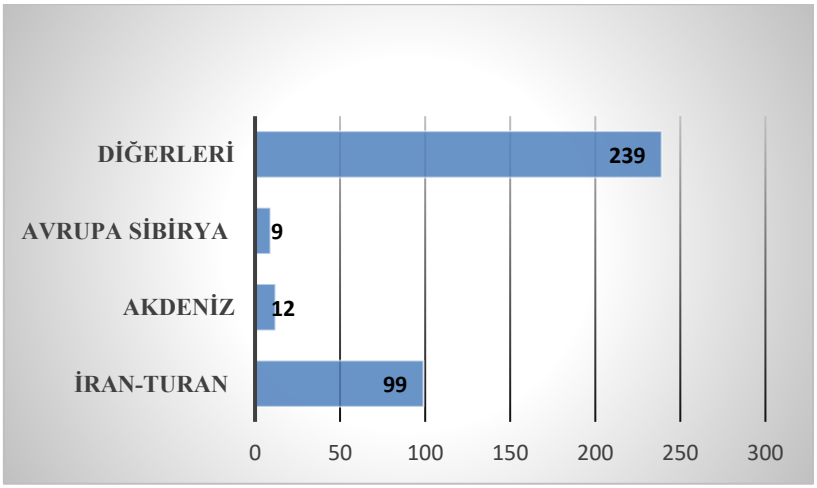
| **Familya** | **Takson** | **Tehlike Kategorisi** |
|---|---|---|
| Apiaceae | *Chaerophyllum leucolaenum* Boiss. | VU |
| | *Rhabdosciadium microcalycinum* Hand.-Mazz. | VU |
| | *Trigonosciadium intermedium* Freyn-Sint. Ex. Sint. | EN |
| Asteraceae | *Achillea schischkinii* Sosn. | LC |
| | *Gundelia hakkariensis* | VU |
| | *Inula helenium* subsp. *orgyalis* (Boiss.) Grierson | NT |
| | *Scorzonera semicana* DC. | LC |
| Brassıcaceae | *Alyssum pateri* subsp. *pateri* Nyar. | LC |
| | *Alyssum pateri* subsp. *prostratum* (Nyar) T.R.Dudley | LC |
| | *Isatis aucheri* Boiss. | LC |
| | *Isatis bitlisica* P.H.Davis | EN |
| Boragınaceae | *Alkanna froedinii* Rech. f. | LC |
| | *Onosma neglecta* Riedl. | LC |
| | *Onosma proballanthera* Rech. f. | LC |
| Boragınaceae | *Paracaryum cristatum* subsp. *cristatum* (Schreb) Boiss | LC |
| | *Rindera caespitosa* A.D.C. Bunger | LC |
| Caryophyllaceae | *Cerastium armeniacum* Gren. | LC |
| | *Gypsophila bitlisensis* Barkoudah | VU |
| | *Paronychia turcica* Chaudri | LC |
| | *Saponaria prostrata* subsp. *anatolica* Hedge | LC |
| | *Silene capitellata* Boiss. | LC |
| Irıdaceae | *Gladiolus attilae* Kit Tan, B.Mathew & A.Baytop | VU |

Çizelge 1. Araştırma alanında tespit edilen endemik taksonlar ve tehlike kategorileri (devam)

| Familya | Takson | Tehlike Kategorisi |
|---|---|---|
| Lamıaceae | *Cyclotrichium glabrescens* (Boiss&Kotschy ex Rech. f.) Leblebici | EN |
| | *Marribium parviflorum* subsp. *oligodon* (Boiss.) Seybold | LC |
| | *Origanum acutidens* (Hand.-Mazz.) letsw. | LC |
| | *Salvia pilifera Montbret & Aucher ex Benth.* | LC |
| | *Scutellaria orientalis* subsp. *carica* J.R.Edm. | EN |
| | *Sideritis vulcanica* Hub.-Mor. | VU |
| | *Stachys megalodonta* subsp. *mardinensis* R.Bhattacharjee | NT |
| Rosaceae | *Sanguisorba armena* Boiss. | NT |

Türkiye; İran-Turan Avrupa-Sibirya ve Akdeniz fitocoğrafik bölgeleri içerisinde yer almaktadır (Kürşat & Karataş, 2017; Avcı, 1993; Avcı, 2005). Çalışma sahası İran-Turan fitocoğrafik bölgesi içinde yer almaktadır. İran-Turan, otsu bitki türleri bakımından zengin aynı zamanda endemik taksonların da en fazla olduğu fitocoğrafik bölgedir (Atalay, 1994; Avcı 2005; Kürşat & Karataş, 2017; Kotan & Aksoy, 2022). Bitlis Çayı Vadisi ve çevresinde yaklaşık 900-950 bitki taksonu yayılış göstermektedir. Bölgede bulunan bitkilerin büyük çoğunluğu İran-Turan flora bölgesinin bileşenleri olmakla birlikte, Akdeniz ve Avrupa-Sibirya flora bölgelerine ait bitkiler de bulunmaktadır (Altıok & Behçet, 2005).

Tespit edilen taksonların fitocoğrafik bölgelere göre dağılımı şöyledir. İran-Turan 99 (%27.6) takson, Akdeniz 12 (%3.3) takson, Avrupa Sibirya 9 (%2.9) takson ve çok bölgeli veya fitocoğrafik bölgesi bilinmeyenler 239 (%66.4) takson şeklindedir (Şekil 3).




Şekil 3. Araştırma alanında en çok takson içeren ilk 10 familya ve oranları.

Çalışma sahası İran-Turan fitocoğrafik bölgesi içinde yer alması, İran – Turan fitocoğrafik bölgesi üyelerinin fitocoğrafik bölgesi belli olmayanlar'dan sonra ilk sırada yer almasına neden olmaktadır. Araştırma alanının nem oranı düşük olmasından dolayı Avrupa–Sibirya fitocoğrafik bölge elementlerinin en az sayıda olması nedeni muhtemeldir. Araştırma sahasına en yakın (Altıok & Behçet, 2005; Kürşat & Karataş, 2017) çalışmalarda Fitocoğrafik sıralama aynı iken diğer alanlarda Avrupa-Sibirya fitocoğrafik bölgesi Akdeniz fitocoğrafik bölgesinin önünde yer almaktadır (Altan & Behçet, 1995; Keser & Özgökçe, 2019).

Araştırma sahasında belirlenen bitkilerin hayat formlarına bakıldığında, alanda step vejetasyonunun hâkim olmasından dolayı Hemikriptofitler'in birinci sırada yer almaktadırlar (Akman ve ark., 2011). Araştırma sahasında tespit edilen bitkilerin hayat formlarına göre dağılımı Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Araştırma alanında tespit edilen taksonların hayat formları

| Hayat Formları | Sayı | Oran(%) |
|---|---|---|
| Hemikriptofit | 175 | %48.8 |
| Fanerofit | 26 | %7.2 |
| Kamefit | 27 | %7.5 |
| Kriptofit | 21 | %5.8 |
| Terofit | 82 | %22.9 |

Sonuç olarak, bu çalışmada; Gümüşkanat Şelalesi (Mutki/Bitlis) Çevresinin Florası araştırıldı. 2023 – 2024 yılları arasında gerçekleştirilen bu araştırmanın arazi çalışmaları ile 924 bitki örneği toplandı. Toplanan bu bitki örneklerinin teşhisi sonucu; 57 familyaya ait 359 takson tespit edildi. Bunların 5'i Pteridophyta, 353'ü Spermatophyta divisiolarına aittir. Spermatophyta üyelerinden 1'i Gymnospermae ve 358'i Angiospermae alt divisiosuna dahildir. Angiospermae'lerin 332'u Dicotyledoneae ve 27'si Monocotyledoneae sınıfında yer almaktadır**.**

## Teşekkür

Bu çalışmayı, maddi açıdan destekleyen Eren Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BEBAP 2023.11)'ne teşekkür ederiz.

## Kaynakça

Akman, Y., Ketenoğlu, O., & Kurt, F. (2011). *Vejetasyon ekolojisi ve araştırma metodları*. Palme Yayınları, Ankara.

Altan Y., & Behçet, L. (1995). Hizan (Bitlis) florası. *Turkish Journal of Botany, 19*(3), 331-344.

Altiok, A., & Behçet, L. (2005). The flora of Bitlis river valley. *Turkish Journal of Botany, 29*(5), 355-387.

Anonim. (2023). Bizimbitkiler. Erişim tarihi: 10.11.2023. https://bizimbitkiler.org.tr/yeni/demos/technical/

Atalay, İ. (1994). *Türkiye vejetasyon coğrafyası*. Ege Üniversitesi Yayını, İzmir.

Avcı, M. (1993). Türkiye'nin flora bölgeleri ve Anadolu Diagonali'ne bir yaklaşım. *Türk Coğrafya Dergisi, 28*, 225-248.

Avcı, M. (2005). Çeşitlilik ve endemizm açısından Türkiye'nin bitki örtüsü. *Coğrafya Dergisi*, *13*, 27-55.

Behçet, L. (1991). Süphan Dağı (Bitlis) florası. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *1*(1), 29-38.

Bitlis Valiliği. (2023). *Mutki*, T.C. Bitlis Valiliği. Erişim tarihi: 18.01.2023. http://www.bitlis.gov.tr/mutki

Davis, P. H. (Eds.). (1965-1985). *Flora of Turkey and the east aegean islands. Vol.1-9*, Edinburgh Univ. Press, Edinburgh.

Davis, P. H., Mill, R. R., & Tan, K. (Eds.) (1988). *Flora of Turkey and the east aegean islands. Vol.10, (supplement 1),* Edinburgh Univ. Press, Edinburgh.

Demir, İ., & Behçet, L. (2019). Zernek Barajı çevresi (Gürpınar-Van)'nin florası. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, *8*(2), 336-360. https://doi.org/10.17798/bitlisfen.427152

Ekim, T., Koyuncu, M., Vural, M., Duman, H., Aytaç, Z., & Adıgüzel, N. (2000). *Türkiye bitkileri kırmızı kitabı*. Türkiye Tabiatını Koruma Derneği ve Yüzüncü Yıl Üniv., Ankara.

Göncüoğlu, M. C., & Turhan, N. (1985). 1: 100 000 ölçekli açınsama nitelikli Türkiye jeoloji haritaları serisi No: 38. Erişim tarihi: 20.05.2024. https://users.metu.edu.tr/mcgoncu/papers/MTA-1_100.000-Mus.pdf

Günal, N. (2020). Türkiye'de bitki coğrafyası araştırmaları. *Türkiye Araştırmaları Literatür Dergisi*, *18*(35), 47-75.

Güner, A., Özhatay N., Ekim, T., & Başer, K. K. C. (2000). *Flora of Turkey and the east aegean islands. Vol. 11*" Edinburgh Univ. Press, Edinburgh.

Güner, A., Aslan, S., Ekim, T., Vural, M., & Babaç, M. T. (2012). *Türkiye bitkileri listesi (Damarlı bitkiler)*. Nezahat Gökyiğit Botanik Bahçesi ve Flora Araştırmaları Derneği Yayını, İstanbul.

IPNI. (2022). *International plant names index*, The Royal Botanic Gardens, Kew, Harvard University Herbaria & Libraries and Australian National Botanic Gardens. Erişim tarihi: 03.04.2025. http://www.ipni.org

Keser, A. M., & Özgökçe, F. (2019). The flora of Karz (Garez) Mountain (Tatvan, Bitlis/Turkey). *Biological Diversity and Conservation, 12*(2). 78-91. https://doi.org/10.5505/biodicon.2019.46220

Kotan, M., & Aksoy, N. (2022). Bardız çayı vadisinin endemik ve nadir bitkileri (Erzurum-Şenkaya). *Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi Ormancılık Dergisi*, *18*(1), 77-87.

Kürşat, M., & Karataş, M. (2017). Flora of Kambos Mountain (Bitlis/Turkey). *Biological Diversity and Conservation*, *10*(2), 93-112.

Özhatay, N., Kültür, Ş., & Gürdal, B. (2013). Check-list of additional taxa to the supplement flora of Turkey VI. *Journal of Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, *43*(1), 33-83.

Özhatay, N., Kültür, Ş., & Gürdal, B. (2015). Check-list of additional taxa to the supplement flora of Turkey VII. *Journal of Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, *45*(1), 61-86.

Özhatay, N., Kültür, Ş., & Gürdal, B. (2017). Check-list of additional taxa to the supplement flora of Turkey VIII. *Journal of Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, *47*(1), 30-44. https://doi.org/10.5152/IstanbulJPharm.2017.006

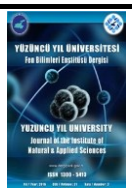
Özhatay, N., Kültür, Ş., & Gürdal, B. (2019). Check-list of additional taxa to the supplement flora of Turkey IX. *Journal of Faculty of Pharmacy of Istanbul University*, *49*(2), 105-120. https://doi.org/10.26650/IstanbulJPharm.2019.19037

Raunkiaer, C. (1934). *The life forms of plants and statistical plant geography*. Clarendon Press, Oxford.

Weather Spark. (2024). Mutki Bölgesinde Yıl Boyu İklim ve Hava Durumu. Erişim tarihi: 25.11.2024. https://tr.weatherspark.com/y/102014/Mutki-T%C3%BCrkiye-Ortalama-Hava-Durumu-Y%C4%B1l-Boyunca

Yapar, Y., & Behçet, L. (2024). Arıcak ilçesi (Elazığ–Türkiye) florası. *Bağbahçe Bilim Dergisi*, *11*(2), 109-142. https://doi.org/10.35163/bagbahce.1430841

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi

# Kars ili Endemik ve Nadir Bitki Türlerinin Tanımlanmasında ITS1 ve ITS2 Gen Bölgelerinin Etkinliği

**Funda ÖZDEMİR DEĞİRMENCİ*[1], Asiye ULUĞ[2], Gül Esma AKDOĞAN KARADAĞ[3], Fevzi ÖZGÖKÇE[4]**

[1] Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, 40100, Kırşehir, Türkiye
[2] Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 36000, Kars, Türkiye
[3] Kafkas Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 36000, Kars, Türkiye
[4] Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü, 65080, Van, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: funda07@gmail.com

**Öz:** DNA barkodlama, bitki türlerinin genetik düzeyde doğru ve güvenilir şekilde tanımlanmasını sağlayan etkili bir yöntemdir. Bu çalışmada, Kars iline özgü endemik bitki türlerinin moleküler karakterizasyonu ve filogenetik ilişkilerinin belirlenmesi amacıyla ITS1 ve ITS2 barkod gen bölgeleri kullanılmıştır. Elde edilen DNA dizileri, her iki bölgenin de moleküler tanımlama için yüksek çözünürlük sunduğunu, ancak ITS2 bölgesinin tür düzeyinde daha fazla bilgi içeriği ve yüksek nükleotit çeşitliliği sağladığını göstermektedir. Genetik çeşitlilik analizleri sonucunda bazı türlerde yüksek nükleotit çeşitliliği ve özgün mutasyonlara rastlanırken, bazı türlerde ise oldukça korunmuş dizilere ve sınırlı düzeyde genetik farklılıklara rastlanmıştır. ITS1 ve ITS2 bölgelerinin birlikte kullanımı, taksonomik sınıflandırmanın daha güvenilir ve kapsamlı bir şekilde gerçekleştirilmesine olanak tanımaktadır. Bu çalışmada, iki gen bölgesi için elde edilen ve veri tabanına yüklenen genetik barkodlar, Türkiye'nin, özellikle Kars ilinin biyolojik çeşitliliğinin ulusal ve uluslararası düzeyde belgelenmesine ve korunmasına önemli bir katkı sunacaktır. Ayrıca, çalışma sonuçları bölgenin biyocoğrafyası ve ekolojik süreçlerine ilişkin yeni araştırmalara bilimsel bir temel sağlayarak, biyolojik çeşitliliğin korunması ve taksonomik doğrulama çalışmalarına değerli bir kaynak oluşturma potansiyeline sahiptir.

**Anahtar Kelimeler:** DNA barkodlama, Endemik, Filogenetik, ITS1, ITS2

# The Effectiveness of ITS1 and ITS2 Gene Regions in the Identification of Endemic and Rare Plant Species in Kars Province

**Abstract:** DNA barcoding is an effective method for accurate and reliable plant species identification at the genetic level. In this study, the ITS1 and ITS2 barcode gene regions were used to characterise the molecular diversity and determine the phylogenetic relationships of endemic plant species from Kars Province. The DNA sequences obtained indicate that both regions provide high resolution for molecular identification; however, the ITS2 region provides greater nucleotide diversity and higher information content at the species level. Genetic diversity analyses revealed high nucleotide variation and the presence of singleton mutations in some species, while others exhibited highly conserved sequences with limited genetic divergence. The combined use of ITS1 and ITS2 regions allows a more reliable and comprehensive taxonomic classification. In this study, the genetic barcodes obtained for the two gene regions have been uploaded to the database, thus contributing significantly to the documentation and conservation of the biodiversity of Türkiye, in particular Kars province, both nationally and internationally. In addition, the results of this study provide a scientific basis for new research on the biogeography and ecological processes of the region, providing a valuable resource for biodiversity conservation and taxonomic validation studies.

**Keywords:** DNA barcoding, Endemic, ITS1, ITS2, Phylogenetics

Gönderilme Tarihi: 05.04.2025
Kabul Tarihi: 02.07.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Özdemir Değirmenci, F., Uluğ, A., Akdoğan Karadağ, G. E., & Özgökçe, F. (2025). Kars ili endemik ve nadir bitki türlerinin tanımlanmasında ITS1 ve ITS2 gen bölgelerinin etkinliği. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 485-498. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1670379

## 1. Giriş

Türkiye, Akdeniz, İran-Turan ve Avrupa-Sibirya gibi üç büyük floristik bölgenin kesişim noktasında yer alması nedeniyle, dünya genelinde bitki çeşitliliği açısından en zengin ülkeler arasında kabul edilmektedir (Davis, 1988). Ülkenin yedi coğrafi bölgesinde görülen farklı iklim koşulları, topoğrafik çeşitlilik, jeolojik ve jeomorfolojik yapıların zenginliği ile deniz, göl ve akarsu gibi çeşitli su ekosistemlerinin varlığı, Türkiye florasının zenginliğini destekleyen başlıca çevresel faktörlerdir (Güneş & Özba, 2014). Yaklaşık 10.000'den fazla bitki türünü barındıran Türkiye, bu türlerden 3.035'inin endemik olması nedeniyle önemli bir bitki biyoçeşitliliği merkezidir (Güneş & Özba, 2014; POWO, 2025). Türkiye'nin floristik zenginliğine önemli ölçüde katkı sunan bölgelerden biri olan Doğu Anadolu'da yer alan Kars ili, uluslararası ölçütlere göre belirlenen ve doğa koruma açısından öncelikli alanlar arasında kabul edilen "Önemli Bitki Alanları (ÖBA)" kapsamında değerlendirilen 144 bölgeden üçünü Çıldır Gölü, Allahuekber Dağları ve Sarıkamış Ormanları sınırları içerisinde barındırmaktadır (Özhatay ve ark., 2005). Ağırlıklı olarak İran-Turan floristik bölgesinin özelliklerini taşıyan Kars, kuzey kesimlerinde Avrupa-Sibirya, güneyde ise Iğdır çevresinde Akdeniz flora bölgesinin etkisini göstermektedir. Bu üç büyük flora bölgesinin geçiş kuşağında yer alması ve Kafkasya'ya komşu konumu, ilin bitki örtüsünü ekolojik ve floristik açıdan daha da çeşitlendirmektedir. Bugüne dek Kars ilinde saptanan 1.615 bitki türü, Türkiye florasının yaklaşık %16'sını oluşturmaktadır. Bu türlerden 71'i endemiktir ve bunların 12'si yalnızca Kars'a özgü lokal endemik türlerdir (Güneş & Özba, 2014).

Bölgenin sahip olduğu bu değerli bitki çeşitliliği çeşitli doğal ve antropojenik tehditler nedeniyle baskı altındadır. Özellikle küresel iklim değişikliğine bağlı olarak artan sıcaklıklar ve değişen yağış rejimleri, yüksek rakımlı alanlarda yaşayan hassas türlerin yaşam alanlarını daraltmakta, alt kuşaklardan gelen türlerle artan rekabet baskısı altında bırakmaktadır (Demir ve ark., 2009). Aşırı ve düzensiz otlatma faaliyetleri, özellikle step ve subalpin kuşaklarda habitat bütünlüğünü bozarak endemik ve nadir türlerin yayılış alanlarında ciddi ekolojik tahribatlara yol açmaktadır (Erken ve ark., 2022). Endemik ve nadir bitki türleri, sınırlı yayılış alanları ve düşük ekolojik toleransları nedeniyle biyolojik çeşitliliğin korunmasında özel önem taşımaktadır. Habitat kaybı, iklimsel değişkenlikler ve insan faaliyetlerinden kaynaklanan tehditler karşısında yüksek duyarlılık gösteren bu türlerin genetik çeşitliliklerinin belirlenmesi ve doğru taksonomik teşhislerinin yapılması, hem koruma biyolojisi hem de sistematik botanik açısından kritik öneme sahiptir (Myers ve ark., 2000; Mace ve ark., 2008; Nohutçu ve ark., 2019). Ancak geleneksel morfolojik tanımlama yöntemleri, fenotipik plastisite, mevsimsel varyasyonlar ve ekolojik koşullardaki farklılıklar nedeniyle çoğu zaman yetersiz kalabilmektedir (CBOL Plant Working Group, 2009). Bu nedenle, DNA barkodlama yöntemleri; tür düzeyinde kesin teşhis imkânı sunan, türler arası genetik farklılıkların ortaya konulmasına olanak tanıyan ve filogenetik ilişkilerin çözülmesinde etkili olan modern moleküler yaklaşımlar arasında öne çıkmaktadır (Hebert ve ark., 2003).

DNA barkodlama yöntemlerinde yaygın olarak kullanılan genetik belirteçlerden biri olan internal transcribed spacer (ITS) bölgesi, özellikle ITS1 ve ITS2 dizileri, bitkilerin moleküler düzeyde tanımlanması ve filogenetik ilişkilerinin ortaya konulmasında önemli bir araç olarak öne çıkmaktadır (Baldwin ve ark., 1995; Coleman, 2003; Chen ve ark., 2010). ITS bölgeleri, nükleer ribozomal DNA (nrDNA) üzerinde yer alan ve transkripsiyona uğrayan aralıkları temsil eder; ITS1 bölgesi 18S ve 5.8S rRNA genleri arasında, ITS2 ise 5.8S ve 28S rRNA genleri arasında konumlanmaktadır (White ve ark., 1990). Bu diziler, yüksek oranda korunmuş rRNA genleri ile çevrelendikleri için evrensel primerler aracılığıyla kolaylıkla amplifiye edilebilmekte ve geniş bir bitki taksonomik yelpazesinde tür düzeyinde ayırt edici özellikler sunmaktadır (Chase ve ark., 2005; Chen ve ark., 2010; Mishra ve ark., 2016; Bhat ve ark., 2024). Yüksek kopya sayısına sahip bu iki gen bölgesi karasal bitki türlerini cins düzeyinde ayırma gücüne sahiptir (Chase ve ark., 2007; Kang ve ark., 2017). ITS gen bölgesi farklı bitki gruplarının sistematik çalışmalarında en çok kullanılan DNA barkod bölgesi olmasının yanı sıra plastid DNA barkod bölgelerine göre türler arası ayrım yapma gücü daha fazladır (Letsiou ve ark., 2024).

ITS1 ve ITS2 dizileri, endemik ve nadir bitki türlerinin moleküler teşhisinde önemli avantajlar sağlamaktadır. Türler arası yüksek seviyede nükleotid varyasyonu göstermeleri, özellikle filogenetik olarak yakın akraba türlerin ayırt edilmesinde bu bölgeleri oldukça etkili hale getirmektedir (Kress ve ark., 2005; Sokolowska ve ark., 2022; Letsiou ve ark., 2024). Ayrıca bu diziler, yalnızca bitkiler değil; mantarlar, algler ve likenler gibi çok çeşitli organizma gruplarında yaygın şekilde kullanılmakta olup, onları evrensel nitelikte bir barkod bölgesi haline getirmiştir (Schoch ve ark., 2012; Banchi ve ark., 2018). Çin florasında gerçekleştirilen kapsamlı bir çalışmada, ITS barkod bölgesinin bitkilerin yaklaşık

%92'sini doğru bir şekilde teşhis edebildiği rapor edilmiştir (China Plant BOL Group, 2011). Ayrıca farklı bitki aileleri ile yapılan tanımlama çalışmalarında ITS gen bölgesinin etkinliği gösterilmiştir (Michel et al., 2016; Won & Renner, 2005). Bu durum, özellikle endemik ve dar yayılışlı türlerin tanımlanması açısından ITS bölgelerinin taksonomik doğruluk ve koruma biyolojisine katkı potansiyelini ortaya koymaktadır. Moleküler düzeyde gerçekleştirilen bu teşhisler, yalnızca türlerin sistematik konumunu netleştirmekle kalmayıp, aynı zamanda populasyon düzeyinde genetik çeşitliliğin değerlendirilmesine ve türlerin korunmasına yönelik stratejilerin geliştirilmesine de temel oluşturmaktadır.

Filogenetik analizlerde ITS1 ve ITS2 bölgelerinin kullanımı, endemik türlerin evrimsel ilişkilerinin çözülmesini sağlarken, morfolojik olarak benzer fakat genetik olarak farklılaşmış türlerin ayrımında da yüksek çözünürlük sunmaktadır. Bununla birlikte, bazı bitki gruplarında ITS bölgelerinin çoklu kopyalar hâlinde bulunması (örneğin paraloglar ya da psödogenler), aynı birey içerisinde dizisel heterojenliklere neden olabilmekte ve bu durum filogenetik analizlerin yorumlanmasında dikkat gerektirmektedir (Alvarez & Wendel, 2003). Ayrıca, bazı türlerde ITS bölgelerinin amplifikasyonunda veya sekans analizinde teknik zorluklarla karşılaşılabilmekte olup, bu gibi durumlarda tamamlayıcı genetik belirteçlerin kullanımı gerekebilmektedir (Hollingsworth ve ark., 2011).

Ulug ve ark. (2025), Kars ilinden örnekledikleri ve bu çalışmadaki 11 türle ortak olan toplam 14 endemik bitki türü üzerinde gerçekleştirdikleri araştırmada, trnH-psbA, maturase K (matK), ve ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase large subunit (rbcL) kloroplast gen bölgelerini çoğaltarak bu türlerin moleküler düzeyde tanımlanmasına katkı sağlamışlardır. Bu çalışmanın temel amacı ise, Kars iline özgü endemik ve nadir bitki türlerinin tanımlanmasında, söz konusu kloroplast gen bölgelerine ek olarak ITS1 ve ITS2 barkod bölgelerinin etkinliğini karşılaştırmalı olarak değerlendirmektir. Bu kapsamda, ITS1 ve ITS2 dizileri kullanılarak hedef türler arasında genetik çeşitlilik analizi gerçekleştirilmiş; filogenetik ilişkiler ortaya konmuş ve her iki barkod bölgesinin türler arasındaki ayrımı sağlama kapasitesi analiz edilmiştir. Elde edilen moleküler veriler, Kars ilinin floristik zenginliğini bilimsel olarak belgelemenin yanı sıra, bölgedeki endemik ve nadir bitki türlerinin korunmasına ve sürdürülebilir yönetimine yönelik uygulamalara bilgi temeli sunmayı amaçlamaktadır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Bitki örnekleri ve DNA izolasyonu

Üçü lokal endemik olmak üzere toplam 12 endemik bitki türü, Kars ilinde Önemli Bitki Alanları (ÖBA) olarak tanımlanan ekolojik bölgelerden toplanmıştır (Özhatay ve ark., 2005). Özellikle Çıldır Gölü, Allahuekber Dağları, Kağızman ve Sarıkamış Ormanları çevresinden araştırma materyali için belli aralıklarla araziye çıkılarak bitki materyali temin edilmiştir. Bitki numunelerin teşhisinde Türkiye Florası (Davis ve ark., 1970; Davis ve ark., 1988; Güner ve ark., 2000)'ndan faydalanılmıştır. Araştırmanın yapılabilmesi için her bir popülasyondan yeterli miktarda toplanan bitki örnekleri, numaralandırıldıktan sonra herbaryum tekniklerine uygun olarak kurutulmuş ve kütük numarası verilmiştir. Bu herbaryum materyalleri şu anda Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Herbaryumu (VANF)'nda saklanmaktadır. Örnekleme sürecinde her türün yayılış gösterdiği farklı habitatlardan üçer birey örneklenmiştir (Çizelge 1). Bitkisel materyal olarak her bir endemik türe ait yaprak örnekleri toplanmış ve hücresel bütünlüğün korunmasını sağlamak amacıyla DNA izolasyon sürecine kadar nem alıcı özellikteki silika jel içeren steril plastik torbalarda muhafaza edilmiştir. DNA izolasyonu, yaprak dokularından nükleer DNA'nın saflaştırılması amacıyla Kistler (2012) tarafından geliştirilen modifiye CTAB protokolü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen DNA ekstraktlarının kalite ve saflık değerlendirmesi, 230 nm, 260 nm ve 280 nm dalga boylarında absorbans ölçümleri yapılarak belirlenmiştir. Ölçümler, Biodrop Lite 7141 V.1.0.4 spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1. Kars ilinden örneklenen endemik ve nadir bitkilere ait bilgiler (* Lokal endemik bitkiler)

| Endemik bitki türleri | Habitat | Familya |
|---|---|---|
| * *Onosma nigricaulis* Riedl | Kars | Boraginaceae |
| *Onosma isaurica* Boiss. & Heldr. | Sarıkamış | Boraginaceae |
| *Tragopogon aureus* Boiss. | Kars | Asteraceae |
| *Papaver triniifolium* Boiss. | Çıldır | Papaveraceae |
| *Rosa pisiformis* (Christ) Sosn. | Kars | Rosaceae |
| **Lathyrus karsianus* P.H. Davis | Sarıkamış | Fabaceaea |
| *Astragalus globosus* Vahl | Kısır Dağı | Fabaceae |
| *Salvia rosifolia* Sm. | Kağızman | Lamiaceae |
| *Pastinaca armena* Fisch. & C.A.Mey. subsp. *dentata (*Freyn et Sint.) Chamberlain | Arpaçay | Apiaceae |
| * *Vincetoxicum coskuncelebianus* Makbul & Güven | Çıldır, Taşbaşı Köyü | Apocynaceae |
| *Fritillaria michailovskyi* Fomin | Sarıkamış | Liliaceae |
| *Draba bruniifolia* Steven subsp. *armeniaca* Coode & Cullen | Kars | Brassicaceae |

## 2.2. ITS1 ve ITS2 gen bölgelerinin PCR amplifikasyonu

ITS1 ve ITS2 için polimeraz zincir reaksiyonu (PZR) amplifikasyonu, toplam 20 µl reaksiyon hacminde gerçekleştirilmiştir. PZR reaksiyon karışımı; 4 µl HOT FIREPol Blend Master Mix (Solis BioDyne, Tartu, Estonya), her bir primer çifti için 0.5 µl ileri ve geri primer (ITS1F: GCATCGATGAAGAACGCAGC, ITS1R: TCCTCCGCTTATTGATATGC; ITS2F: GGAAGTAAAAGTCGTAACAAGG, ITS2R: GCTGCGTTCTTCATCGATGC) (White vd., 1990), 5 µl 10 ng seyreltilmiş DNA ve 10 µl deiyonize su içerecek şekilde hazırlanmıştır.

PZR amplifikasyonu, başlangıçta 94 °C'de 4 dakika süresince gerçekleştirilen denatürasyon adımı ile başlatılmıştır. Bunu takiben, her biri 94 °C'de 1 dakika süreyle denatürasyon, 50 saniye boyunca uygun bağlanma sıcaklığında (ITS1 için 59 °C, ITS2 için 60 °C) bağlanma ve 72 °C'de 1 dakika süresince uzatma aşamalarını içeren 35 döngü lük bir amplifikasyon protokolü uygulanmıştır. Son olarak, 72 °C'de 10 dakika süreyle gerçekleştirilen son uzatma adımı ile reaksiyon tamamlanmıştır. Amplifikasyonun başarıyla gerçekleştiğini doğrulamak amacıyla, elde edilen PZR ürünleri %3 agaroz jel elektroforezi ile analiz edilmiştir. Elektroforez işlemi, 90 V gerilim altında 30 dakika süreyle yürütülmüş ve amplifikasyon ürünlerinin varlığı, jelde uygun büyüklükteki bantların gözlemlenmesi ile doğrulanmıştır. DNA fragmentlerinin büyüklük tahminleri için düşük aralıklı DNA merdiveni (BIO BASIC, GM303) kullanılmıştır.

## 2.3. Genetik analizler

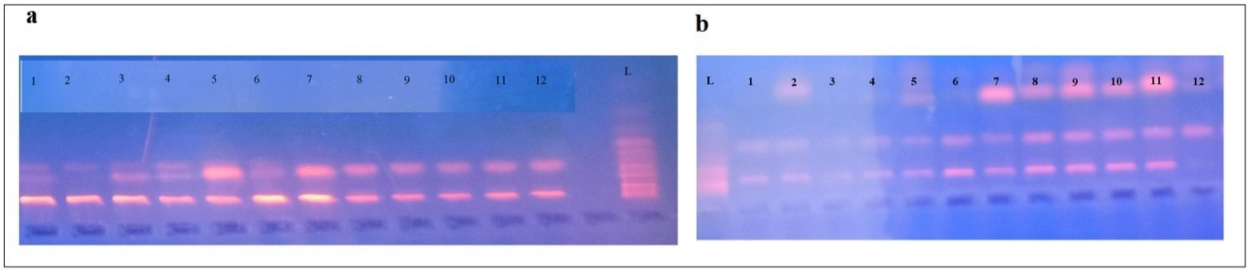
Başarılı bir şekilde amplifiye edilen PZR ürünleri, dizileme öncesinde saflaştırma işlemine tabi tutulmuş ve ardından BM Labosis (Çankaya, Ankara) tarafından Sanger dizileme analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ham dizileme verileri, kromatogram bazında görselleştirme ve değerlendirme amacıyla MEGA11 yazılımı (Tamura ve ark., 2021) kullanılarak incelenmiştir. Dizi hizalama işlemi, çoklu dizi karşılaştırmalarında yaygın olarak kullanılan CLUSTAL yazılımı (Thompson ve ark., 1994) aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Bu süreçte, hizalanan dizilerin bütünlüğü ve doğruluğu dikkatle kontrol edilerek analizlere uygun hale getirilmiştir. Tür düzeyinde tanımlamayı doğrulamak amacıyla, hizalanan diziler GenBank veri tabanında bulunan referans dizilerle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma işlemi, National Center for Biotechnology Information (NCBI, 2024) veri tabanı tarafından sağlanan BLASTn algoritması (https://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast) (Altschul ve ark., 1990) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sırasında, sorgu kapsamı (query coverage) ve dizi

kimliği (sequence identity) gibi temel parametreler dikkate alınarak, çalışmada elde edilen dizilerin tür düzeyindeki kimlikleri ile en yakın akraba türlerle olan benzerlikleri değerlendirilmiştir. Her bir barkod için ayrı ayrı filogenetik analizler MEGA11 yazılımı (Tamura ve ark., 2021) ile gerçekleştirilmiştir. Her tür için ayrı olarak gerçekleştirilen filogenetik analizler ilgili türün ITS1 ve ITS2 barkod gen bölgesi için elde edilen sekansı ve bu sekansın NCBI veri tabanında en yüksek eşleşme ve benzerlik gösterdiği aynı cinse ait akraba türlerin sekansları kullanılarak yapılmıştır.

## 3. Bulgular

### 3.1. ITS1 ve ITS2 gen bölgesi ile tür tanımlaması

ITS1 ve ITS2 gen bölgeleri endemik ve nadir bitkiler için başarılı bir şekilde amplifiye edilmiştir (Şekil 1). Her bitki türü adına bir örneğin DNA dizisi elde edilmiştir. 12 endemik bitki taksonunun ITS1 ve ITS2 gen bölgesi dizilimi analiz edilerek, elde edilen dizilerin GenBank veri tabanındaki referans dizilerle karşılaştırılması yapılmıştır (Çizelge 2 ve Çizelge 3). BLAST analizleri, incelenen tüm türlerin ITS1 ve ITS2 gen bölgesi dizilerinin en yakın akraba türlerle yüksek oranda benzerlik gösterdiğini ortaya koymuştur. Kars ilinde yayılış gösteren 12 endemik bitkiye ait genetik çeşitlilik, dağılım ve ekolojik özellikler hakkında önemli bilgiler sağlayan 24 yeni genetik barkod üretilmiştir. Bu genetik barkodlar için alınan aksesyon kodları NCBI, GenBank veri tabanına yüklenmiştir (Çizelge 2 ve Çizelge 3).




Şekil 1. (a) ITS1 gen bölgesine ait jel elektroforez görüntüsü, (b) ITS2 gen bölgesine ait jel elektroforez görüntüsü 1: *L. karsianus,* 2: *A. globosus,* 3: *S. rosifolia,* 4: *L. galactophyllum,* 5: *O. isaurica,* 6: *O. nigricaulis,* 7: *P. armena* subsp. *dentata,* 8: *R. pisiformis,* 9: *P. triniifolium,* 10: *T. aureus,* 11: *V. coskuncelebianus* 12: *D. bruniifolia* subsp. *armeniaca*, L:Düşük aralıklı (50-500 bç) DNA merdiveni.

Çalışılan endemik bitki türlerinin ITS1 gen bölgesi için eşleşme sonuçları ve alınan aksesyon kodları Çizelge 2'de verilmiştir. ITS1 gen bölgesi için *Pastinaca armena* subsp. *dentata*, *Pastinaca armena* örneği ile eşleşme göstermiştir (MT254215.1). *Fritillaria michailovskyi'* de aynı türle (HE656030.1) %100 benzerlik oranı ile eşleşme göstermiştir. Her ne kadar *Onosma isaurica, Onosma nigricaulis* ve *Tragopogon aureus* türleri için NCBI veri tabanında yayınlanmış ITS1 ve ITS2 gen dizileri mevcut olsa da (*O. isaurica, O. nigricaulis* ve *T. aureus* türleri için sırasıyla aksesyon kodları: MK321815.1, MK321815.1, KF050364.1) bu türler aynı türlerle eşleşme göstermemiştir. Bunun yerine aynı cinsteki diğer yakın türlerle eşleşme göstermiştir. Çalışılan diğer endemik türler, NCBI GenBank veri tabanında bu türler için daha önce yayınlanmış ITS1 dizisinin bulunmaması nedeniyle aynı türle hizalanma göstermemiştir (NCBI, 2024). Bu endemik bitkiler için elde edilen diziler, aynı cinslere ait akrabalarıyla eşleşme göstermiştir. *Onosma isaurica*, *Onosma visianii* (JX267844.1) ile % 97.42 özdeşlikle en düşük eşleşmeyi gösterirken *Vincetoxicum coskuncelebianus, Vincetoxicum hiriundinaria* (OP756339.1) ile %99.47 benzerlikle en yüksek eşleşmeyi göstermiştir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Çalışılan 12 endemik bitki türü için ITS1 gen bölgesinin GenBank hizalama sonuçları

| Endemik türler | Ürün uzunluğu (bç) | Eşleşen türler | GenBank Aksesyon numarası | Eşleşme yüzdesi | e değeri | Benzerlik yüzdesi |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ITS1 | | | | | | |
| *Onosma nigricaulis* | 378 | *Onosma teuniflora* (FR718864.1) | PQ278968 | 100 | 0 | 98.94 |
| *Onosma isaurica* | 310 | *Onosma visianii* (JX267844.1) | PQ278969 | 100 | 1e-151 | 97.42 |
| *Tragopogon aureus* | 364 | *Tragopogon ruber* (MT922842.1) | PQ278970 | 100 | 0 | 98.63 |
| *Rosa pisiformis* | 328 | *Rosa laxa* (PP906913.1) | PQ278967 | 100 | 2e-160 | 98.78 |
| *Lathyrus karsianus* | 308 | *Lathyrus bauhunii* (AM401032.1) | PQ278964 | 100 | 8e-156 | 98.35 |
| *Astragalus globosus* | 344 | *Astragalus latifolius* (KX954972.1) | PQ278973 | 100 | 2e-175 | 98.84 |
| *Salvia rosifolia* | 303 | *Salvia aucheri var. canescens* (DQ667286.1) | PQ278965 | 100 | 4e-147 | 97.70 |
| *Papaver triniifolium* | 303 | *Papaver armena* (DQ250302.1) | PQ278966 | 100 | 0 | 98.75 |
| *Pastinaca armena* subsp. *dentata* | 387 | *Pastinaca armena* (MT254215.1) | PQ278974 | 100 | 0 | 99.45 |
| *Vincetoxicum coskuncelebianus* | 378 | *Vincetoxicum hiriundinaria* (OP756339.1) | PQ278972 | 100 | 0 | 99.47 |
| *Fritillaria michailovskyi* | 324 | *Fritillaria michailovskyi* (HE656030.1) | PQ859600 | 100 | 2e-17 | 100 |
| *Draba brunifolia* subsp. *armeniaca* | 302 | *Draba brunifolia* (DQ467252.1) | PQ859601.1 | 100 | 0 | 100 |

Çizelge 3. Çalışılan 12 endemik bitki taksonu için ITS2 gen bölgesinin GenBank hizalama sonuçları

| Endemik türler | Ürün uzunluğu (bç) | Eşleşen türler | GenBank Aksesyon numarası | Eşleşme yüzdesi | e değeri | Benzerlik yüzdesi |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ITS2 | | | | | | |
| *Onosma nigricaulis* | 377 | *Onosma erecta* (FR718846.1) | PQ278980 | 100 | 0 | 98.03 |
| *Onosma isaurica* | 407 | *Onosma tenuiflora* (FR718864.1) | PQ278981 | 100 | 0 | 99.73 |
| *Tragopogon aureus* | 400 | *Tragopogon pratensis* (MT922836.1) | PQ278982 | 100 | 0 | 99 |
| *Rosa pisiformis* | 341 | *Rosa phoenicia* (AB043829.1) | PQ278979 | 100 | 2e-179 | 99.41 |
| *Lathyrus karsianus* | 379 | *Lathyrus boissieri* (AM401146.1) | PQ278976 | 100 | 0 | 98.94 |
| *Astragalus globosus* | 400 | *Astragalus latifolius* (KX954972.1) | PQ278984 | 100 | 0 | 99.50 |
| *Salvia rosifolia* | 282 | *Salvia huberi* (KU563800.1 | PQ278977 | 100 | 4e-143 | 99.29 |
| *Papaver triniifolium* | 396 | *Papaver persicum* (PP232209.1) | PQ278978 | 100 | 0 | 98.99 |
| *Pastinaca armena* subsp. *dentata* | 364 | *Pastinaca armena* (MT254215.1) | PQ278984 | 100 | 0 | 99.45 |
| *Vincetoxicum coskuncelebianus* | 378 | *Vincetoxicum mongolicum* (MH712653.1) | PQ278983 | 100 | 0 | 98.68 |
| *Fritillaria michailovskyi* | 362 | *Fritillaria michailovskyi* (HE656030.1) | PQ859605 | 100 | 0 | 100 |
| *Draba brunifolia* subsp. *armeniaca* | 320 | *Draba oligosperma* (NC_049629.1) | PQ859616.1 | 100 | 0 | 99.83 |

ITS2 gen bölgesine yönelik gerçekleştirilen BLAST analizleri, çalışılan tüm endemik bitki türlerinin ITS2 dizilerinin en yakın akraba türlerle yüksek düzeyde benzerlik gösterdiğini ortaya koymuştur. Elde edilen eşleşme oranları %98.03 ile %100 arasında değişmekte olup, tüm türlerde anlamlı düzeyde genetik uyum saptanmıştır (Çizelge 3). ITS1 gen bölgesi ile karşılaştırıldığında, ITS2 dizilerinin benzer şekilde yüksek ayırt ediciliğe sahip olduğu gözlemlenmiştir. *Fritillaria michailovskyi*, ITS1 bölgesinde olduğu gibi ITS2 bölgesinde de aynı türle (HE656030.1) %100 benzerlik oranı ile eşleşmiştir. *Onosma isaurica* (*Onosma tenuiflora*: %99.73), *Astragalus globosus* (*Astragalus latifolius*: %99.50) ve *Pastinaca armena subsp. dentata* (*Pastinaca armena*: %99.45) türleri ise oldukça yüksek düzeyde sekans benzerliği göstermiştir. Bu bulgular, ITS2 bölgesinin söz konusu türler için moleküler tanımlamada güvenilir bir belirteç olduğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, *Onosma nigricaulis* (*Onosma erecta*: %98.03) ve *Papaver triniifolium* (*Papaver persicum*: %98.99) türlerinde gözlemlenen görece düşük benzerlik oranları, bu türlerde ITS2 dizilerinde daha yüksek düzeyde varyasyon olabileceğine ya da mevcut veri tabanlarındaki dizilerin bu türleri tam olarak temsil edemeyebileceğine işaret etmektedir.

### 3.2. ITS1 ve ITS2 gen bölgelerinin filogenetik analizi

ITS1 gen bölgesi için analiz edilen türlerin eşleşen sekans uzunlukları 281 bç (*S. rosifolia*) ile 387 bç (*P. armena* subsp. *dentata*) arasında değişmektedir. Korunan bölge uzunlukları ise 281 bç ile 365 bç arasında olup, bu durum ITS1 gen bölgesinin farklı türler arasında değişen düzeyde korunmuş olduğunu göstermektedir. Farklılık gösteren en fazla filogenetik farklılaşmaya yol açan bölgeler açısından, en fazla varyasyonun *Pastinaca* (34 bölge), *Onosma* (27 bölge) ve *Papaver* (27 bölge) türlerinde gözlendiği tespit edilmiştir. Bu türlerde yüksek düzeyde tekil (singleton) bölge ve parsimonik (filogenetik açıdan bilgilendirici) bölge sayıları da dikkate alındığında, özellikle *Onosma* türlerinin genetik olarak diğer türlerden daha farklı bir konumda olduğu anlaşılmaktadır (Çizelge 4). İndel (insersiyon/delesyon) analizi, ITS1 gen bölgesinde nispeten düşük sayıda indel içeren türlerin baskın olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, *Onosma* türlerinde görülen 10 delesyon bu türlerin filogenetik olarak daha uzak akrabalıkları olabileceğini düşündürmektedir. Nükleotit çeşitliliği en yüksek *Onosma* ve *Papaver* ($\pi = 0.03$) türlerinde gözlemlenmiş olup, bu değerler bu türlerin türler arası genetik çeşitliliğinin diğerlerine kıyasla daha yüksek olabileceğini ortaya koymaktadır. Buna karşılık, *Tragopogon*, *Astaragalus* ve *Pastinaca* türlerinde çeşitliliğin son derece düşük ($\pi \leq 0.01$) olduğu belirlenmiştir, bu da bu türlerde ITS1 gen bölgesinin oldukça korunmuş olduğunu göstermektedir. ITS1 gen bölgesinin GC içeriği %50.3 (*Lathyrus*) ile %64.3 (*Fritillaria*) arasında değişmekte olup, bu oranlar bitki ITS dizileri için beklenen aralıklara uygundur. GC içeriği filogenetik olarak bilgi sağlayan bir özellik olup, yüksek GC oranları genellikle daha korunmuş bölgelerle ilişkilendirilmektedir. *Fritillaria* türlerinin %64.3 ile en yüksek GC içeriğine sahip olması, bu türün diğerlerine kıyasla daha korunmuş bir ITS1 bölgesine sahip olduğunu düşündürmektedir.

Çizelge 4. ITS1 barkod gen bölgesi için filogenetik analiz sonuçları

| Tür/Filogenetik parametreler | *Salvia* | *Lathyrus* | *Papaver* | *Rosa* | *0nosma* | *Vincetoxicum* | *Tragopogon* | *Pastinaca* | *Astragalus* | *Fritillaria* | *Draba* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eşleşen tür sayısı | 11 | 7 | 10 | 10 | 11 | 11 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Eşleşen sekans uzunluğu | 303 | 308 | 303 | 328 | 378 | 381 | 344 | 387 | 344 | 324 | 302 |
| Korunan bölge | 281 | 294 | 276 | 313 | 351 | 365 | 341 | 352 | 339 | 302 | 288 |
| Farklılık gösteren bölge | 22 | 14 | 27 | 13 | 27 | 13 | 3 | 34 | 4 | 22 | 9 |
| Singleton bölge | 13 | 9 | 18 | 10 | 9 | 6 | 1 | 25 | 2 | 9 | 4 |
| Parsimoni bölge | 9 | 5 | 9 | 3 | 18 | 7 | 2 | 8 | 2 | 13 | 5 |
| Indel | - | - | - | 3 | 10 | - | 1 | 1 | 1 | - | - |
| Nükleotit çeşitliliği | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.01 |
| GC içeriği % | 62.6 | 50.3 | 55.9 | 58 | 55.6 | 62.4 | 52.7 | 55.1 | 52.6 | 64.3 | 51.1 |

Çizelge 5. ITS2 barkod gen bölgesi için filogenetik analiz sonuçları

| Tür/Filogenetik parametreler | *Salvia* | *Lathyrus* | *Papaver* | *Rosa* | *0nosma* | *Vincetoxicum* | *Tragopogon* | *Pastinaca* | *Astragalus* | *Fritillaria* | *Draba* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eşleşen tür sayısı | 12 | 8 | 11 | 12 | 13 | 12 | 13 | 12 | 13 | 13 | 10 |
| Eşleşen sekans uzunluğu | 282 | 379 | 396 | 340 | 377 | 378 | 400 | 364 | 400 | 362 | 320 |
| Korunan bölge | 268 | 370 | 355 | 335 | 289 | 363 | 385 | 305 | 380 | 343 | 314 |
| Farklılık gösteren bölge | 13 | 9 | 40 | 5 | 88 | 14 | 15 | 59 | 20 | 19 | 6 |
| Singleton bölge | 4 | 1 | 24 | 2 | 65 | 7 | 7 | 48 | 12 | 10 | 3 |
| Parsimoni bölge | 9 | 8 | 16 | 3 | 23 | 7 | 8 | 11 | 8 | 9 | 3 |
| Indel | - | - | 1 | - | 11 | - | - | - | 2 | - | - |
| Nükleotit çeşitliliği | 0.02 | 0.00 | 0.03 | 0.00 | 0.04 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.01 |
| GC içeriği % | 63.3 | 49.0 | 58.1 | 58.4 | 55.7 | 64.2 | 55.0 | 56 | 51.3 | 65.8 | 54.8 |

ITS2 gen bölgesi için eşleşen sekans uzunlukları 282 bç (*S. rosifolia*) ile 400 bç (*Tragopogon, Astragalus*) arasında değişmektedir. Korunan bölge uzunlukları 268 bç ile 385 bç arasında olup, türler arasındaki değişkenlik ITS2'nin taksonomik ayrım yapabilme gücünü desteklemektedir (Çizelge 5). ITS1 gen bölgesine benzer olarak farklılık gösteren bölge sayısı açısından, en yüksek varyasyon *Onosma* (*88 bölge*), *Pastinaca* (*59 bölge*) ve *Papaver* (*40 bölge*) türlerinde gözlemlenmiştir. Bu yüksek değişkenlik, bu türlerin ITS2 gen bölgesinde nispeten hızlı bir değişim/varyasyon geçirdiğini göstermektedir. Buna karşılık, *Rosa* (5 bölge) ve *Lathyrus* (9 bölge) türlerinde düşük değişkenlik gözlenmiştir, bu da bu türlerde ITS2'nin daha korunmuş olduğunu ortaya koymaktadır. Singleton bölge açısından *Onosma* (65 bölge) ve *Pastinaca* (48 bölge) türlerinde yüksek değerler bulunmuştur. Tekil mutasyonlar içeren bu bölgelerin fazla olması, bu türlerin filogenetik açıdan farklılaşmış olabileceğine işaret etmektedir. Parsimoni bilgilendirici bölgeler açısından *Onosma* (23 bölge) ve *Papaver* (16 bölge) türlerinde nispeten yüksek sayıda filogenetik açıdan ayırt edici bölge gözlemlenmiştir. Bu durum, bu türlerin filogenetik analizlerde daha belirgin ayrımlarla gruplandığını desteklemektedir. Indel analizi, ITS2 bölgesinde nispeten düşük sayıda insersiyon/delesyon olayının gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak, *Onosma* (11 indel) ve *A. globosus* (2 indel) gibi türlerde indel varlığı, bu bölgelerin farklılaşmış olduğuna işaret etmektedir. Nükleotit çeşitliliği ($\pi$) açısından en yüksek değerler ITS1 gen bölgesinde olduğu gibi *Onosma* ($\pi = 0.04$) ve *Papaver* ($\pi = 0.03$) türlerinde gözlemlenmiştir. Buna karşılık, *Lathyrus* ve *Rosa* türlerinde bu değer $\pi = 0.00$ olarak hesaplanmış olup, bu durum bu türlerin ITS2 bölgesinde genetik olarak oldukça korunmuş dizilere sahip olduğunu göstermektedir. ITS2 gen bölgesinin GC içeriği %49.0 (*Lathyurs*) ile %65.8 (*Fritillaria*) arasında değişmektedir. ITS dizilerinde GC oranı genellikle sekans stabilitesi ve varyasyon hızı ile ilişkilendirilir. Yüksek GC oranına sahip türler, daha korunmuş gen bölgelerine sahip olmakta ve bu türler arasında daha yakın filogenetik ilişkiler bulunmaktadır. Özellikle *Fritillaria* ve *Vincetoxicum* türlerinin yüksek GC içeriğine sahip olması, bu türlerin ITS2 dizilerinin diğer türlere kıyasla daha az değişkenlik gösterdiğini düşündürmektedir. Buna karşılık, *Lathyrus* türlerinde düşük GC içeriği gözlemlenmiş olup, bu durum bu türlerin ITS2 bölgesinin zaman içinde mutasyon süreçlerde daha fazla değişikliğe uğramış olabileceğini göstermektedir (Çizelge 5).

## 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, ITS1 ve ITS2 gen bölgeleri kullanılarak incelenen endemik ve nadir bitki türlerinin genetik kimlikleri başarıyla doğrulanmış, türlerin referans dizilerle olan ilişkileri ortaya konmuştur. Her iki gen bölgesi de yüksek benzerlik oranları sunarak moleküler düzeyde tanımlamada etkinliklerini göstermiştir.

ITS1 gen bölgesi analizleri, bazı türlerin (örneğin *Fritillaria michailovskyi* ve *Pastinaca armena subsp. dentata*) kendi türlerine ait referans dizilerle yüksek düzeyde (%100 ve %99.45) eşleştiğini ortaya koymuş, bu da ITS1 dizisinin bu türler için yeterli taksonomik çözünürlük sunduğunu göstermiştir. Ancak *Onosma isaurica*, *Onosma nigricaulis* ve *Tragopogon aureus* gibi bazı türlerde, veri tabanında kendi türlerine ait diziler bulunmasına rağmen, eşleşmelerin aynı cins içerisindeki filogenetik olarak yakın türlerle gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu durum, söz konusu türlerde ITS1 bölgesine ait sekanslarda intra-tür varyasyonların bulunması, sekans kalitesine bağlı teknik faktörler ya da veri tabanındaki referans dizilerin taksonomik doğruluğundaki eksikliklerle ilişkili olabilir (Hollingsworth ve ark., 2011). Özellikle *Onosma isaurica*'nın *Onosma visianii* ile %97.42 benzerlik göstermesi, ITS1 bölgesinin bu türde tür düzeyinde ayırt edici gücünün sınırlı olabileceğine işaret etmektedir. Öte yandan, *Vincetoxicum coskuncelebianus*'un aynı cinse ait bir türle %99.47 oranında benzerlik göstermesi, türler arası taksonomik yakınlıkla birlikte muhtemel genetik muhafazayı yansıtmaktadır.

ITS2 gen bölgesine ait BLAST analizleri ise, tüm örneklerde yüksek düzeyde genetik benzerlik göstermiştir. Elde edilen eşleşme oranları %98.03 ile %100 arasında değişmekte olup, ITS2 bölgesinin tür düzeyinde tanımlamada güçlü ve güvenilir bir barkod olduğunu desteklemektedir (Chen ve ark., 2010; Yao ve ark., 2010). Özellikle *Fritillaria michailovskyi* türünde, ITS1 analizindeki %100'lük eşleşme ITS2 bölgesinde de teyit edilmiş ve barkod bölgesinin tanısal gücünü pekiştirmiştir. *Onosma isaurica* (*Onosma tenuiflora* ile %99.73), *Astragalus globosus* (*Astragalus latifolius* ile %99.50) ve *Pastinaca armena subsp. dentata* (*Pastinaca armena* ile %99.45) türlerinde yüksek düzeyde benzerlik oranları gözlenmiş ve bu sonuçlar, taksonomik yakınlığı desteklemiştir. Ayrıca bu bulgular, ITS2 bölgesinin yalnızca tanılama değil, aynı zamanda filogenetik yakınlıkların belirlenmesinde de

kullanılabilirliğini göstermektedir (Kress ve ark., 2005). Bununla birlikte, *Onosma nigricaulis* (*Onosma erecta* ile %98.03) ve *Papaver triniifolium* (*Papaver persicum* ile %98.99) gibi türlerde gözlenen nispeten daha düşük benzerlik oranları, ITS2 bölgesinde belirli türler için daha yüksek düzeyde genetik varyasyon olabileceğini göstermektedir. Bu durum, ya bu türler arasında daha belirgin moleküler ayrımların bulunduğuna ya da bireysel/genomik düzeyde farklılıkların sekans verilerine yansıdığına işaret etmektedir (Schultz & Wolf, 2009).

Genel olarak, ITS1 ve ITS2 dizilerinden elde edilen yüksek benzerlik oranları, bu gen bölgelerinin endemik bitki türlerinin moleküler düzeyde tanımlanmasında güvenilir ve türler arası ayırt edici güce sahip barkod belirteçler olduğunu göstermektedir. ITS1 ile karşılaştırıldığında, ITS2 barkod bölgesi benzer düzeyde teşhis doğruluğu sunmakta ve bazı türlerde daha homojen bir varyasyon profili sergilemektedir. Bununla birlikte, çalışılan türlerin çoğunda referans veri eksikliği ya da sınırlı taksonomik temsil nedeniyle aynı türle doğrudan eşleşme sağlanamamış; bunun yerine filogenetik olarak yakın türlerle hizalanmalar gerçekleşmiştir. Bu durum, daha önce Ulug ve ark. (2025) tarafından gerçekleştirilen ve bu çalışmada yer alan 11 endemik türü de içeren çalışmayla paralellik göstermektedir. Söz konusu çalışmada, matK, rbcL ve trnH-psbA gibi kloroplast gen bölgeleri amplifiye edilmiş ve analiz edilen endemik türlerin büyük bir kısmı, bu çalışmada olduğu gibi, NCBI veri tabanında aynı türle değil, aynı cins içindeki yakın akraba türlerle eşleşme göstermiştir. Dolayısıyla her iki çalışmanın bulguları birlikte değerlendirildiğinde, hem nükleer ribozomal ITS bölgelerinin hem de kloroplast gen bölgelerinin, özellikle yeterince temsil edilmeyen endemik taksonlar için sınırlı referans veri nedeniyle bazen aynı türle eşleşme sağlamada yetersiz kalabileceği, ancak buna rağmen taksonomik yakınlıkları ortaya koymada ve moleküler tanımlama süreçlerinde önemli bilgiler sunduğu görülmektedir. Bu durum, özellikle endemik ve az çalışılmış taksonlar için DNA barkod veri tabanlarının zenginleştirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır (CBOL Plant Working Group, 2009).

Filogenetik analizler, ITS1 ve ITS2 bölgelerinin türler arasında farklı varyasyon oranlara sahip olduğunu ortaya koymuştur. ITS1 bölgesi, *Onosma, Papaver* ve *Pastinaca* türlerinde yüksek varyasyon seviyeleri ve daha fazla parsimonik bilgilendirici bölge içermektedir. Bununla birlikte, *Tragopogon, Astragalus* ve *Pastinac*a türlerinde ITS1'in daha korunmuş olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde, ITS2 bölgesi, özellikle *Onosma* ve *Pastinaca* türlerinde yüksek değişkenlik gösterirken, *Rosa* ve *Lathyrus* türlerinde daha korunmuş bir yapı sergilemektedir. İndel analizi sonuçları, her iki bölgedeki yapısal değişikliklerin düşük düzeyde olduğunu gösterse de, özellikle *Onosma* türlerinde tespit edilen delesyonlar, bu türlerin filogenetik olarak daha uzak akrabalıklara sahip olabileceğini düşündürmektedir. ITS bölgelerindeki GC içeriği, dizilerin korunmuşluğu ile ilişkilidir (Müller ve ark., 2015). Yüksek GC içeriği genellikle daha korunmuş bölgelerle ilişkilendirilirken, düşük GC içeriği daha hızlı varyasyon bölgeleri işaret etmektedir (Liu ve ark., 2023). Bu çalışmada, ITS2 bölgesinin GC içeriği *Lathyrus* türlerinde %49.0, *Fritillaria* türlerinde ise %65.8 arasında değişirken, ITS1 bölgesindeki GC içeriği %50.3 ile %62.6 arasında daha dar bir aralıkta kalmıştır. Bu durum, ITS2'nin türler arasındaki farklılıkları belirlemede daha fazla bilgi sağlayabileceğini göstermektedir.

ITS1 ve ITS2'nin varyasyon dinamikleri incelendiğinde, ITS2'nin genellikle daha fazla değişken bölge içerdiği ve daha yüksek nükleotit çeşitliliğine sahip olduğu görülmüştür. ITS2 bölgesi, tür ve familya bazında gerçekleştirilen filogenetik çalışmalarda yüksek oranda ayrım yapma gücüne sahiptir (Alvarez & Wendel, 2003; Bhat ve ark., 2024). ITS2'deki daha fazla değişken bölge, bu bölgenin taksonomik ayrım gücünün daha yüksek olabileceğini göstermektedir. Özellikle, ITS2 bölgesinde *Onosma* türlerinde 65, *Pastinaca* türlerinde ise 48 singleton bölge belirlenirken, ITS1'de bu türlerde daha düşük sayılarda singleton bölge tespit edilmiştir. Bu durum, ITS2'nin türlere özgü genetik işaretleri taşıyan daha fazla ve daha belirgin bir çeşitliliğe sahip olduğunu göstermektedir (Chen ve ark. 2010; Nasrollahi ve ark., 2019). Ayrıca, ITS2'de *Onosma* (23 bölge) ve *Papaver* (16 bölge) türlerinde daha fazla parsimonik bilgilendirici bölge belirlenmiştir. Bu da ITS2'nin çeşitlilik ilişkilerinin belirlenmesinde daha güvenilir ve daha fazla bilgi taşıyan bölgeler sunduğunu göstermektedir (Yao ve ark., 2010; Nasrollahi ve ark., 2019). Nükleotit çeşitliliği açısından, ITS2 bölgesi için *Onosma* türlerinde $\pi = 0.04$, *Papaver* türlerinde ise $\pi = 0.03$ olarak hesaplanırken, ITS1 için bu değerler 0.03'ü geçmemektedir. Daha yüksek nükleotit çeşitliliği, ITS2'nin türler arasındaki genetik farklılaşmayı daha iyi yansıtma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Liu ve ark., 2023). Bu çalışmada, literatürdeki çalışmaların sonuçlarına benzer olarak, ITS2'nin daha fazla değişken bölge içermesi, yüksek nükleotit çeşitliliği ve filogenetik açıdan daha fazla bilgilendirici bölge içermesi nedeniyle, tür düzeyindeki ayrımları belirlemede daha yüksek çözünürlük sunduğu belirlenmiştir. Farklı bitki

türlerinin tanımlanmasında her iki bölgenin birlikte kullanımı, taksonomik ayrımın daha güvenilir ve kapsamlı şekilde yapılmasını sağlayacaktır. ITS1 ve ITS2 bölgelerinin birlikte analizi, filogenetik ilişkilerin daha güçlü şekilde aydınlatılmasına katkı sağlayacaktır. Dolayısıyla, filogenetik analizlerde yalnızca tek bir bölgeye dayalı sonuçlar yerine, her iki bölgenin ve ek genetik belirteçlerin bir arada değerlendirilmesi önerilmektedir. Ayrıca bitkilerde DNA barkodlamanın tamamlayıcısı olarak bir türün genotiplerinin tanımlamak için üretilen DNA parmak izi çıkarılması, germplazm koruması ve kontrolünün sağlanmasına katkı sağlayacaktır (Nabhan ve ark., 2023).

Bu çalışma, ITS1 ve ITS2 gen bölgelerinin endemik ve nadir bitki türlerinin moleküler düzeyde tanımlanmasında güvenilir ve etkili belirteçler olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle yüksek genetik benzerlik gösteren türler arasında bu iki gen bölgesinin taksonomik doğrulama ve filogenetik analizlerde başarıyla kullanılabileceği, dolayısıyla biyoçeşitliliğin korunmasına önemli katkılar sağlayabileceği belirlenmiştir. ITS1 bölgesi, bazı türler için yüksek düzeyde korunmuş yapısıyla güvenilir bir moleküler barkod sunarken; ITS2 bölgesi ise daha fazla değişkenlik ve nükleotit çeşitliliği içerdiğinden, tür düzeyindeki ayrımlarda daha fazla ayırt edici bilgi sağlamaktadır. Bu bulgular, her iki bölgenin birlikte kullanılmasıyla endemik ve nadir bitkilerin genetik çeşitliliğinin daha doğru biçimde belirlenebileceğini ve taksonomik analizlerin daha güvenilir sonuçlar vereceğini göstermektedir. ITS1 ve ITS2 gen bölgelerine ait toplam 24 genetik barkodun NCBI veri tabanına yüklenmesi, Türkiye'nin, özellikle de Kars ilinin biyolojik çeşitliliğinin ulusal ve uluslararası düzeyde belgelenmesine katkı sunmakta; gelecekte yürütülecek biyoçeşitlilik ve ekolojik süreç odaklı çalışmalara sağlam bir veri kaynağı oluşturmaktadır. Ayrıca, elde edilen dizilerin çoğunun veri tabanlarında daha önce yer almayan türlere ait olması, bu türlerin genetik açıdan ilk kez kayda geçirilmesi bakımından da önemli bir katkı sağlamaktadır. Bu çalışma, biyolojik çeşitliliğin belgelenmesi, taksonomik doğrulamanın gerçekleştirilmesi ve ekolojik süreçlerin daha derinlemesine anlaşılması açısından güçlü bir temel sunmaktadır. Elde edilen veriler, endemik ve nadir bitki türlerinin korunmasına yönelik daha etkili stratejilerin geliştirilmesine katkıda bulunacak ve biyolojik çeşitliliğin sürdürülebilir şekilde yönetilmesi için değerli bir kaynak oluşturacaktır.

**Teşekkür**

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2023-FM-35 numarası ile Güdümlü Araştırma projesi olarak desteklenmiştir. Bu çalışmanın deney aşamalarının bir kısmı Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Biyolojik Bilimler Bölümünde, Prof. Dr. Zeki KAYA'nın yöneticiliğindeki Bitki Genetiği ve Doku Kültürü laboratuvarında yapılmıştır. Desteklerinden ötürü Prof. Dr. Zeki KAYA'YA teşekkür ederiz.

**Yazar katkısı**

Bu çalışmada, arazi çalışmaları Asiye ULUĞ ve Gül Esma AKDOĞAN KARADAĞ tarafından, bitki örnekleme ise yalnızca Gül Esma AKDOĞAN KARADAĞ tarafından yapılmıştır. Bitkilerin teşhisi ve herbaryum materyali haline getirilip Herbaryuma kayıt edilmesi Fevzi ÖZGÖKÇE tarafından yapılmıştır. Deneysel çalışmalar, genetik analizler ve makale yazımı ise Asiye ULUĞ ve Funda ÖZDEMİR DEĞİRMENCİ tarafından gerçekleştirilmiştir.

**Etik beyanı**

Bu makalenin yazarları, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

**Çıkar çatışması beyanı**

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder**.**

## Kaynakça

Altschul, S.F., Gish, W., Miller, W., Myers, E.W., & Lipman, D.J. (1990). Basic local alignment search tool. *Journal of Molecular Biology*, *215*(3), 403–410. https://doi.org/10.1016/S0022-2836(05)80360-2

Alvarez, I., & Wendel, J. F. (2003). Ribosomal ITS sequences and plant phylogenetic inference. *Molecular Phylogenetics and Evolution, 29*(3), 417-434. https://doi.org/10.1016/S1055-7903(03)00208-2

Baldwin, B. G., Sanderson, M. J., Porter, J. M., Wojciechowski, M. F., Campbell, C. S., & Donoghue, M. J. (1995). The ITS region of nuclear ribosomal DNA: A valuable source of evidence on angiosperm phylogeny. *Annals of the Missouri Botanical Garden, 82*(2), 247-277. https://doi.org/10.2307/2399880

Bhat, A., Hegde, S., Kammar, S., Mudgal, G., & Mohan, T. (2024). *Identification and validation of ITS2-specific universal primers for DNA barcoding in plants*. Research Square. https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-4190589/v1

Banchi, E., Stankovic, D., Fernández-Mendoza, F., Gionechetti, F., Pallavicini, A., & Muggia, L. (2018). ITS2 metabarcoding analysis complements lichen mycobiome diversity data. *Mycological Progres, 17*(9), 1049-1066. https://doi.org/10.1007/s11557-018-1415-4

CBOL Plant Working Group, Hollingsworth, P. M., Forrest, L. L., Spouge, J. L., Hajibabaei, M., Ratnasingham, S., Van Der Bank, M., Chase, M. W., Cowan, R. S., Erickson, D. L., Fazekas, A. J., Graham, S. W., James, K. E., Kim, K., Kress, W. J., Schneider, H., Van AlphenStahl, J., Barrett, S. C., Van Den Berg, C., Bogarin, D., . . . Little, D. P. (2009). A DNA barcode for land plants. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *106*(31), 12794–12797. https://doi.org/10.1073/pnas.0905845106

Chase, M. W., Salamin, N., Wilkinson, M., Dunwell, J M., Kesanakurthi, R P., Haider, N., & Savolainen, V. (2005). Land plants and DNA barcodes: short-term and long-term goals. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences,* 360(1462), 1889-1895. http://doi.org/10.1098/rstb.2005.1720

Chase, M. W., Cowan, R. S., Hollingsworth, P. M., Van Den Berg, C., Madriñán, S., Petersen, G., Seberg, O., Jørgsensen, T., Cameron, K. M., Carine, M., Pedersen, N., Hedderson, T. A., Conrad, F., Salazar, G. A., Richardson, J. E., Hollingsworth, M. L., Barraclough, T. G., Kelly, L., & Wilkinson, M. (2007). A proposal for a standardised protocol to barcode all land plants. *Taxon*, *56*(2), 295-299. https://doi.org/10.1002/tax.562004

Chen, S., Yao, H., Han, J., Liu, C., Song, J., Shi, L., Zhu, Y., Ma, X., Gao, T., Pang, X., Luo, K., Li, Y., Li, X., Jia, X., Lin, Y., & Leon, C. (2010). Validation of the ITS2 region as a novel DNA barcode for identifying medicinal plant species. *PLoS ONE*, *5*(1), e8613. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0008613

China Plant BOL Group, Li, D., Gao, L., Li, H., Wang, H., Ge, X., Liu, J., Chen, Z., Zhou, S., Chen, S., Yang, J., Fu, C., Zeng, C., Yan, H., Zhu, Y., Sun, Y., Chen, S., Zhao, L., Wang, K., Yang, T., & Duan, G. (2011). Comparative analysis of a large dataset indicates that internal transcribed spacer (ITS) should be incorporated into the core barcode for seed plants. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *108*(49), 19641-19646. https://doi.org/10.1073/pnas.1104551108

Coleman, A. W. (2003). ITS2 is a double-edged tool for eukaryote evolutionary comparisons. *Trends in Genetics, 19*(7), 370-375. https://doi.org/10.1016/s0168-9525(03)00118-5

Davis, P. H. (1970). *Flora of Turkey and the East Aegean Islands, Volume 3*. Edinburgh University Press. http://www.jstor.org/stable/10.3366/j.ctvxcrc93

Davis, P. H., Mill, R. R., & Tan, K. (eds.) (1988). *Flora of Turkey and the East Aegean islands*, *Volume 10*, (supplement 1) Edinburgh University Press.

Demir, A. (2009). Küresel iklim değişikliğinin biyolojik çeşitlilik ve ekosistem kaynakları üzerine etkisi. *Ankara Üniversitesi Çevrebilimleri Dergisi*, *1*(2), 37-54. https://doi.org/10.1501/Csaum_0000000013

Erken, K., Parlak, S., & Yılmaz, M. (2022). Endemik taksonların korunması ve tür koruma eylem planları. *Ağaç ve Orman*, *3*(1), 33-46.

Güner, A., Özhatay, N., Ekim, T., & Başer, K. H. C. (eds.) (2000). *Flora of Turkey and the East Aegean islands, Volume 11*, (supplement 2). Edinburgh University Press.

Güneş, F., & Özba, B. (2014). *Kars çiçekleri* (1. Baskı), Kafkas Üniversitesi Yayınları.

Hebert, P. D. N., Cywinska, A., Ball, S. L., & deWaard, J. R. (2003). Biological identifications through DNA barcodes. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences, 270*(1512), 313-321. https://doi.org/10.1098/rspb.2002.2218

Hollingsworth, P. M., Graham, S. W., & Little, D. P. (2011). Choosing and using a plant DNA barcode. *PLoS ONE, 6*(5), e19254. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0019254

Kang, Y., Deng, Z., Zang, R., & Long, W. (2017). DNA barcoding analysis and phylogenetic relationships of tree species in tropical cloud forests. *Scientific Reports, 7*, 12564, https://doi.org/10.1038/s41598-017-13057-0

Kistler, L. (2012). Ancient DNA extraction from plants. In: Shapiro, B., Hofreiter, M. (eds) *Ancient DNA. Methods in Molecular Biology,* vol 840. Humana Press. https://doi.org/10.1007/978-1-61779-516-9_10

Kress, W. J., Wurdack, K. J., Zimmer, E. A., Weigt, L. A., & Janzen, D. H. (2005). Use of DNA barcodes to identify flowering plants. *Proceedings of the National Academy of Sciences, 102*(23), 8369-8374. https://doi.org/10.1073/pnas.0503123102

Letsiou, S., Madesis, P., Vasdekis, E., Montemurro, C., Grigoriou, M. E., Skavdis, G., Moussis, V., Koutelidakis, A. E., & Tzakos, A. G. (2024). DNA barcoding as a plant identification method. *Applied Sciences*, *14*(4), 1415. https://doi.org/10.3390/app14041415

Liu, Y., Liang, N., Xian, Q., & Zhang, W. (2023). GC heterogeneity reveals sequence-structures evolution of angiosperm. *BMC Plant Biology, 23,* 608. https://doi.org/10.1186/s12870-023-04634-9

Mace, G. M., Norris, K., & Fitter, A. H. (2008). Biodiversity and ecosystem services: A multi-layered relationship. *Trends in Ecology & Evolution, 27*(1), 19-26. https://doi.org/10.1016/j.tree.2011.08.006

Michel, C. I., Meyer, R., Taveras, Y., & Molina, J. (2016). The nuclear internal transcribed spacer (ITS2) as a practical plant DNA barcode for herbal medicines. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, 3*(3), 94-100. https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2016.02.002

Mishra, P., Kumar, A., Rodrigues, V., Shukla, A. K., & Sundaresan, V. (2016). Feasibility of nuclear ribosomal region ITS1 over ITS2 in barcoding taxonomically challenging genera of subtribe Cassiinae (Fabaceae). *Peer Journal*, *4*, e2638. https://doi.org/10.7717/peerj.2638

Müller, K. F., Borsch, T., Legendre, L., Porembski, S., Theisen, I., & Barthlott, W. (2015). Evolution of carnivory in *Lentibulariaceae and* the *Lamiales*. *Plant Biology, 6*(4), 477-490. https://doi.org/10.1055/s-2004-817909

Myers, N., Mittermeier, R. A., Mittermeier, C. G., Da Fonseca, G. A., & Kent, J. (2000). Biodiversity hotspots for conservation priorities. *Nature, 403*, 853-858. https://doi.org/10.1038/35002501

Nabhan, A., Arvas, Ö., & Furan, M. A. (2023). The applicability of wheat SSR markers to analyzing the molecular diversity and distribution of orchardgrass (Dactylis glomerata L.) genotypes from eastern anatolian habitats. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *28*(2), 732-744. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1260839

Nasrollahi, F., Kazempour-Osaloo, S., Saadati, N., Mozaffarian, V., & Zare Maivan, H. (2019). Molecular phylogeny and divergence times of Onosma (Boraginaceae s.s.) based on nrDNA ITS and plastid rpl32-trnL(UAG) and trnH–psbA sequences. *Nordic Journal of Botany, 37*, e02060. https://doi.org/10.1111/njb.02060

Nohutçu, L., Tunçtürk, M., & Tunçtürk, R. (2019). Yabani bitkiler ve sürdürülebilirlik. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *24*(2), 142-151.

National Center for Biotechnology Information (NCBI) (2024, 20 Aralık). https://www.ncbi.nlm.nih.gov/genbank/

Özhatay, N., Byfield, A., & Atay, S. (2005). *Türkiye'nin 122 önemli bitki alanı*. WWF Türkiye (Doğal Hayatı Koruma Vakfı), İstanbul. 4765.

POWO. (2025). *Plants of the world online*. Facilitated by the Royal Botanic Gardens, Kew. Erişim tarihi: 25. 02.2025. https://powo.science.kew.org/

Schultz, J., Wolf, M. (2009). ITS2 sequence-structure analysis in phylogenetics: A how-to manual for molecular systematics. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, *52*(2), 520-523. https://doi.org/10.1016/j.ympev.2009.01.008

Schoch, C. L., Seifert, K. A., Huhndorf, S., Robert, V., Spouge, J. L., Levesque, C. A., Chen, W., Bolchacova, E., Voigt, K., Crous, P. W., Miller, A. N., Wingfield, M. J., Aime, M. C., An, K., Bai, F., Barreto, R. W., Begerow, D., Bergeron, M., Blackwell, M., . . . Schindel, D. (2012). Nuclear ribosomal internal transcribed spacer (ITS) region as a universal DNA barcode marker for Fungi. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *109*(16), 6241–6246. https://doi.org/10.1073/pnas.1117018109

Sokołowska, J., Fuchs, H., & Celiński, K. (2022). Assessment of ITS2 region relevance for taxa discrimination and phylogenetic inference among pinaceae. *Plants*, *11*(8), 1078. https://doi.org/10.3390/plants11081078

Tamura, K., Stecher, G., & Kumar, S. (2021). MEGA11: Molecular evolutionary genetics analysis version 11. *Molecular Biology and Evolution*, *38*(7), 3022-3027. https://doi.org/10.1093/molbev/msab120

Thompson, J. D., Higgins, D. G., & Gibson, T. J. (1994). CLUSTAL W: improving the sensitivity of progressive multiple sequence alignment through sequence weighting, position-specific gap penalties and weight matrix choice. *Nucleic Acids Research*, *22*(22), 4673-4680. https://doi.org/10.1093/nar/22.22.4673

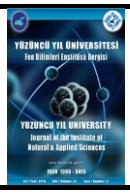
Uluğ, A., Özdemir Değirmenci, F., & Akdoğan, G. E. (2025). Molecular identification of endemic plant species in Kars province based on universal barcode gene regions. *Plant Gene*, *42*, 100514. https://doi.org/10.1016/j.plgene.2025.100514

White, T. J., Bruns, T., Lee, S., & Taylor, J. (1990). Amplification and direct sequencing of fungal ribosomal RNA genes for phylogenetics. In *PCR protocols: A guide to methods and applications* (pp. 315-322). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-372180-8.50042-1

Won, H., & Renner, S. S. (2005). The internal transcribed spacer of nuclear ribosomal DNA in the gymnosperm Gnetum. *Molecular Phylogenetics and Evolution, 36*(3), 581-597. https://doi.org/10.1016/j.ympev.2005.03.011

Yao, H., Song, J., Liu, C., Luo, K., Han, J., Li, Y., Pang, X., Xu, H., Zhu, Y., Xiao, P., & Chen, S. (2010). Use of ITS2 region as the universal DNA barcode for plants and animals. *PLoS ONE, 5*(10), e13102. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0013102

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed



Research Article

# Computational Investigation of Ternary Borides $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$, and $Os_3Al_2B_2$: Structural, Mechanical, and Phonon Properties

**Sibel ÖZDOĞRU ŞENEL[*1], Engin ATEŞER[1,2], Hacı ÖZIŞIK[1,2], Engin DELİGÖZ[1,2]**

[1]Aksaray University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Physics Department, 68100, Aksaray, Türkiye
[2]Aksaray University, Faculty of Arts and Sciences, Physics Department, 68100, Aksaray, Türkiye
*Corresponding author e-mail: sibelozdogru@hotmail.com

**Abstract:** An investigation has been conducted into the structural, mechanical, electronic, vibrational and thermal properties of $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$, and $Os_3Al_2B_2$ with the utilization of first-principles density functional theory (DFT) calculations. The optimized lattice parameters of $Fe_3Al_2B_2$ demonstrate a high degree of congruence with experimental data, thereby validating the efficacy of the utilized approach. The negative formation energies indicate the thermodynamic stability of all compounds while $Fe_3Al_2B_2$ has the highest structural stability. Mechanical analysis reveals that $Os_3Al_2B_2$ has the highest bulk modulus, while $Fe_3Al_2B_2$ possesses the highest shear modulus. Anisotropy mechanical calculations have confirmed that $Os_3Al_2B_2$ exhibits the strongest anisotropic behavior. Electronic band structure analysis showed that all compounds have metallic nature. Phonon dispersion calculations have been used to confirm the dynamical stability of $Fe_3Al_2B_2$ and $Ru_3Al_2B_2$, while $Os_3Al_2B_2$ has been shown to possess negative phonon modes, thus indicating potential instability. These findings indicate that $Fe_3Al_2B_2$ is the most mechanically and thermally stable compound and thus suitable for high strength applications, while the significant anisotropy of $Os_3Al_2B_2$ makes it ideal for applications requiring directional mechanical properties.

**Keywords:** Ab initio, $Fe_3Al_2B_2$, $Os_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$, Ternary Borides

# $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$ ve $Os_3Al_2B_2$Üçlü Borürlerin Kuramsal İncelenmesi: Yapısal, Mekanik ve Fonon Özellikleri

**Öz:** Bu çalışmada $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$ ve $Os_3Al_2B_2$ bileşiklerinin yapısal, mekanik, elektronik, titreşimsel ve termal özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) dayalı hesaplamalar kullanılarak araştırılmıştır. $Fe_3Al_2B_2$'nin hesaplanan optimize örgü parametreleri deneysel verilerle gösterdiği iyi derecede uyumluluk kullanılan yaklaşımın etkinliğini ortaya koymaktadır. Belirlenen oluşum enerjilerinin negatif olması tüm bileşiklerin termodinamik kararlılığını gösterirken, $Fe_3Al_2B_2$ en yüksek yapısal kararlılığa sahiptir. Mekanik analizler $Os_3Al_2B_2$'nin en yüksek bulk modülüne, $Fe_3Al_2B_2$'nin ise en yüksek kayma modülüne sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Mekanik anizotropi hesaplamaları $Os_3Al_2B_2$'nin en güçlü anizotropik davranışı sergilediğini doğrulamıştır. Elektronik band yapılarının analizi sonucu tüm bileşiklerin metalik doğaya sahip olduğunu görülmüştür. Fonon dağınımlarından $Fe_3Al_2B_2$ ve $Ru_3Al_2B_2$'nin dinamik kararlılıklar doğrulanmış olup, $Os_3Al_2B_2$'de görülen negatif fonon modları bileşiğin potansiyel kararsızlığa işaret etmektedir. Bu bulgular, $Fe_3Al_2B_2$'nin mekanik ve termal olarak en kararlı bileşik olduğunu ve bu nedenle yüksek mukavemetli uygulamalar için uygun olduğunu gösterirken, $Os_3Al_2B_2$'nin yüksek anizotropisi onu yönelime bağlı mekanik özellikler gerektiren uygulamalar için ideal hale getirmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Ab initio, $Fe_3Al_2B_2$, $Os_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$, Üçlü Borürler

Received: 28.03.2025
Accepted: 28.04.2025

**How to cite:** Özdoğru Şenel, S., Ateşer, E., Özışık, H., & Deligöz, E. (2025). Computational investigation of ternary borides Fe3Al2B2, Ru3Al2B2, and Os3Al2B2: Structural, mechanical, and phonon properties. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 499-511. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1667463

## 1. Introduction

Boron and boron-containing compounds have a significant role in technological applications (Fahrenholtz et al., 2007; Ade & Hillebrecht, 2015; Eroğlu et al., 2023). Transition metal borides (TMBs) have attracted considerable interest in both fundamental scientific investigations and practical applications because of their distinctive physical properties (Eremets et al., 2001; Eroğlu et al., 2023). Borides have several interesting properties, such as complex chemical structures, high chemical, thermal and mechanical stability, and the presence of both superconductivity and magnetism (Corral&Loehman, 2008). As a consequence of these properties, it is unsurprising that borides have found practical applications in a variety of technological domains (Lu et al., 2017; Zhang et al., 2018; Zhang et al., 2019a; 2019b). Metal borides have industrial applications, such as coatings for cutting tools and wear resistance, and are considered to be promising materials for applications such as the production of permanent magnets, primary battery electrodes and reinforcing materials in composites (Herbstet al., 1991; Opeka et al., 1999; Martini et al., 2004; Panda & Chandran, 2006; Licht et al., 2007; Yu & Licht, 2008; Blum et al., 2008; Zapata-Solvas et al., 2013). For example, it is known that compounds such as $Mo_2FeB_2$ and $Mo_2NiB_2$ can be used in the manufacture of machine components with high corrosion resistance (Takagi, 2006). Ternary borides offer greater design flexibility, allowing many structural and performance properties to be explored, and they also stand out as superhard materials (Huang et al., 2025). The wide range of applications of borides makes research on new borides important and attractive, and the literature contains a number of relevant studies (Cheng et al., 2014; Ali et al., 2017; Kota et al., 2018; Feng et al., 2018; Ali et al., 2020). However, further research on ternary borides is needed.

$Fe_3Al_2B_2$, an important member of the ternary boride family, was first synthesized in the monoclinic structure by Hirt et al. (2018). The structural motifs of binary and ternary transition metal borides are reported to be exhibited by $Fe_3Al_2B_2$ (Hirt et al., 2018). However, detailed theoretical studies on this compound have remained limited. A comprehensive study using ab initio calculations can provide essential insights into the electronic, mechanical and phonon properties of the material. In this study, besides $Fe_3Al_2B_2$, the compounds $Ru_3Al_2B_2$ and $Os_3Al_2B_2$ were also considered and their structural, electronic, mechanical and phonon properties are investigated in detail by ab initio methods. This study aims to provide a comprehensive theoretical basis for the potential applications of these compounds.

## 2. Materials and Methods

The structural, electronic, mechanical and phonon properties are investigated using density functional theory (DFT) implemented in the VASP code (Kresse & Furthmüller, 1996a; 1996b; Kresse & Joubert, 1999). The Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional with the generalized gradient approximation (GGA) (Perdew et al., 1996) was used to describe the exchange-correlation interactions. The configurations of the valence electrons are Fe: $3d^7\ 4s^1$, Ru: $3d^7\ 4s^1$: $4p^6\ 4d^7\ 5s^1$, Os: $5d^7\ 6s^1$, Al: $3s^2\ 3p^1$ and B: $2s^2\ 2p^1$, respectively. It was established that the systems were fully relaxed, with energy convergence reaching a minimum of $10^{-5}$ eV. The optimized structures were obtained with a maximum force per atom of less than 0.001 eV $Å^{-1}$, and a plane wave cut-off energy of 400 eV was utilized for the titled compounds. An 8×15×4 k-point mesh generated using the Monkhorst-Pack scheme (Monkhorst & Pack, 1976) was used in the first irreducible Brillouin zone for structural, electronic and mechanical properties calculations.

The elastic constants were obtained through the stress-strain method (Le page & Saxe, 2002) implemented in the VASP code. The interatomic force constant for phonon calculations was calculated in the PHONOPY code using VASP-DFPT in the 2x3x1 supercell (Togo et al., 2023; Togo, 2023) with the 4x4x4 k-point mesh.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Structural properties

The obtained structural parameters of $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$, and $Os_3Al_2B_2$ ternary borides that have crystallized in the monoclinic structure (space group *P*2/m, space group number: 10) are presented in Table 1, with the experimental value (Hirt et al., 2018) . Furthermore, to provide a more comprehensive perspective, the crystal structures of $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$, and $Os_3Al_2B_2$ are shown in Figure 1.

The lattice parameters calculated for $Fe_3Al_2B_2$ compound are in good agreement with the experimental result (Hirt et al., 2018). The structural parameter for $Ru_3Al_2B_2$ and $Os_3Al_2B_2$ compounds and the formation energies for all compounds were calculated for the first time in this study. Similar lattice parameters were observed for $Ru_3Al_2B_2$ and $Os_3Al_2B_2$, but the volume ($V_0$) of the compounds containing Ru and Os seems to be larger compared to the compound containing Fe. This can be explained by the fact that Ru and Os have larger atomic radii. All borides have negative formation energy, indicating that they are thermodynamically stable. It can be noted that the formation energy value calculated for $Fe_3Al_2B_2$ is the lowest at -0.6224 eV/p.a, indicating that this compound is more stable than $Ru_3Al_2B_2$ (-0.4929 eV/p.a) and $Os_3Al_2B_2$ (-0.2264 eV/p.a).

Table 1. The calculated structural parameters (a, b and c in Å; β in degree), c/a ratio, volumes ($V_0$, Å$^3$/f.u.) and formation energy ($\Delta H_f$ , eV/p.a.)

| Material | *a* | *b* | *c* | *β* | *c/a* | $V_0$ | $\Delta H_f$ | Refs. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_3Al_2B_2$ | 5.7107 | 2.7764 | 8.7269 | 98.6 | 1.528 | 136.8 | -0.6224 | Present |
| | 5.7236 | 2.8567 | 8.7229 | 98.57 | 1.524 | 141.03 | | Exp. (Hirt et al., 2018) |
| $Ru_3Al_2B_2$ | 5.9741 | 2.9165 | 9.2652 | 98.7 | 1.551 | 159.6 | -0.4929 | Present |
| $Os_3Al_2B_2$ | 5.9779 | 2.9185 | 9.2733 | 98.7 | 1.551 | 159.9 | -0.2264 | Present |

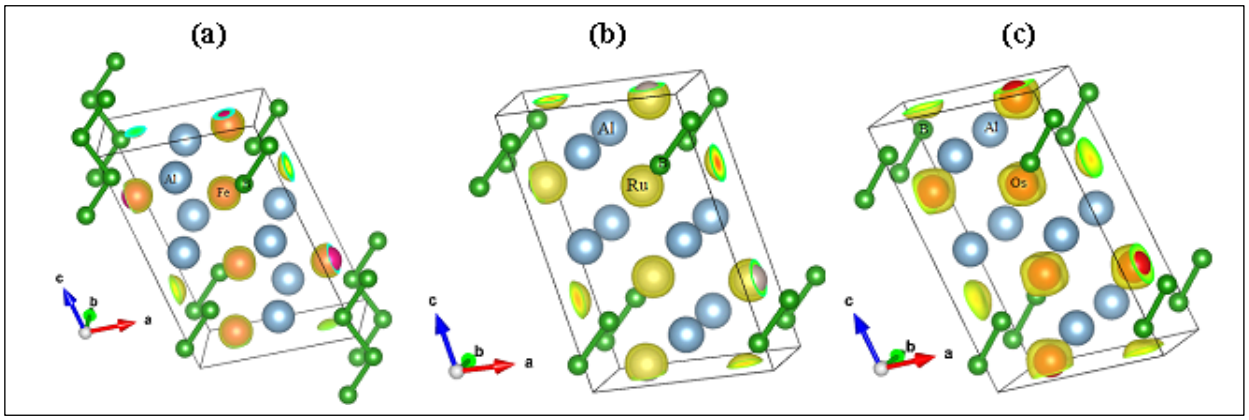



Figure 1. Crystal structure views; (a) $Fe_3Al_2B_2$, (b) $Ru_3Al_2B_2$ and (c) $Os_3Al_2B_2$.

### 3.2. Mechanical properties

The elastic constants of $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$, and $Os_3Al_2B_2$ compounds, presented in Table 2, provide insight into their mechanical stability, rigidity, and anisotropic behavior. Unfortunately, experimental and theoretical data are not available to check our results. In the case of a monoclinic crystal, there are thirteen unique elastic constants; $C_{ii}$ (i=1,2,3,4,5,6,), $C_{1j}$ (j=2,3,5), $C_{23}$, $C_{25}$, $C_{35}$, and $C_{46}$.

Table 2. The calculated elastic constants ($C_{ij}$ in GPa)

| Material | $C_{11}$ | $C_{22}$ | $C_{33}$ | $C_{44}$ | $C_{55}$ | $C_{66}$ | $C_{12}$ | $C_{13}$ | $C_{15}$ | $C_{23}$ | $C_{25}$ | $C_{35}$ | $C_{46}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_3Al_2B_2$ | 337.5 | 378.0 | 371.8 | 129.1 | 125.3 | 132.8 | 126.2 | 52.5 | 22.9 | 114.1 | -3.5 | 0.3 | 5.6 |
| $Ru_3Al_2B_2$ | 352.4 | 456.7 | 371.1 | 99.4 | 90.1 | 109.5 | 129.6 | 178.5 | 11.4 | 135.4 | -13.7 | -0.9 | -1.9 |
| $Os_3Al_2B_2$ | 339.9 | 507.5 | 369.3 | 73.0 | 99.0 | 61.4 | 141.1 | 220.7 | 13.0 | 176.7 | -6.8 | -4.6 | 43.4 |

The mechanical stability for a monoclinic structure, requires the following Born criteria (Ozisik et al., 2011; Mouhat & Coudert, 2014) to be satisfied:

$$C_{ii}\,(i=1,2,3,4,5,6) > 0, \tag{1}$$

$$[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0,\ C_{33}C_{55} - C_{35}^2 > 0,\ C_{44}C_{66} - C_{46}^2 > 0 \tag{2}$$

$$C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0,\ \ C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} - (C_{23}^2)C_{55} - (C_{25}^2)C_{33} > 0 \tag{3}$$

$$\begin{aligned} &2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - \\ &[C_{15}C_{15}(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}C_{25}(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}C_{35}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + C_{55}g > 0 \end{aligned} \tag{4}$$

The elastic constants of the compounds meet these criteria, confirming their mechanical stability.

The constants $C_{11}$, $C_{22}$ and $C_{33}$ indicate of uniaxial stress with incompressible property in the *x*-, *y*- and *z*-directions, respectively. $Os_3Al_2B_2$ compound exhibits the highest $C_{22}$ value, followed by $Ru_3Al_2B_2$ and $Fe_3Al_2B_2$, indicating that $Os_3Al_2B_2$ has the largest stiffness along the y-axis. In contrast, $C_{33}$ values are relatively similar for all compounds, suggesting comparable compressibility along the z-axis.

As can be seen in Table 2, $Fe_3Al_2B_2$ exhibits the highest values of $C_{44}$, $C_{55}$, and $C_{66}$ among the considered compounds. These elastic constants represent the shear moduli on the (100), (010), and (001) crystal planes, respectively (Ozisik et al., 2016). Therefore, $Fe_3Al_2B_2$ compound possesses the strongest anti-shearing ability on these planes, making it the least prone to shear-related deformation.

Using the calculated elastic constants, the bulk modulus B and shear modulus G can be estimated using the following equations according to the Voigt-Reuss-Hill (VRH) approach (Reuss, 1929; Hill, 1952; Voigt, 1966):

$$B_V = (1/9)\,[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \tag{5}$$

$$\begin{aligned} B_R = \Omega\,[&a\,(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) + b\,(2C_{12} - 2C_{11} - C_{23}) + c\,(C_{15} - 2C_{25}) + d\,(2C_{12} + 2C_{23} \\ &- C_{13} - 2C_{22}) + 2e\,(C_{25} - C_{15}) + f]^{-1} \end{aligned} \tag{6}$$

$$G_V = (1/15)\,[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})] \tag{7}$$

$$\begin{aligned} G_R = 15\,\{4[&a\,(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + b\,(C_{11} - C_{12} - C_{23}) + c\,(C_{15} + C_{25}) + d\,(C_{22} - C_{12} - C_{23} \\ &- C_{13}) + e\,(C_{15} - C_{25}) + f] / \Omega + 3\,[g / \Omega + (C_{44} + C_{66}) / (C_{44}C_{66} - C_{46}^2)]\}^{-1} \end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned} &a = C_{33}C_{55} - C_{35}^2,\ b = C_{23}C_{55} - C_{25}C_{35},\ c = C_{13}C_{35} - C_{15}C_{33},\ d = C_{13}C_{55} - C_{15}C_{35}, \\ &e = C_{13}C_{25} - C_{15}C_{23},\ f = C_{11}\,(C_{22}C_{55} - C_{25}^2) - C_{12}(C_{12}C_{55} - C_{15}C_{25}) + C_{15}(C_{12}C_{25} - C_{15}C_{25}) \\ &+ C_{25}(C_{23}C_{35} - C_{25}C_{33}),\ g = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23}, \\ &\Omega = 2[C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13})] - \\ &[C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) + C_{35}^2\,(C_{11}C_{22} - C_{12}^2)] + gC_{55} \end{aligned} \tag{9}$$

$$B = (B_V + B_R)/2 \ , \ G = (G_V + G_R)/2 \tag{10}$$

The Young's modulus E and Poisson's ratio ν are obtained from the following equations:

$$E = 9BG/(3B+G), \ \nu = (3B-2G)/[2(3B+G)]. \tag{11}$$

The calculated values for bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Pugh ratio, and Poisson's ratio are presented in Table 3.

Bulk modulus and shear modulus describe the resistance of a crystal to volume and shape changes, respectively (Ozisik et al., 2011). The calculated bulk moduli are $Os_3Al_2B_2$> $Ru_3Al_2B_2$ > $Fe_3Al_2B_2$. This indicates that $Os_3Al_2B_2$ has the highest resistance to compression. However, the shear modulus (G) shows an opposite variation with the bulk modulus in $Fe_3Al_2B_2$ > $Ru_3Al_2B_2$ > $Os_3Al_2B_2$. A higher modulus of shear usually means stronger covalent bonding and improved stiffness against shear forces. Young's modulus measures the stiffness of a material and its resistance to uniaxial elastic deformation. Among the three compounds, $Fe_3Al_2B_2$ exhibits the highest Young's modulus. This indicates that $Fe_3Al_2B_2$ has the greatest resistance to elastic deformation and is the hardest among the studied borides. $Os_3Al_2B_2$ has a higher flexibility with a lower Young's modulus. The results presented in Table 3 reveal that the bulk modulus consistently increase with the increasing atomic number of the transition metal, while the shear and Young modulus demonstrate a decrease.

Table 3. The calculated polycrystalline moduli (bulk *(B)*, Shear *(G)*, and Young's *(E)* in GPa), Pugh ratio (B/G), G/B ratio and Poisson's ratio *(ν)*

| Material | B | G | E | B/G | G/B | ν |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_3Al_2B_2$ | 207.822 | 122.479 | 307.107 | 1.697 | 0.589 | 0.254 |
| $Ru_3Al_2B_2$ | 229.305 | 106.531 | 276.738 | 2.152 | 0.464 | 0.299 |
| $Os_3Al_2B_2$ | 253.074 | 76.218 | 207.793 | 3.320 | 0.301 | 0.363 |

The Pugh ratio (B/G) (Pugh, 1954) is a useful indicator of the brittleness or ductility of a material. A B/G ratio above 1.75 indicates ductile behavior, while values below 1.75 indicate brittle behavior. The values calculated for ternary borides indicate that $Fe_3Al_2B_2$ is brittle but close to the brittle-ductile threshold. $Ru_3Al_2B_2$ is ductile, and $Os_3Al_2B_2$ exhibits highly ductile behavior. It should be noted that as the atomic number of transition metals increases, the ductile behavior of the compounds also increases.

Typically, covalent materials exhibit a Poisson's ratio of around 0.1, while ionic materials have a Poisson's ratio close to 0.25 (Ozisik et al., 2010). For the studied compounds, the calculated Poisson's ratio values suggest that atomic bonding is predominantly ionic in nature. Additionally, Poisson's ratio provides insight into the characteristics of bonding forces, where central forces have a theoretical lower limit of 0.25 and an upper limit of 0.5. The observed values indicate that central forces play a significant role in these materials. Furthermore, the G/B ratio, which is approximately 1.1 for covalent materials and 0.8 for ionic materials, further supports the predominance of ionic bonding in these compounds (see Table 3). $Os_3Al_2B_2$ compound has the highest Poisson's ratio value, confirming that it is the most ductile material. Two important thermodynamic parameters, the velocity of sound and Debye temperature, were calculated using the equations provided in Refs. (Anderson, 1963; Schreiber et al., 1975; Johnston et al., 1996). The calculated Debye temperatures and sound velocities are given in Table 4.

Table 4. The calculated longitudinal, transverse, and average sound velocities ($V_l$, $V_t$ and $V_m$ in m/s) and Debye temperature ($\theta_D$ in K), bulk and shear anisotropy ($A_B$ and $A_G$ in %) and universal anisotropic index ($A^U$)

| Material | $V_l$ | $V_t$ | $V_m$ | $\theta_D$ | $A_B$ | $A_G$ | $A^U$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_3Al_2B_2$ | 7930 | 4556 | 5060 | 704.6 | 0.13 | 1.07 | 0.11 |
| $Ru_3Al_2B_2$ | 6870 | 3680 | 4110 | 543.3 | 0.17 | 2.22 | 0.23 |
| $Os_3Al_2B_2$ | 5206 | 2413 | 2718 | 356.3 | 0.60 | 20.82 | 2.64 |

Higher Debye temperature means higher thermal conductivity, which implies stronger atomic interactions and higher phonon frequencies. Therefore, $Fe_3Al_2B_2$ is expected to have greater thermal conductivity, while $Os_3Al_2B_2$ has the lowest thermal conductivity. Moreover, $Os_3Al_2B_2$ has the lowest sound velocities, indicating its higher ductility and less resistance to deformation.
Elastic anisotropy is vital in mechanical performance, fracture behavior and phonon transport in materials.

The anisotropy factors ($A_B$, $A_G$) and the universal anisotropy index ($A^U$) were determined using the following well-established equations (Ranganathan & Starzewski, 2008; Miao et al., 2011):

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R},\ A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R},\ A^U = 5\frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (12)$$

where $B_V$ and $B_R$ represent the Voigt and Reuss bulk moduli, respectively, while $G_V$ and $G_R$ denote the corresponding shear moduli, in the case of isotropic materials, these indices are equal to zero, meaning that any deviation from zero is a direct measure of anisotropy (Wei et al.,2021).

The calculated values are presented in Table 4. The percentage bulk modulus anisotropy is relatively low for $Fe_3Al_2B_2$ and $Ru_3Al_2B_2$, indicating that these compounds exhibit nearly isotropic bulk behavior. However, $Os_3Al_2B_2$ shows significantly higher anisotropy, suggesting direction-dependent compressibility. The percentage shear modulus anisotropy values were higher than the percentage bulk modulus values, but the same variation was observed for the compounds. Especially, the anisotropy observed for the percentage shear modulus value of $Os_3Al_2B_2$ compound is remarkable. Moreover, $Os_3Al_2B_2$ exhibits the highest universal anisotropy index ($A^U$), confirming that it is the most anisotropic among the considered borides. This result is consistent with the significant deviations observed in its elastic properties. In contrast, $Fe_3Al_2B_2$ displays the lowest anisotropy, as evidenced by the relatively small differences between its maximum and minimum elastic moduli, suggesting a more uniform mechanical behavior across different crystallographic directions.

The three-dimensional (3D) elastic property visualizations of the studied compounds were generated using ELATE software (Gaillac et al., 2016) and are presented in Figure 2. It is well established that isotropic materials should exhibit a perfect spherical shape in such 3D representations, while any deviation from spherical is an indication of anisotropic mechanical behavior.

The maximum and minimum values extracted from these 3D plots for Young's modulus, shear modulus, linear compressibility, and Poisson's ratio, which are presented in Table 5. Among the three borides, $Os_3Al_2B_2$ shows the most pronounced anisotropy, with significant deviations in the 3D elastic representations, a large difference between the maximum and minimum Young's modulus values and the Poisson's ratio $\nu_{min}$ reaching a negative value. In contrast, $Fe_3Al_2B_2$ appears to be the least anisotropic, as the 3D elastic property plots show only small deviations from a spherical shape, indicating that its mechanical properties are more evenly distributed in different directions. This observation is in agreement with the anisotropy indices and reinforces the idea that $Fe_3Al_2B_2$ has a more uniform mechanical response, making it suitable for applications requiring structural stability under multiaxial loading conditions.

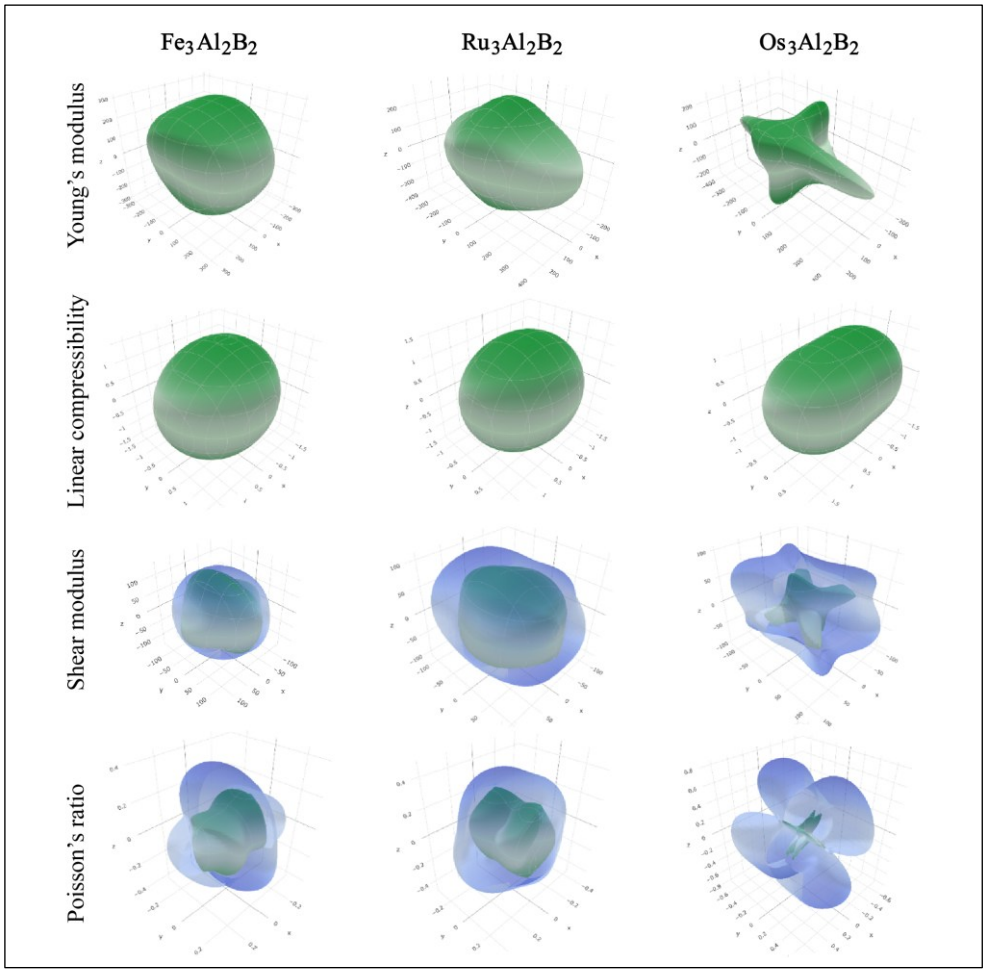



Figure 2. The directional dependence of the mechanical properties for $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$, and $Os_3Al_2B_2$ compounds.

Table 5. Maximum and minimum values of Young's modulus (E in GPa), linear compressibility (β in $TPa^{-1}$), shear moduli (G in GPa), and Poisson's ratio (ν)

| **Material** | $E_{max}$ | $E_{min}$ | $\beta_{max}$ | $\beta_{min}$ | $G_{max}$ | $G_{min}$ | $\nu_{max}$ | $\nu_{min}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_3Al_2B_2$ | 341.68 | 240.88 | 1.765 | 1.428 | 136.87 | 95.52 | 0.420 | 0.158 |
| $Ru_3Al_2B_2$ | 388.75 | 232.24 | 1.632 | 1.301 | 142.93 | 84.06 | 0.496 | 0.109 |
| $Os_3Al_2B_2$ | 416.32 | 85.054 | 1.765 | 1.084 | 146.85 | 23.82 | 0.902 | -0.064 |

### 3.3. Electronic properties

The band structures and partial density of states (PDOS) of the compounds under study have been plotted and presented in Figure 3, using the calculated lattice constants, considering high-symmetry directions and taking Fermi levels as zero.

The band structure shows bands crossing the Fermi level ($E_F$= 0 eV), indicating the metallic nature of these ternary borides. The relatively flat bands around the Fermi level suggest localized electronic states, while the more dispersed bands indicate good electron mobility, which is important for transport properties. The total DOS at the Fermi level is significant, confirming the presence of conduction electrons. The Fe/Ru/Os-d states dominate near the Fermi level, suggesting that d-orbitals play a crucial role in electrical conductivity. The Al-p and B-p states contribute mainly at lower energy regions, indicating a minor role in electronic conduction.

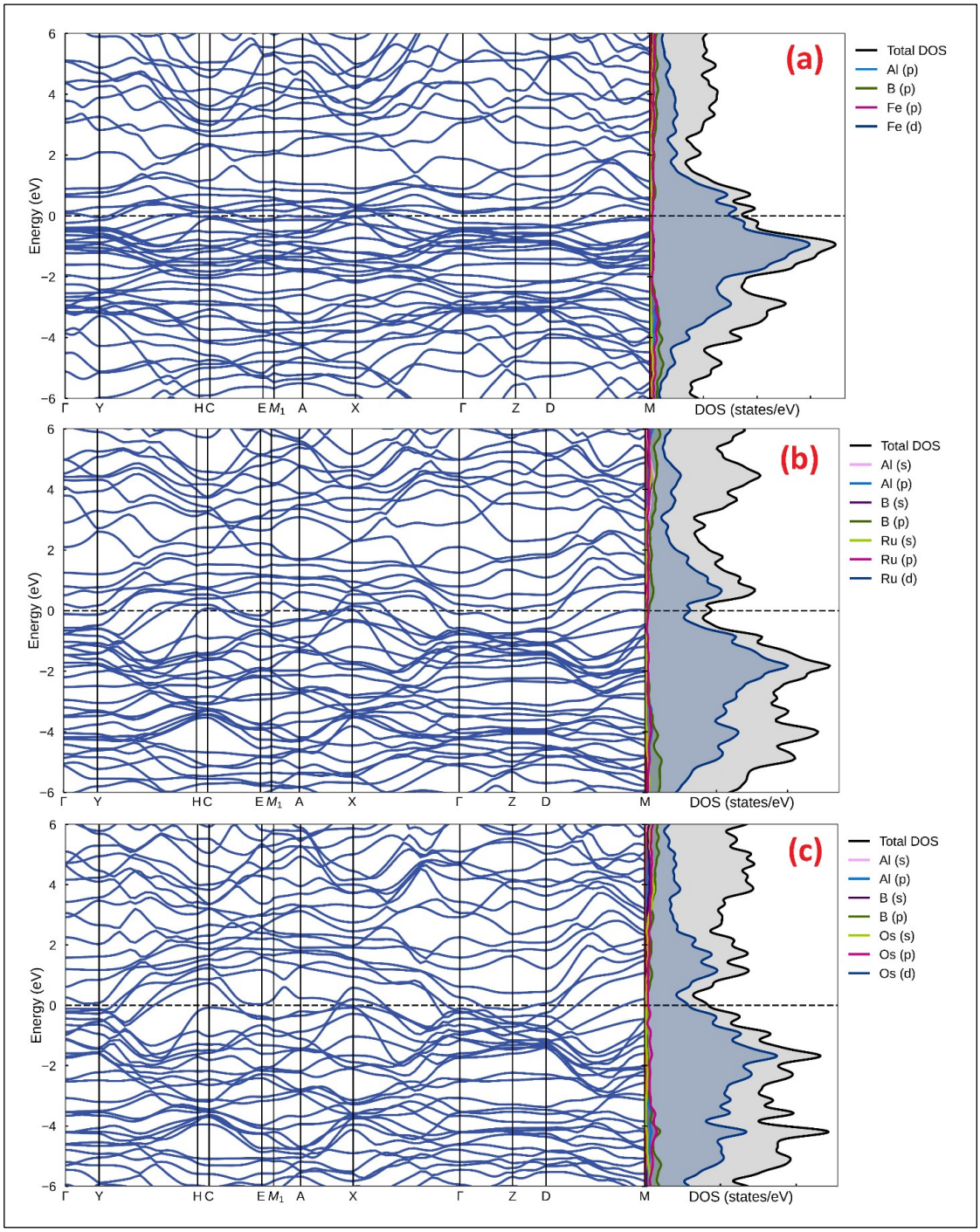



Figure 3. Electronic band structures and density of states; (a) $Fe_3Al_2B_2$, (b) $Ru_3Al_2B_2$, (c) $Os_3Al_2B_2$.

### 3.4. Vibrational properties

Phonon analysis is important for understanding the dynamic stability of the material, its thermal properties and lattice vibrations. The obtained phonon dispersion curves and phonon density of states shown in Figure 4. No imaginary frequencies are observed in the phonon dispersion, confirming that $Fe_3Al_2B_2$ and $Ru_3Al_2B_2$ are dynamically stable at equilibrium conditions. The phonon dispersion of $Os_3Al_2B_2$ revealed negative vibrational modes around E-$M_1$ and X. While the highest optical mode is separated from the other optical modes for all compounds, a phonon gap between 10-15 THz was observed for $Fe_3Al_2B_2$, indicating a separation between different vibrational modes that may affect the thermal transport properties.

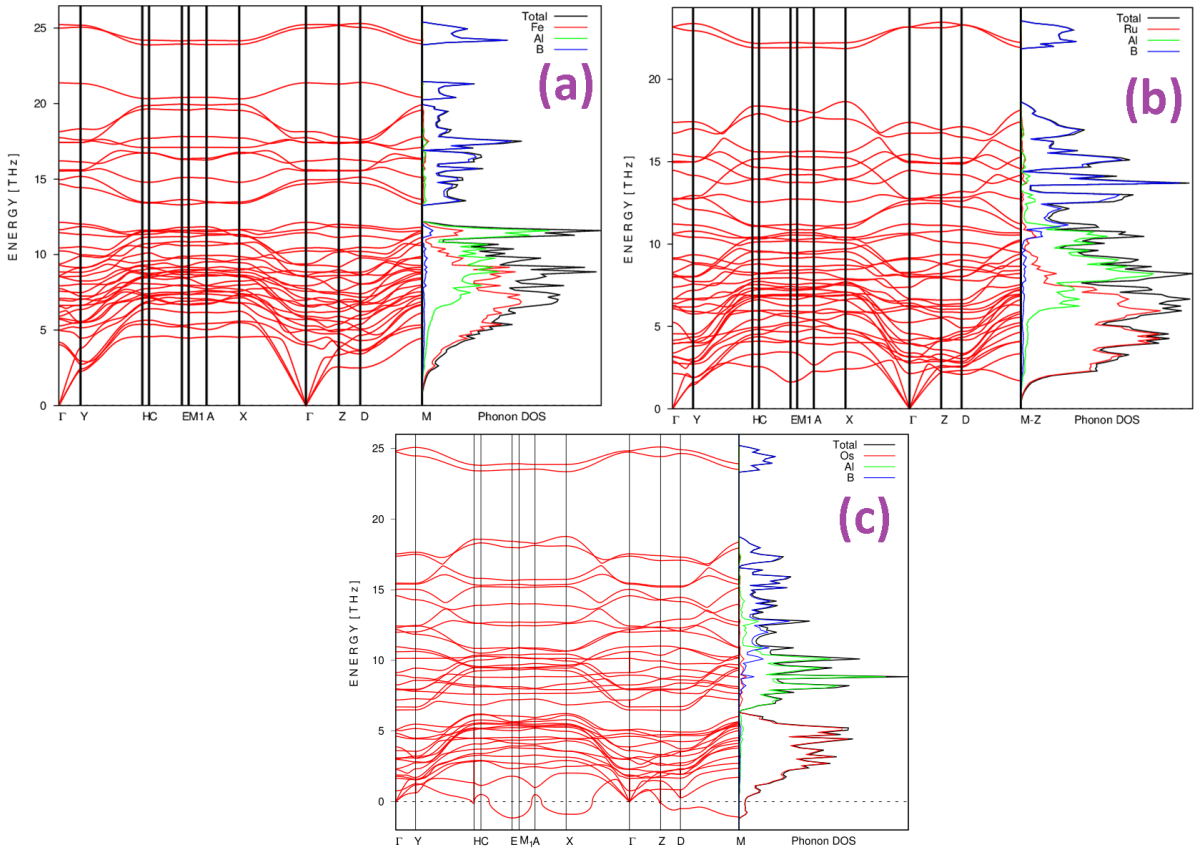



Figure 4. Phonon dispersion curves and phonon density of states; (a) $Fe_3Al_2B_2$, (b) $Ru_3Al_2B_2$, and (c) $Os_3Al_2B_2$.

The acoustic branches of $Fe_3Al_2B_2$ and $Ru_3Al_2B_2$ were dominated by the vibrations of Fe/Ru, while the lower optical branches were dominated by the vibrations of Fe/Ru and Al, and the middle and upper optical branches were dominated by the vibrations of B.

### 3.5. Thermodynamic properties

The temperature dependence of the free energy (F), entropy (S) and heat capacity ($C_v$) at constant volume for each boride is given using the equations given in Ref. (Ozisik et al., 2013) and calculated with the data obtained from VASP and Phonopy codes. The Figure 5 presents the thermodynamic properties of $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$, and $Os_3Al_2B_2$ as a function of temperature, including Helmholtz free energy (F), entropy (S) and heat capacity ($C_v$). These properties are essential for understanding the thermal stability of the material and its behavior at different temperatures.

The temperature variation of the thermodynamic functions exhibits a similar trend for the considered ternary borides. It is known that below Debye temperature is defined as low temperature for solids. The decrease in free energy is gradual at low temperatures, but at higher temperatures the slope becomes more pronounced. The free energy decreases with increasing temperature, which is a typical behavior for stable materials. Negative values at high temperatures indicate thermodynamic stability, indicating that these borides remain energetically favorable over a wide temperature range. Entropy (S) increases with temperature due to the increasing disorder in the system. As expected, the entropy increases monotonically with temperature, because increasing temperature leads to more atomic disorder. At low temperatures, the entropy increases (Ozisik et al., 2011), which is typical for solid-state materials due to the increased vibrational contributions of phonons. At high temperatures, the entropy increase slows down, indicating that the system is approaching a value at which the phonon contributions reach maximum efficiency. At low temperatures, the heat capacity follows a $T^3$ dependence consistent with the Debye model, where phonon vibrations are the dominant contributor. At high temperatures, the

heat capacity approaches a nearly constant value, consistent with the Dulong-Petit limit, which states that the heat capacity of solids tends towards a constant value at high temperatures.

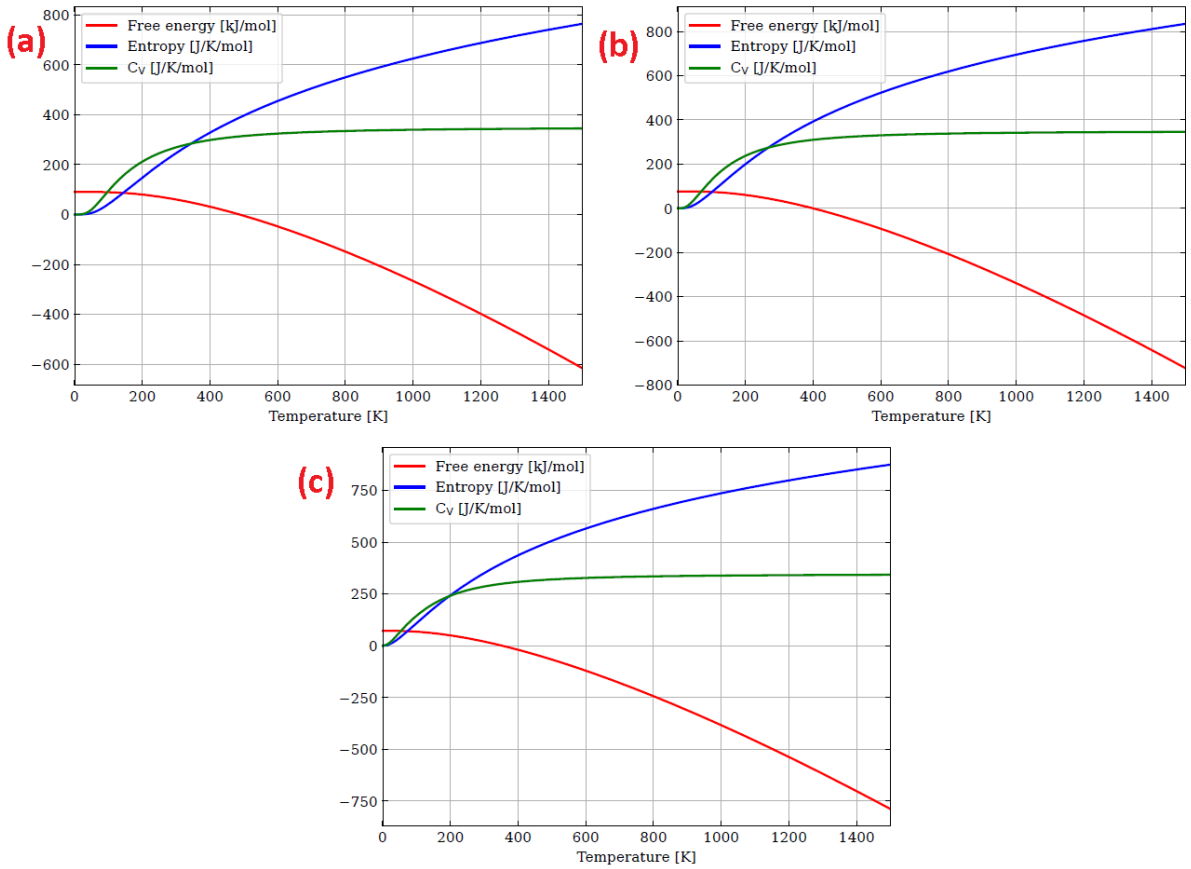



Figure 5. The calculated free energy, entropy, and heat capacity; (a) $Fe_3Al_2B_2$, (b) $Ru_3Al_2B_2$, and (c) $Os_3Al_2B_2$.

## 4. Conclusion

In this study, the structural, mechanical, electronic, vibrational and thermal properties of $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$, and $Os_3Al_2B_2$ were investigated using first-principles calculations based on density functional theory. The results show that all compounds are thermodynamically stable and $Fe_3Al_2B_2$ exhibits the highest structural stability as indicated by the lowest formation energy. Mechanical analysis reveals that $Os_3Al_2B_2$ has the highest bulk modulus with strong resistance to volume deformation, while $Fe_3Al_2B_2$ shows the highest shear modulus, making it the most resistant to shear-induced deformations. Furthermore, elastic anisotropy calculations show that $Os_3Al_2B_2$ exhibits the highest degree of anisotropy among the studied borides, while $Fe_3Al_2B_2$ exhibits a more isotropic structure and provides a more uniform mechanical response along different crystallographic directions. Electronic structure calculations confirm the metallic nature of all three compounds. The phonon dispersion analysis suggests that $Fe_3Al_2B_2$ and $Ru_3Al_2B_2$ are dynamically stable, while $Os_3Al_2B_2$ exhibits negative phonon modes, indicating potential vibrational instability. The thermodynamic analysis confirms the thermal stability of these borides, with free energy consistently decreasing and entropy increasing as temperature rises. The heat capacity trends suggest that $Fe_3Al_2B_2$, $Ru_3Al_2B_2$ and $Os_3Al_2B_2$ follow conventional solid-state behavior, making it a promising candidate for high-temperature applications. $Fe_3Al_2B_2$ appears to be the most promising compound in terms of mechanical strength and thermal stability, making it a strong candidate for applications requiring high structural stability. On the other hand, $Os_3Al_2B_2$, with its remarkable anisotropic properties, may be particularly suitable for applications requiring direction-dependent mechanical behavior.

**Acknowledgements**

The numerical calculations reported in this study were fully performed at TUBITAK ULAKBIM, High Performance and Grid Computing Center (TRUBA resources).

**References**

Ade, M., & Hillebrecht, H. (2015). Ternary borides $Cr_2AlB_2$, $Cr_3AlB_4$, and $Cr_4AlB_6$: The first members of the series $(CrB_2)_nCrAl$ with n = 1, 2, 3 and a unifying concept for ternary borides as MAB-phases. *Inorganic Chemistry, 54*(13), 6122–6135. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00049

Ali, M. A., Hadi, M. A., Hossain, M. M., Naqib, S. H., & Islam, A. K. M. A. (2017). Theoretical investigation of structural, elastic, and electronic properties of ternary boride MoAlB. *Physica Status Solidi B, 254*(7), 1700010. https://doi.org/10.1002/pssb.201700010

Ali, M. M., Hadi, M. A., Rahman, M. L., Haque, F. H., Haider, A. F. M. Y., & Aftabuzzaman, M. (2020). DFT investigations into the physical properties of a MAB phase $Cr_4AlB_4$. *Journal of Alloys and Compounds, 821*, 153547. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153547

Anderson, O. L. (1963). A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 24*(7), 909–917. https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2

Blum, Y. D., Marschall, J., Hui, D., & Young, S. (2008). Thick protective UHTC coatings for SiC-based structures: Process establishment. *Journal of the American Ceramic Society, 91*(5), 1453–1460. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02360.x

Cheng, Y., Lv, Z. L., Chen, X. R., & Cai, L. C. (2014). Structural, electronic and elastic properties of $AlFe_2B_2$: First-principles study. *Computational Materials Science, 92*, 253–257. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.05.048

Corral, E. L., & Loehman, R. E. (2008). Ultra-high temperature ceramic coatings for oxidation protection of carbon-carbon composites. *Journal of the American Ceramic Society, 91*(5), 1495–1502. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02331.x

Eremets, M. I., Struzhkin, V. V., Mao, H. K., & Hemley, R. J. (2001). Superconductivity in boron. *Science, 293*(5528), 272–274. https://doi.org/10.1126/science.1062286

Eroğlu, E., Toffoli, H., Mutlu, R. N., Kandasamy, J., Karaca, M., & Gökalp, I. (2023). Exploring the interaction of water with boron surfaces using density functional theory. *Journal of Boron*, 8(1), 25–31. https://doi.org/10.30728/boron.1283831

Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E., Talmy, I. G., & Zaykoski, J. A. (2007). Refractory diborides of zirconium and hafnium. *Journal of the American Ceramic Society, 90*(5), 1347–1364. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x

Feng, S., Yang, Y., Chen, P., Tang, C., & Cheng, X. (2018). A first-principles study of hypothetical $Ti_4AlB_3$ and $V_4AlB_3$ phases. *Solid State Communications, 281*, 17–21. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.06.009

Gaillac, R., Cudazzo, P., & Rignanese, G. M. (2016). ELATE: A software to visualize and analyze the elastic tensors. *Journal of Physics: Condensed Matter, 28*(27), 275201. https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/27/275201

Herbst, J. F., Fuerst, C. D., & Mishira, R. K. (1991). Coercivity enhancement of melt-spun Nd–Fe–B ribbons using low-level Cu additions. *Journal of Applied Physics, 69*(8), 5823–5825. https://doi.org/10.1063/1.347861

Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A, 65*(5), 349–354. https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307

Hirt, S., Hilfinger, F., & Hillebrecht, H. (2018). Synthesis and crystal structures of the new ternary borides $Fe_3Al_2B_2$ and $Ru_9Al_3B_8$ and the confirmation of $Ru_4Al_3B_2$ and $Ru_9Al_5B_{8-x}$ (x≈2). *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 233*(5), 295–307. https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2095

Huang, Q., Lin, Q., Xu, Y., & Cao, Y. (2025). Predicting potential hard materials in Nb–B ternary boride: First-principles calculations. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 126*, 106927. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2024.106927

Johnston, I., Keeler, G., Rollins, R., & Spicklemine, S. (1996). *The consortium for upper-level physics software: Solid State Physics Simulations*. New York: John Wiley & Sons.

Kota, S., Wang, W., Lu, J., Natu, V., Opagiste, C., Ying, G., Hultman, L., May, S. J., & Barsoum, M. W. (2018). Magnetic properties of $Cr_2AlB_2$, $Cr_3AlB_4$, and CrB powders. *Journal of Alloys and Compounds, 767*, 474–482. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.031

Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996a). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science, 6*(1), 15–50. https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0

Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996b). Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B, 54*(16), 11169–11186. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169

Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector-augmented-wave method. *Physical Review B, 59*(3), 1758–1775. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758

Le Page, Y., & Saxe, P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B, 65*(10), 104104. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104104

Licht, S., Yu, X. W., & Qu, D. Y. (2007). A novel alkaline redox couple: Chemistry of the $Fe^{6+}/B^{2-}$ super-iron boride battery. *Chemical Communications, 2007*(26), 2753–2755. http://dx.doi.org/10.1039/b701629h

Lu, J., Kota, S., Barsoum, M. W., & Hultman, L. (2017). Atomic structure and lattice defects in nanolaminated ternary transition metal borides. *Materials Research Letters, 5*(4), 235–241. https://doi.org/10.1080/21663831.2016.1245682

Martini, C., Palombarini, G., Poli, G., & Prandstraller, D. (2004). Sliding and abrasive wear behaviour of boride coatings. *Wear, 256*(6), 608–613. https://doi.org/10.1016/j.wear.2003.10.003

Miao, N., Sa, B., Zhou, J., & Sun, Z. (2011). Theoretical investigation on the transition-metal borides with $Ta_3B_4$-type structure: A class of hard and refractory materials. *Computational Materials Science, 50*(4), 1559-1566. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.12.015

Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B, 13(12)*, 5188-5192. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5390

Mouhat, F., & Coudert, F. X. (2014). Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B, 90*(22), 224104. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104

Opeka, M. M., Talmy, I. G., Wuchina, E. J., Zaykoski, J. A., & Causey, S. J. (1999). Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds. *Journal of the European Ceramic Society, 19*(13–14), 2405–2414. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00129-6

Ozisik, H., Colakoglu, K., Ozisik, H. B., & Deligoz, E. (2010). Structural, elastic, and lattice dynamical properties of Germanium diiodide ($GeI_2$). *Computational Materials Science, 50*(2), 349–355. http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.08.026

Ozisik, H., Colakoglu, K., Deligoz, E., & Ateser, E. (2013). First-principles calculations of vibrational and thermodynamical properties of rare-earth diborides. *Computational Materials Science, 68*, 307–313. http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.11.003

Ozisik, H., Deligoz, E., Colakoglu, K., & Ciftci, Y. O. (2011). Structural, elastic, and lattice dynamical properties of $YB_2$ compound. *Computational Materials Science, 50*(3), 1057–1063. http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.10.046

Ozisik, H., Deligoz, E., Surucu, G., & Ozisik, H. B. (2016). Anisotropic elastic and vibrational properties of $Ru_2B_3$ and $Os_2B_3$: A first-principles investigation. *Materials Research Express, 3*(7), 076501. http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/3/7/076501

Panda, K. B., & Chandran, K. S. R. (2006). First-principles determination of elastic constants and chemical bonding of titanium boride (TiB). *Acta Materialia, 54*(6), 1641–1657. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.003

Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters, 77*(18), 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

Pugh, S. F. (1954). Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philosophical Magazine, 45*(367), 823–843. https://doi.org/10.1080/14786440808520496

Ranganathan, S. I., & Starzewski, M. O. (2008). Elastic properties of nanoscale materials. *Physical Review Letters, 101*(5), 055504. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.055504

Reuss, A. (1929). Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *ZAMM - Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik, 9*(1), 49–58. https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104

Schreiber, E., Anderson, O. L., Soga, N., & Bell, J. F. (1975). *Elastic constants and their measurement*. New York: McGraw-Hill.

Takagi, K. (2006). Development and application of high-strength ternary boride-based cermets. *Journal of Solid-State Chemistry, 179*(9), 2809–2818. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.023

Togo, A. (2023). First-principles phonon calculations with Phonopy and Phono3py. *Journal of the Physical Society of Japan, 92*(1), 012001. https://doi.org/10.7566/JPSJ.92.012001

Togo, A., Chaput, L., Tadano, T., & Tanaka, I. (2023). Implementation strategies in phonopy and phono3py. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *35*(35), 353001. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/acd831/meta

Voigt, W. (1966). *Lehrbuch der Kristallphysik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag.

Wei, J., Zhang, L., & Liu, Y. (2021). First-principles calculations of mechanical and thermal properties of Cr–Al–B ternary borides. *Solid State Communications, 326*, 114182. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2020.114182

Yu, X. W., & Licht, S. (2008). A novel high-capacity, environmentally benign energy storage system: Super-iron boride battery. *Journal of Power Sources, 179*(1), 407–411. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.060

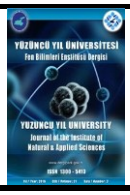
Zapata-Solvas, E., Jayaseelan, D. D., Brown, P. M., & Lee, W. E. (2013). Thermal properties of $La_2O_3$-doped $ZrB_2$- and $HfB_2$-based ultra-high temperature ceramics. *Journal of the European Ceramic Society, 33*(15–16), 3467–3472. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.009

Zhang, H., Dai, F., Xiang, H., Wang, X., Zhang, Z., & Zhou, Y. (2019a). Phase pure and well-crystalline $Cr_2AlB_2$: A key precursor for two-dimensional CrB. *Journal of Materials Science & Technology, 35*(8), 1593–1600. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.03.031

Zhang, H., Dai, F., Xiang, H., Zhang, Z., & Zhou, Y. (2019b). Crystal structure of $Cr_4AlB_4$: A new MAB phase compound discovered in the Cr-Al-B system. *Journal of Materials Science & Technology, 35*(4), 530–534. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.006

Zhang, H., Xiang, H., Dai, F., Zhang, Z., & Zhou, Y. (2018). First demonstration of possible two-dimensional MBene CrB derived from MAB phase $Cr_2AlB_2$. *Journal of Materials Science & Technology, 34*(11), 2022–2026. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.02.024

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed



Research Article

# Modeling of Monthly Mean Solar Energy Potential using Artificial Neural Network

**Erdinç TİMOÇİN***

Mersin University, Vocational School of Technical Sciences, Department of Medical Services and Techniques, 33110, Mersin, Türkiye
*Corresponding author e-mail: erdinctimocin@mersin.edu.tr

**Abstract:** The aim of this study is to develop an artificial neural network (ANN) model for accurately predicting monthly mean solar radiation and irradiance for Mersin (36.8° N, 34.6° E, Türkiye). The prediction of monthly mean solar radiation and irradiance was made by using two different ANN (NN-1 and NN-2) models with different input parameters and thus, a dual solution strategy for the monthly mean solar radiation and irradiance forecasts was presented. The ANN models were trained for the target parameters (monthly mean solar radiation and irradiance) at each month of the year. The training, testing and validating for both models were conducted using the data obtained for the period from 2004 to 2024. The performance results of these alternative models compared with each other. The accuracy of the models to predict the monthly mean solar radiation and irradiance are identified based on root mean square errors (RMSE) and cross-correlation coefficients (R). The NN-2 model has smaller RMSE values and has bigger R values. That is, the NN-2 model has higher prediction success with lower prediction error for both monthly mean solar radiation and irradiance intensity. The presence of two models may be advantageous for more precise forecasting situations and the NN-2 model can be chosen for such cases. In addition, the application of the NN-2 model proposed in this study can be extended to other locations.

**Keywords:** Artificial neural network, Modelling, Solar irradiance, Solar radiation

## Yapay Sinir Ağı Kullanılarak Aylık Ortalama Güneş Enerjisi Potansiyelinin Modellenmesi

**Öz:** Bu çalışmanın amacı, Mersin (36.8° N, 34.6° E, Türkiye) için aylık ortalama güneş radyasyonu ve ışınım şiddetini doğru bir şekilde tahmin etmek için bir yapay sinir ağı (YSA) modeli geliştirmektir. Aylık ortalama güneş radyasyonu ve ışınım şiddetinin tahmini, farklı giriş parametrelerine sahip iki farklı YSA (NN-1 ve NN-2) modeli kullanılarak yapılmış ve böylece aylık ortalama güneş radyasyonu ve ışınım şiddeti tahminleri için ikili bir çözüm stratejisi sunulmuştur. YSA modelleri, yılın her ayında hedef parametreler (aylık ortalama güneş radyasyonu ve ışınım şiddeti) için eğitilmiştir. Her iki model için eğitim, test ve doğrulama işlemleri 2004-2024 yılları arasında elde edilen veriler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Birbirine alternatif olan bu modellerin performans sonuçları birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Aylık ortalama güneş radyasyonu ve ışınım şiddetini tahmin eden modellerin doğruluğu, kök ortalama karekök hatalarına (RMSE) ve çapraz korelasyon katsayılarına (R) dayanarak belirlenmiştir. NN-2 modeli daha küçük RMSE değerlerine ve daha büyük R değerlerine sahiptir. Yani, NN-2 modeli hem aylık ortalama güneş radyasyonu hem de ışınım yoğunluğu için daha düşük tahmin hatasıyla daha yüksek tahmin başarısına sahiptir. İki modelin varlığı daha hassas tahmin durumları için avantajlı olabilir ve bu gibi durumlar için NN-2 modeli seçilebilir. Ayrıca, bu çalışmada önerilen NN-2 modelinin uygulaması diğer konumlara genişletilebilir.

**Anahtar Kelimeler:** Güneş ışınımı, Güneş radyasyonu, Modelleme, Yapay sinir ağı

Received: 26.03.2025
Accepted: 30.05.2025

**How to cite:** Timoçin, E. (2025). Modeling of monthly mean solar energy potential using artificial neural network. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 512-523. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1665961

## 1. Introduction

In recent years, while technological and economic developments have increased global energy demand in worldwide, fossil energy sources are not enough to meet this demand. To overcome this situation, scientists and engineers have focused their work on discovering new energy sources and developed countries have begun to use renewable energy sources to meet their energy needs. The main renewable energy sources are solar, wind and geothermal energies. Among these, the source with the highest energy potential is solar energy. In addition, unlike fossil fuels, solar energy is an energy source that is both sustainable and non-polluting while generating energy. Due to these advantages, the popularity of this power source continues to increase day after day (Dupont et al., 2020; Holechek et al., 2022).

Since Türkiye is located between latitudes 36° N and 42° N, it is country rich in terms of the potential to benefit from solar energy. Türkiye has an annual average sunshine duration of 2373 hours (7.5 hours daily) and an annual solar energy potential of 1527 kWh/m² (4.2 kWh/m$^2$ daily). The major solar energy regions of Türkiye are South Eastern Anatolia Region and the Mediterranean regions and the utilization potential from the solar energy of these regions are at a size which needs to be examined importantly (Kaygusuz & Sarı, 2003). In this context, Mersin (36.8° N, 34.6° E) is one from provinces of Türkiye that have maximum solar radiation potential. Turkey has a substantial solar energy potential; however, it is not being utilized to its full capacity for energy production. Therefore, the number of areas where solar energy is applied should be increased without delay.

The increase in the utilization of solar energy has increased the interest in the estimation of solar energy parameters. Because solar energy models are very effective tools used to benefit from solar energy systems at the highest level. In addition, inaccuracies in solar energy prediction cause significant economic losses and constrain the national expansion of renewable energy. For these reasons, estimating the amount of solar radiation and irradiance that are the main input parameter for solar energy systems is very important (Nawab et al., 2023).

So far, there have been many attempts by different researchers to predict solar radiation data over short and long terms for a location or a region in both Türkiye and other regions of the world. A neural network model was developed for the estimation of global solar radiation all over Saudi Arabia. The results show that the solar radiation model is applicable (Mohandes et al., 1998). The relationship between monthly mean global solar radiation and geographical and meteorological parameters for Elazığ was investigated and a 9% deviation from the actual values was determined (Toğrul & Onat, 1999). Regression analyses were performed to estimate monthly mean solar radiation for Türkiye, and statistically significant results were obtained from the proposed equations (Toğrul & Toğrul, 2002). A numerical model was developed to estimate global solar radiation using humidity data. This study showed that global solar radiation strongly depends on sky clearness (Yang & Koike, 2002).

The solar energy potential for Türkiye was estimated using artificial neural networks (ANNs). In this study, the ANN model developed for solar radiation produced more accurate estimates than the regression models proposed for Türkiye and other countries (Sözen et al., 2004). The applicability of 50 models available in the literature was tested for estimating the monthly average daily global radiation of Konya (Menges et al., 2006). A hybrid deep learning model was developed to estimate daily average solar irradiance, and the study investigated both the performance and applicability of the proposed approach. The findings indicate that the hybrid model can be effectively utilized for accurate daily solar irradiance prediction (Eşlik et al., 2024). Artificial neural network models have been developed to estimate global monthly mean solar radiation using meteorological data. In the studies, some statistical indicators such as high correlation coefficients, low mean deviation and the RMSE were obtained between the estimated and actual data. These statistical results reveal that there is a strong agreement between the estimated data and the measured data (Jiang, 2008; Mubiru & Banda, 2008; Rehman & Mohandes, 2008; Chaouachi et al., 2009; Fadare et al., 2010; Mubiru, 2011; Priya & Iqbal, 2015; Kılıç, & Kumaş, 2016; Neelamegam & Amirtham, 2016). The annual average solar radiation values (kWh/m²) was estimated for various test locations across Turkey using two different machine learning techniques. The results demonstrated that solar radiation can be accurately predicted using machine learning methods (Demirgül et al., 2024).

Artificial neural network models were developed to estimate solar radiation potential in Türkiye by using geographic and meteorological data as input parameters. When the predicted data obtained from the proposed models were compared with the real measured data, it was revealed that the models gave quite appropriate results for solar radiation estimation in selected regions (Solmaz & Ozgoren, 2012; Arslan & Bayhan, 2016; Şenkal, 2016; Kaplan, 2017; Kulcu et al., 2017 ).

In this study, considering the meteorological data and solar data, it was presented a dual solution strategy for the monthly mean solar radiation and irradiance forecasts in Mersin. It was used two different ANN models (named as NN-1 and NN-2) which have different input parameters. It was used meteorological data as input parameters in NN-1 model. On the assumption that there is no better indicator of solar radiation behavior than itself, it was used solar radiation data as input parameters in NN-2 model. Input parameters used in the proposed NN-2 model have been used for the first time to predict solar radiation potential. The input parameters, output parameters and the structures of NN-1 and NN-2 models used in this study are explained in detail in the section 2. The models were developed as alternatives to each other and their performance results were compared with each other. The results of models are presented in section 3.

## 2. Material and Methods

### 2.1. Overview of the artificial neural network

An artificial neural network consists of one input layer, one or more hidden layers and one output layer. The unknown parameters of a neural network are the weights that can be found by training with different algorithms on known input-output layers. Therefore, a database of examples with input and output values is required to train a neural network. (Fletcher, 1990; Haykin, 1999a; Haykin 1999b).

A two-layer feed-forward architecture and a multi-layer perception algorithm were used to train both models developed for this study. Figure 1 shows the architecture diagrams of the NN-1 and NN-2 models with two hidden layers.

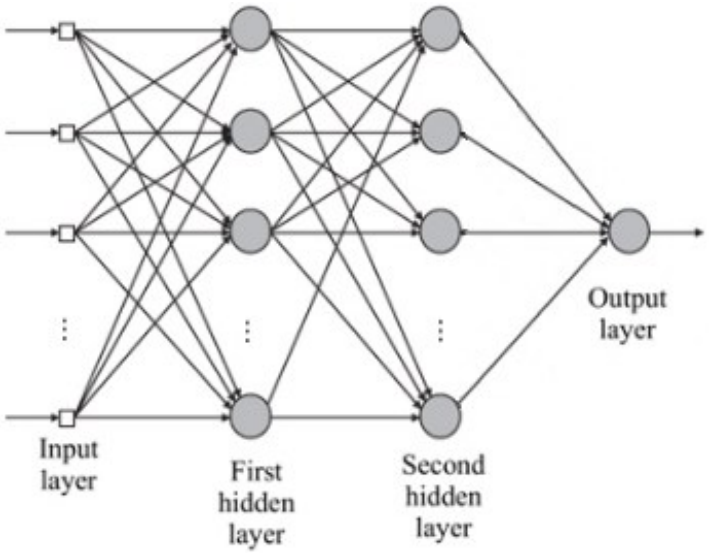



Figure 1. Architecture diagrams of the NN-1 and NN-2 models with two hidden layers.

The hidden layers have six neurons in NN-1 and NN-2 models forecasting the monthly mean solar radiation and irradiance values. The NN-1 and NN-2 models use hyperbolic tangent sigmoid functions in the hidden layer and a linear function in the output layer. Equation 1 shows the function that defines the network structure.

$$O_k = v_{ok} \sum_{j=1}^{q} v_{jk} \tanh(w_{oj} + \sum_{i=1}^{p} w_{ij} x_i) \quad (1)$$

where $O_k$, $\upsilon_{jk}$ and $w_{oj}$, p and q is the output of the kth output unit, the networks network weights, the number of network inputs and the number of hidden units, respectively. During the training phase, the model adjusts the weights to minimize the difference between the obtained outputs and the desired outputs, using the expression given in Equation 2.

$$E = \sum_{k=1}^{r}\sum_{e=1}^{n}(d_{e,k} - o_{e,k})^2 \quad (2)$$

where r is the number of network outputs and n is the number of training examples (Fletcher, 1990; Haykin, 1999a; Haykin,1999b). The data used in this study was divided randomly, and 70% of the data was used to train the models, 15% to test the models, and 15% to validate the models.

### 2.2. Inputs and outputs of the NN-1 and NN-2 models

In this work, raw data used in constructing the inputs were extracted from Solar Radiation Data Center (SODA, 2025). The data considered include the years from 2004 to 2024. The inputs used in the NN-1 and NN-2 models are summarized in Tables 1-3. The outputs for both models are monthly mean solar radiation and irradiance data. The Z-score method was used to detect outliers in the data. Possible outliers were limited to prevent them from negatively affecting the accuracy of the model (Hastie et al., 2009). The solar radiation and solar radiation data used in the study were examined in detail for missing data before the analysis. As a result of the preliminary control and verification processes, no missing observations were found in both data sets throughout the time series. Therefore, no completion method was needed in the preprocessing step.

Table 1. Inputs of the NN-1 used to predict monthly mean solar radiation and irradiance

| No | **Input Parameter** |
|---|---|
| 1 | Monthly mean temperature |
| 2 | Monthly mean relative humidity |
| 3 | Monthly mean pressure |
| 4 | Monthly mean wind speed |
| 5 | Monthly mean wind speed direction |
| 6 | Monthly mean rainfall |
| 7 | Monthly mean clear sky |
| 8 | Month |

Table 2. Inputs of the NN-2 used to predict monthly mean solar radiation

| No | **Input Parameter** |
|---|---|
| 1 | Monthly lower decile of solar radiation |
| 2 | Monthly upper decile of solar radiation |
| 3 | Monthly 1$^{st}$ quarter of solar radiation |
| 4 | Monthly 2$^{nd}$ quarter of solar radiation |
| 5 | Monthly 3$^{rd}$ quarter of solar radiation |
| 6 | The ratio of monthly 2$^{nd}$ quarter of solar radiation to monthly lower decile of solar radiation |
| 7 | The ratio of monthly 2$^{nd}$ quarter of solar radiation to monthly upper decile of solar radiation |
| 8 | The ratio of monthly 2$^{nd}$ quarter of solar radiation to monthly 1$^{st}$ quarter of solar radiation |
| 9 | The ratio of monthly 2$^{nd}$ quarter of solar radiation to monthly 3$^{rd}$ quarter of solar radiation |
| 10 | Trigonometric Sine component of the month |
| 11 | Trigonometric Cosine component of the month |

Table 3. Inputs of the NN-2 used to predict monthly mean solar irradiance

| No | **Input Parameter** |
|---|---|
| 1 | Monthly lower decile of solar irradiance |
| 2 | Monthly upper decile of solar irradiance |
| 3 | Monthly 1st quarter of solar irradiance |
| 4 | Monthly 2nd quarter of solar irradiance |
| 5 | Monthly 3rd quarter of solar irradiance |
| 6 | The ratio of monthly 2nd quarter of solar irradiance to monthly lower decile of solar irradiance |
| 7 | The ratio of monthly 2nd quarter of solar irradiance to monthly upper decile of solar irradiance |
| 8 | The ratio of monthly 2nd quarter of solar irradiance to monthly 1st quarter of solar irradiance |
| 9 | The ratio of monthly 2nd quarter of solar irradiance to monthly 3rd quarter of solar irradiance |
| 10 | Trigonometric Sine component of the month |
| 11 | Trigonometric Cosine component of the month |

In the NN-1 model, the month of year (m) from 1 to 12 is used to learn seasonal variations. However, the NN-1 model has the problem of not seeing the time series data as contiguous because the m values for December and January are numerically far apart. To address this issue related to the representation of months in the NN-1 model, the months were transformed into two separate input features in the NN-2 model: the trigonometric sine component of the month ($\mathrm{Sin}(2\pi m/12)$) and the trigonometric cosine component of the month ($\mathrm{Cos}(2\pi m/12)$). When used together, these components provide the necessary cyclical continuity while also offering a unique input representation for each month of the year.

## 3. Results

As performance measures of models, we calculated RMSE values and R between the forecast and observed monthly mean solar radiation and irradiance values. Equation 3 and equation 4 are defining the respective measures:

$$\mathrm{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(O_i - M_i)^2}{N}} \tag{3}$$

In Equation 3, $O_i$, $M_i$, and N represent the model output result, the observed and measured data, and the total number of observations, respectively.

$$R = \frac{C\,(o, m)}{C(o, o).\,C(m, m)} \tag{4}$$

In Equation 4, C(o, m), C(o, o) and C(m, m) are the cross-covariance function and auto-covariance functions, respectively. The cross-covariance function (C(o, m)) describes the statistical relationship between observed and modeled data, while the auto-covariance functions ((C(o, o) and C(m, m)) quantify the internal variability within the observed and modeled datasets. The R values range between -1 and 1, indicating how well the modeled data corresponds to the observed data (Wackernagel, 1995). Table 4 shows performance results for two ANN models which have different input parameters from 2004 to 2024. Considering RMSE of two models, as shown in Table 4, it is clearly seen that the error values of NN-2 model are very smaller than the errors of NN-1 for both solar monthly radiation and irradiance. In addition, considering R between the predicted and observed target parameters, it is clear that the NN-2 model results are nearer to 1 than those of the NN-1 model. That is, the NN-2 model has the highest prediction success since it has the lowest prediction error values for both monthly solar radiation and irradiance.

Table 4. Performance results of NN-1 and NN-2 models from 2004 to 2024

| | Radiation (MJ/m²) | | Irradiance (W/m²) | |
|---|---|---|---|---|
| | NN-1 | NN-2 | NN-1 | NN-2 |
| RMSE | 0.84 | 0.21 | 0.78 | 0.17 |
| R | 0.932 | 0.986 | 0.951 | 0.992 |

How the cumulative distribution of the error variation changes is very important in revealing the performance of the model. Figure 2 shows cumulative distributions of the RMSE between forecast and observed monthly mean radiation values for NN-1 and NN-2 models from 2004 to 2024. Considering Figure 2, the cumulative distribution of the RMSE values for the NN-2 forecast results shows very smaller values when compared with the errors of the NN-1.

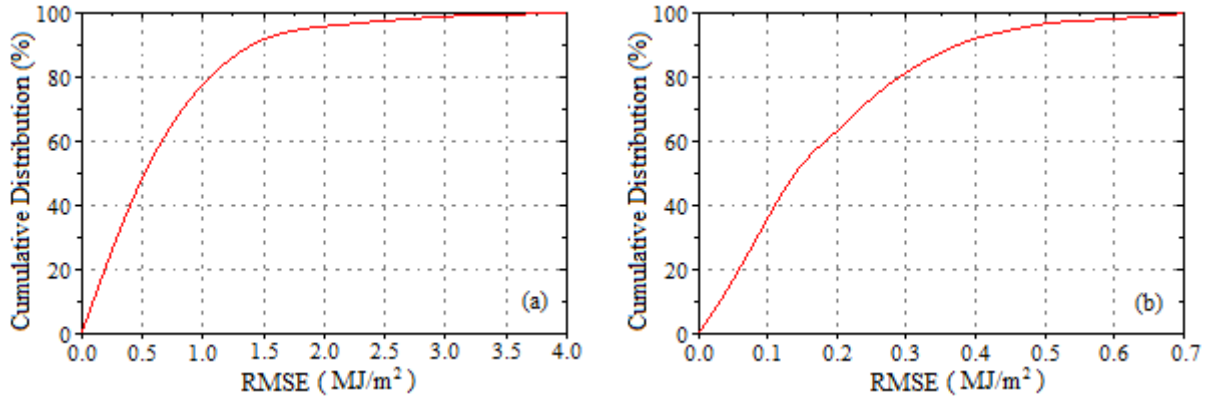



Figure 2. Cumulative distributions of the RMSE between predicted and observed monthly mean radiation values from 2004 to 2024: (a) for NN-1, (b) for NN-2.

Figure 3 shows cumulative distributions of the RMSE between predicted and observed monthly mean irradiance values for NN-1 and NN-2 models from 2004 to 2024. Considering Figure 3, similarly to the results in Figure 2, the cumulative distribution of the RMSE for the NN-2 forecast results shows very smaller values when compared with the errors of the NN-1.

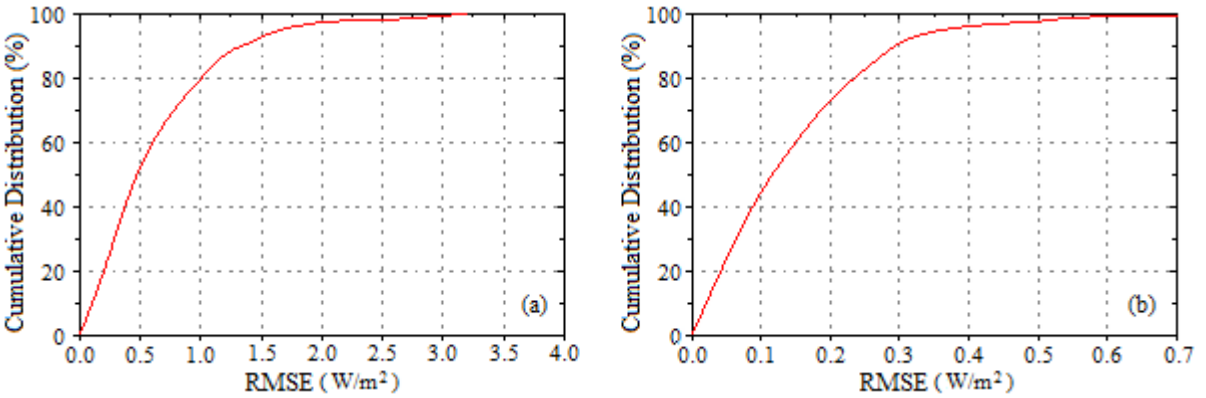



Figure 3. Cumulative distributions of the RMSE between predicted and observed monthly mean irradiance values from 2004 to 2024: (a) for NN-1, (b) for NN-2.

The scatter diagrams reveal the overall performance of the model as well. Figure 4 and Figure 5, respectively, show scatter diagram of the predicted monthly average radiation and irradiance versus observed monthly average radiation and irradiance for NN-1 and NN-2 models from 2004 to 2024. When the scatter diagrams in Figure 4 and Figure 5 are compared, they show that the best fit line in the NN-2 model results for both monthly radiation and irradiance have a slope closer to 1 and the deviations of the scatter points are smaller than that of NN-1 model. That is, NN-2 predicted values for both

monthly radiation and irradiance give the best forecasting matching with the actual data along the fitting line.

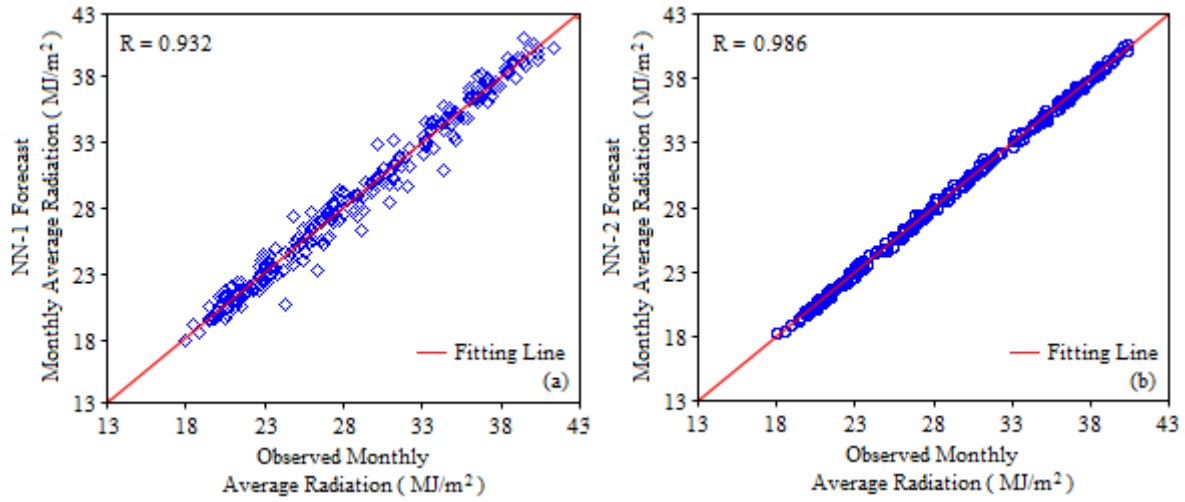



Figure 4. (a) Scatter diagram of the NN-1 predicted monthly average radiation according to observed monthly average radiation from 2004 to 2024, (b) Scatter diagram of the NN-2 predicted monthly average radiation according to observed monthly average radiation from 2004 to 2024.

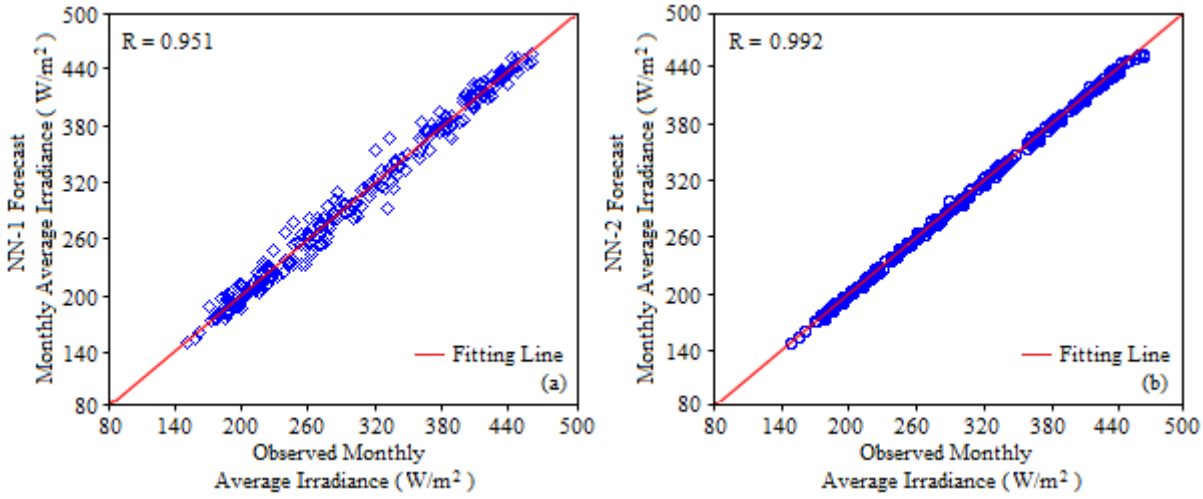



Figure 5. (a) Scatter diagram of the NN-1 predicted monthly average irradiance according to observed monthly average radiation from 2004 to 2024, (b) Scatter diagram of the NN-2 predicted monthly average radiation according to observed monthly average irradiance from 2004 to 2024.

Figure 6 and Figure 7, respectively, show monthly changes of RMSE of predicted radiation and irradiance with NN-1 (red bars) and with NN-2 (blue bars) from 2004 to 2024. Monthly RMSE results enable the evaluation of short-term forecasting accuracy and help identify seasonal or month-specific variations in model error. Considering the RMSE for two models, it is clearly seen that the error values of NN-2 model are very smaller than the errors of NN-1 for both monthly radiation and irradiance during all months. That is, the NN-2 model has the highest prediction success with the smallest forecasting error for both monthly radiation and irradiance for all months. When the error values of each month for both radiation and irradiance are compared with each other, it is seen that RMSE values have the smallest values in August while the biggest values in April for both models.

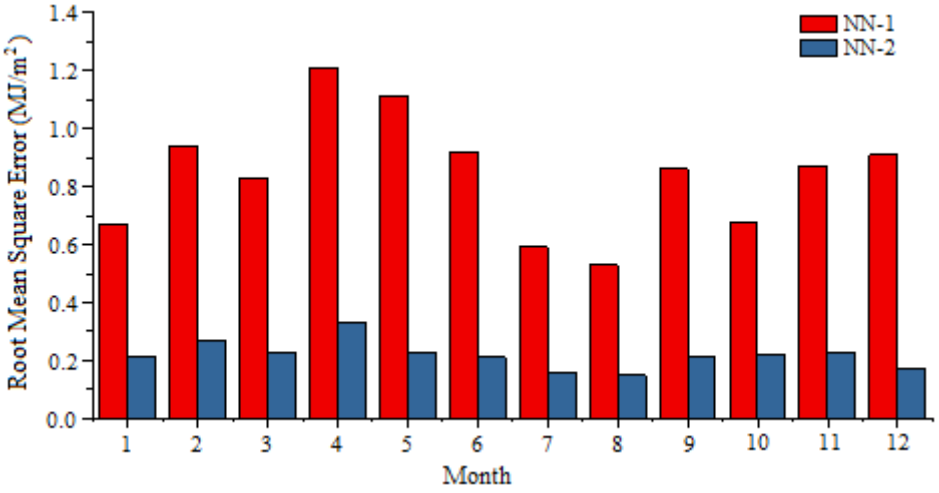



Figure 6. Monthly root mean square errors of predicted radiation with NN-1 (red bars) and with NN-2 (blue bars) from 2004 to 2024.

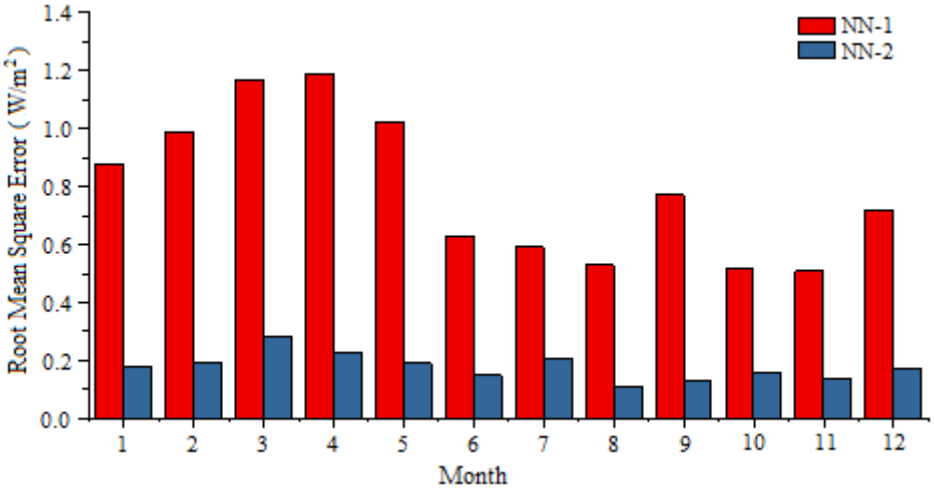



Figure 7. Monthly root mean square errors of predicted irradiance with NN-1 (red bars) and with NN-2 (blue bars) from 2004 to 2024.

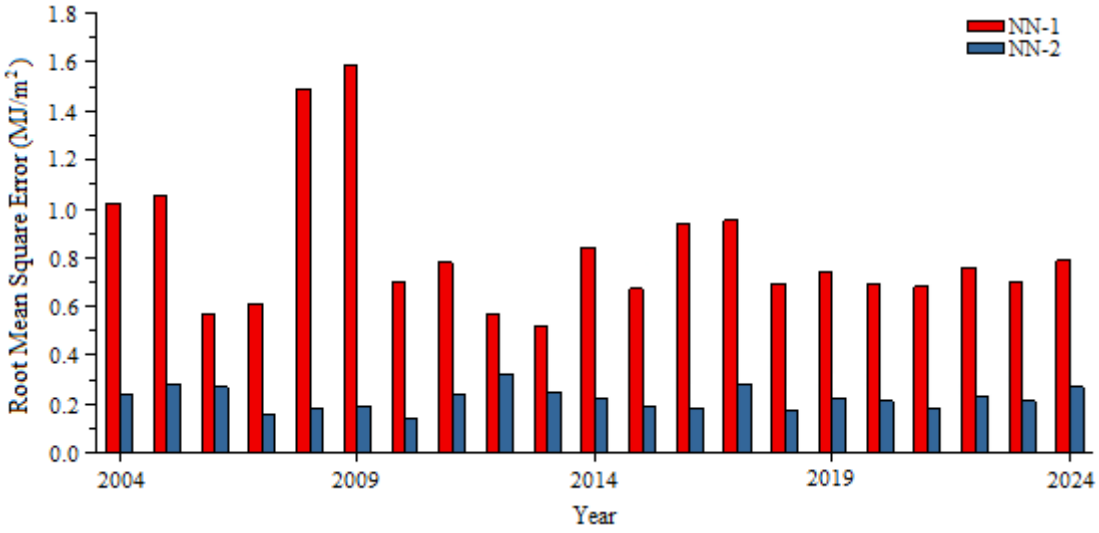



Figure 8. Yearly root mean square errors of predicted radiation with NN-1 (red bars) and with NN-2 (blue bars) from 2004 to 2024.

Figure 8 and Figure 9 show yearly changes of RMSE of predicted radiation and irradiance with NN-1 (red bars) and with NN-2 (blue bars) from 2004 to 2024, respectively. Annual RMSE values provide a broader perspective on long-term model reliability and overall performance consistency. Considering the RMSE for two models, it is clearly seen that the error values of NN-2 model are very smaller than the errors of NN-1 for both radiation and irradiance during all years. That is, the NN-2 model has the highest prediction success since it has the lowest prediction error values for both radiation and irradiance values during the period from 2004 to 2024.

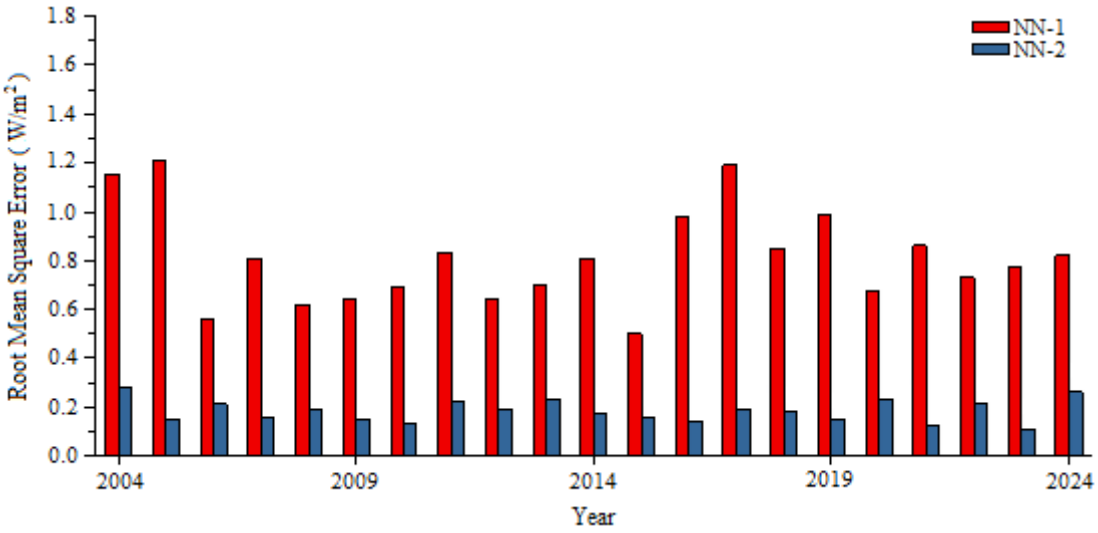



Figure 9. Yearly root mean square errors of predicted irradiance with NN-1 (red bars) and with NN-2 (blue bars) from 2004 to 2024.

Figure 10 and Figure 11 compare the predicted monthly mean radiation and irradiance values from the NN-1 and NN-2 models with the observed monthly average radiation and irradiance values during 2024 in Mersin. Considering the temporal variations of the observed NN-1 and NN-2 model predicted values shown in Figure 10 and Figure 11, it was once again shown that the NN-2 predicted values are in very good agreement with the observed values with smaller error values for both target parameters. In both sites, it can be said that NN-2 model is a model with higher prediction success than the NN-2 model.

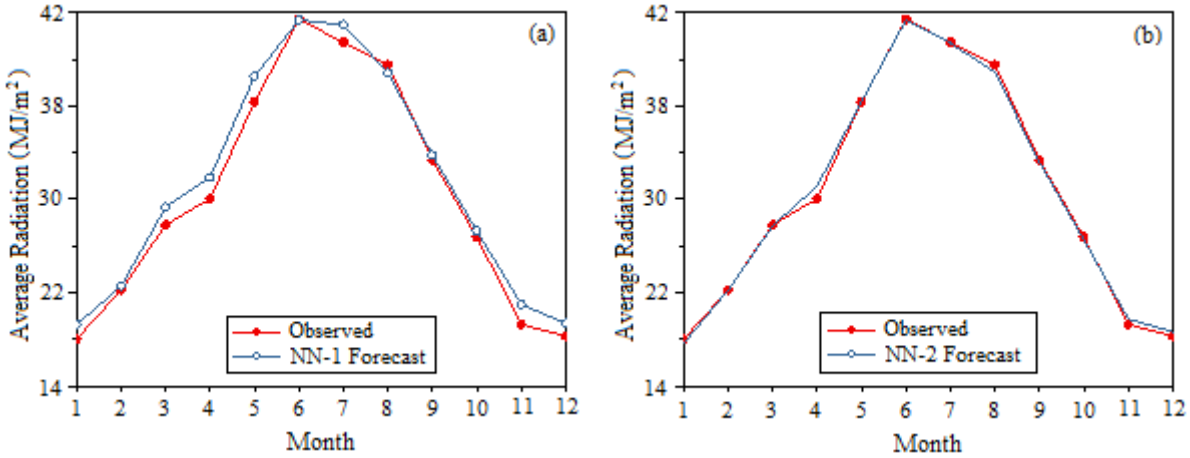



Figure 10. Monthly variations of the observed and predicted average radiation values during 2024: (a) for NN-1, (b) for NN-2.

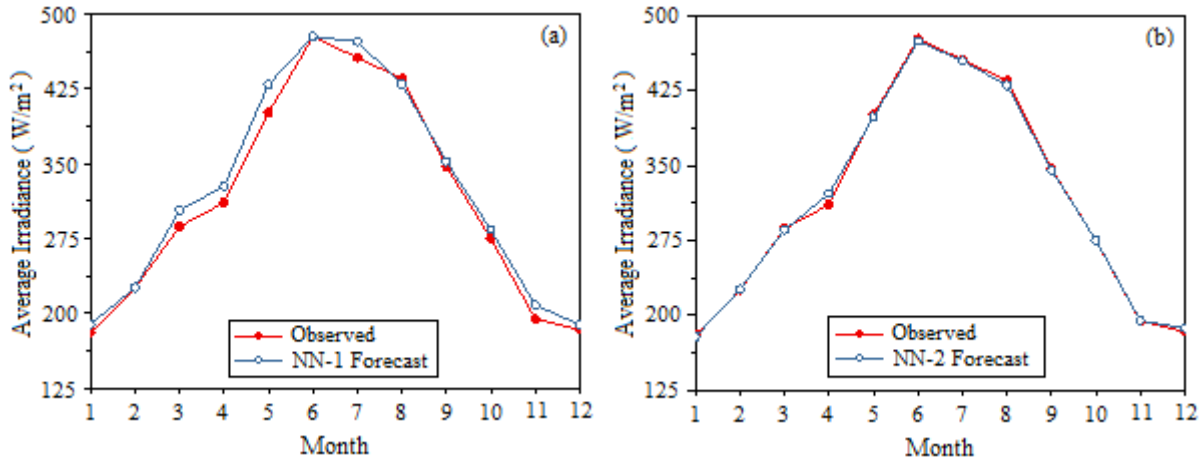



Figure 11. Monthly variations of the observed and predicted average irradiance values during 2024: (a) for NN-1, (b) for NN-2.

## 4. Discussion and Conclusion

In this study, two artificial neural networks having different input parameters were developed and applied to forecasting of monthly mean solar radiation and irradiance over Mersin. For this purpose, it is presented a dual solution strategy for the monthly mean solar radiation and irradiance forecasts. In the NN-1 model is used meteorological parameters as input parameters, while in the NN-2 model is used solar radiation and irradiance parameters as input parameters. The performance results of the models, which are alternatives to each other, were compared. Statistical test results show that the accuracy of NN-2 model is higher than NN-1 model in prediction of monthly mean solar radiation and irradiance. The results of this study show that using only solar radiation parameter instead of using a large number of different meteorological parameters can be increased the accuracy of the estimation and solar energy potential as required to design solar energy systems can be more accurately estimated with NN-2 model. The presence of two models may be advantageous for more precise forecasting situations. In such cases, the NN-2 model can be chosen.

The proposed model has strong potential not only for accurate solar radiation and irradiance forecasting but also for improving the practical aspects of solar energy system design and operation. Its capabilities in supporting optimal site selection, system sizing, and real-time performance prediction make it a valuable tool for engineers and planners. Moreover, it offers significant advantages in optimizing battery storage operations based on predicted solar input, improving storage capacity utilization, and contributing to the development of more efficient and intelligent solar energy systems.

## Acknowledgements

The author would like to thank the Solar Radiation Data (SODA) team to providing solar radiation and irradiance data at their web site. This research was supported by Mersin University Scientific Research Projects Support System (BAP-Project No: 2020-1-AP4-4084).

## References

Arslan, G., & Bayhan, B. (2016). Solar energy potential in Mersin and a simple model to predict daily solar radiation. *Muğla Journal of Science and Technology*,1-4.

Chaouachi, A., Kamel. R. M., & Nagasaka, K., (2009). Neural network ensemble-based solar power generation short-term forecasting. *Journal of Advanced Computational Intelligence and Intelligent Informatics, 14*(1), 69-75. https://doi:10.20965/jaciii.2010.p0069

Demirgül, T., Demir, V., & Sevimli, M. F. (2024). Solar radiation estimation of Turkey with different machine learning approaches. *Geomatik*, *9*(1), 106-122. https://doi.org/10.29128/geomatik.1374383

Dupont, E., Koppelaar, R., & Jeanmart H. (2020). Global available solar energy under physical and energy return on investment constraints. *Applied Energy*, *257*, 113968. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113968

Eşlik, A. H., Sen, O., & Serttaş, F. (2024). CNN-LSTM model for solar radiation prediction: Performance analysis. *Gazi University Faculty of Engineering and Architecture Journal*, *39*(4), 2155-2162. https://doi.org/10.17341/gazimmfd.1243823

Fadare, D. A., Irimisose, I., Oni, A. O., & Falana, A. (2010). Modeling of solar energy potential in Africa using an artificial neural network. *American Journal of Scientific and Industrial Research*, *1*(2), 144-157. https://doi.org/10.5251/ajsir.2010.1.2.144.157

Fletcher, R. (1990). *Practical methods of optimization*. Wiley, Chichester, New York.

Hastie, T., Tibshirani, R., & Friedman, J. (2009). *The elements of statistical learning: Data mining, inference, and prediction* (2nd ed.). Springer.

Haykin, S. (1999a). *Neural networks. A comprehensive foundation*. Prentice Hall, New Jersey.

Haykin, S. (1999b). *Neural networks and learning machines*. Prentice Hall, New Jersey.

Holechek, J. L., Geli, H. M. E., Sawalhah, M. N., & Valdez, R. (2022). A global assessment: Can renewable energy replace fossil fuels by 2050? *Sustainability*, *14*(8), 4792. https://doi.org/10.3390/su14084792

Jiang, Y. (2008). Prediction of monthly mean daily diffuse solar radiation using artificial neural networks and comparison with other empirical models. *Energy Policy*, *36*(10), 3833-3837. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.06.030

Kaplan, Y. A. (2017). A new model for predicting the global solar radiation. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *37*(2), 870-880. https://doi.org/10.1002/ep.12721

Kaygusuz, K., & Sarı, A. (2003). Renewable energy potential and utilization in Turkey. *Energy Conversion and Management*, *44*(3), 459-478. https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00061-4

Kılıç, B., & Kumaş, K. (2016). Prediction of solar radiation values of Burdur city using artificial neural networks (ANN). *SDU Journal of Technical Sciences, 6*(1), 38-44.

Kulcu, R., Suslu, A., Cihanalp, C., & Yılmaz, D. (2017). Modeling of global solar radiation on horizontal surfaces for Mersin city. *Journal of Clean Energy Technologies*, *5*(1), 77-80. https://doi.org/10.18178/JOCET.2017.5.1.348

Menges, H. O., Ertekin, C., & Sonmete, M. H. (2006). Evaluation of global solar radiation models for Konya, Turkey. *Energy Conversion and Mana*gement, *47*(18-19), 3149-3173. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.02.015

Mohandes, M., Rehman, S., & Halawani, T. O. (1998). Estimation of global solar radiation using artificial neural networks. *Renewable Energy*, *14*(1-4), 179-184. https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00065-2

Mubiru, J. (2011). Using artificial neural networks to predict direct solar irradiation. *Advances in Artificial Neural Systems*, *2011*(1), 142054. https://doi.org/10.1155/2011/142054

Mubiru, J., & Banda, E. J. K. B. (2008). Estimation of monthly average daily global solar irradiation using artificial neural networks. *Solar Energy*, *82*(2), 181-187. https://doi.org/10.1016/j.solener.2007.06.003

Nawab, F., Hamid, A. S. A., Ibrahim, A. Sopian, K., Fazlizan, A., & Fauzan, M. F. (2023). Solar irradiation prediction using empirical and artificial intelligence methods: A comparative review. *Heliyon*, *9*(6). https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17038

Neelamegam, P., & Amirtham, V. A. (2016). Prediction of solar radiation for solar systems by using ANN models with different back propagation algorithms. *Journal of Applied Research and Technology*, *14*(3), 206-214. https://doi.org/10.1016/j.jart.2016.05.001

Priya, S. S., & Iqbal, M. H. (2015). Solar radiation prediction using artificial neural network. *International Journal of Computer Applications*, *116*(16), 28-31. https://doi.org/10.5120/20422-2722

Rehman, S., & Mohandes, M. (2008). Artificial neural network estimation of global solar radiation using air temperature and relative humidity. *Energy Policy*, *36*(2), 571-576. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.09.033

Şenkal, O. (2016). Solar radiation modelling for Turkey using atmospheric parameters with artificial neural networks. *Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*, *31*(2), 179-185.

SODA. (2025). Solar radiation data center. Access Date: 26.03.2025. http://www.soda-pro.com/tr/web services/radiation/nasa-sse/

Solmaz, O., & Ozgoren, M. (2012). Prediction of hourly solar radiation in six provinces in Turkey by artificial neural networks. *Journal of Energy Engineering*, *138*(4), 194-204. https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000080

Sözen, A., Arcaklioğlu, E., & Özalp, M. (2004). Estimation of solar potential in Turkey by artificial neural networks using meteorological and geographical data. *Energy Conversion and Management*, *45*(18-19), 3033-3052. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.12.020

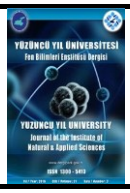
Toğrul, İ. T., & Onat, E. (1999). A study for estimating solar radiation in Elazığ using geographical and meteorological data. *Energy Conversion and Management*, *40*(14), 1577-1584. https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00035-7

Toğrul, İ. T., & Toğrul, H. (2002). Global solar radiation over Turkey: comparison of predicted and measured data. *Renewable Energy*, *25*(1), 55-67. https://doi.org/10.1016/S0960-1481(00)00197-X

Wackernagel, H. (1995). Direct and cross covariances. In: *Multivariate geostatistics*. Springer, Berlin, Heidelberg.

Yang, K., & Koike, T. (2002). Estimating surface solar radiation from upper-air humidity. *Solar Energy*, *72*(2), 177-186. https://doi.org/10.1016/S0038-092X(01)00084-6

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed



Research Article

# Natural Radionuclide Analysis in Building Materials Used in Bursa

**Mağrur BAŞ[1], Abdullah MAVİ[2], Nergiz YILDIZ YORGUN[*3]**

[1]Van Yuzuncu Yil University, Institute of Natural and Applied Sciences, Department of Physics, 65080, Van, Türkiye
[2]Şehit Muğdat Çelik Anadolu Lisesi, 65400, Van, Türkiye
[3]Van Yuzuncu Yil University, Faculty of Science, Department of Physics, 65080, Van, Türkiye
*Corresponding author e-mail: nergiz_yildiz@yahoo.com

**Abstract:** In this study, a total of 27 samples of cement, brick, sand and plaster used as construction materials and marble, tile and grout from surface materials in Bursa province were randomly collected. $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K radionuclide activity concentrations of the samples were measured by NaI(Tl) gamma-ray spectrometer. When the results were analyzed, it was observed that $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K activity concentrations varied between BDL (Below Detection Limit) - 81.16 Bq kg$^{-1}$, BDL - 94.22 Bq kg$^{-1}$, BDL - 781.26 Bq kg$^{-1}$, respectively. The highest mean values of $^{226}$Ra and $^{232}$Th activities belong to the cement samples with 33.6 and 43.2 Bq kg$^{-1}$, respectively, while the highest average value measured for $^{40}$K belongs to the brick samples with 771.2 Bq kg$^{-1}$. In addition, to evaluate the radiological hazards in the samples, radium equivalent activity ($Ra_{eq}$), indoor air absorbed dose rate ($D_{in}$), annual effective dose rate ($AEDE_{in}$), external hazard index ($H_{ex}$), internal hazard index ($H_{in}$), and gamma index ($I_g$) were calculated using the obtained activity values. $Ra_{eq}$ values are below the internationally accepted limit value of 370 Bq kg$^{-1}$. $D_{in}$ values for all construction materials except Cement 2, Cement 4 and Cement 7 samples are within the acceptable limit value range. For these building materials, the $AEDE_{in}$, $H_{in}$, $H_{ex}$ and $I_g$ values are below the recommended unit limit and do not pose radiological risk. With these properties, these materials can be recommended as construction materials.

**Keywords:** Building materials, Gamma activity concentration index, NaI(Tl) detector, Radium equivalent activity

# Bursa'da Kullanılan Yapı Malzemelerinde Doğal Radyonüklit Analizi

**Özet:** Bu makalede, Bursa ilinde yapı malzemesi olarak kullanılan çimento, tuğla, kum ve alçı ile yüzey malzemelerinden mermer, fayans ve derz dolgu örnekleri (27 adet) rastgele toplandı. Örneklerin $^{226}$Ra, $^{232}$Th ve $^{40}$K radyonüklit aktivite konsantrasyonları NaI(Tl) gama ışını spektrometresi ile ölçüldü. Sonuçlar analiz edildiğinde, $^{226}$Ra, $^{232}$Th ve $^{40}$K aktivite konsantrasyonlarının sırasıyla BDL - 81.16 Bq kg$^{-1}$, BDL - 94.22 Bq kg$^{-1}$, BDL – 781.26 Bq kg$^{-1}$ arasında değiştiği gözlendi. $^{226}$Ra ve $^{232}$Th aktivitesinin en yüksek ortalama değerleri sırasıyla 33.6 ve 43.2 Bq kg$^{-1}$ ile çimento örneklerine ait iken $^{40}$K için ölçülen en yüksek ortalama değer 771.2 Bq kg$^{-1}$ ile tuğla örneklerine aittir. Ayrıca numunelerdeki radyolojik tehlikeleri değerlendirmek için, elde edilen aktivite değerleri kullanılarak radyum eşdeğer aktivitesi ($Ra_{eq}$), iç hava emilen doz hızı ($D_{in}$), yıllık etkin doz hızı ($AEDE_{in}$), dış tehlike indeksi ($H_{ex}$), iç tehlike indeksi ($H_{in}$) ve gama indeksi hesaplandı ($I_g$). $Ra_{eq}$ değerleri, uluslararası olarak kabul edilen 370 Bq kg$^{-1}$ sınır değerinin altındadır. Çimento 2, Çimento 4 ve Çimento 7 numuneleri dışında tüm yapı malzemeleri için $D_{in}$ değerleri kabul edilebilir limit değer aralığındadır. Bu yapı malzemeleri için, $AEDE_{in}$, $H_{ex}$, $H_{in}$ ve $I_g$ değerleri önerilen birim sınırın altındadır ve radyolojik risk oluşturmazlar. Bu özellikleri ile söz konusu malzemeler inşaat malzemesi olarak önerilebilir.

**Anahtar kelimeler:** Gama aktivite konsantrasyon indisi, Na(I)Tl dedektörü, Radyum eşdeğer aktivitesi, Yapı malzemeleri

Received: 11.04.2025
Accepted: 01.07.2025

**How to cite:** Baş, M., Mavi, A., & Yıldız Yorgun, N. (2025). Natural radionuclide analysis in building materials used in Bursa. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 524-536. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1674395

## 1. Introduction

Although buildings offer protection against external sources of radiation such as cosmic and terrestrial radiation, they can also be a source of indoor radiation due to naturally occurring radioactive materials present in construction components (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation [UNSCEAR], 2000).

Naturally occurring radionuclides such as $^{238}$U (uranium), $^{232}$Th (thorium) and $^{40}$K (potassium) are found in different amounts in soils, rocks and building materials derived from them (Kayakökü, 2024). These radionuclides found in building materials cause exposure to external and internal radiation to individuals living in dwellings.

External exposure mainly comes from gamma rays emitted by $^{238}$U, $^{232}$Th, $^{40}$K, and their decay products. Internal exposure results inhaling radon ($^{222}$Rn) and thoron ($^{220}$Rn) gases, their short-lived decay products (Lu et al., 2012).

Cement, one of the building materials, is used as a binding material and its $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K contents depending on their chemical composition (Eštoková & Palaščáková, 2013). Sand, another common building material, is a natural granular substance formed by the weathering and erosion of rocks. The most common component of sand is silica ($SiO_2$), typically found as quartz. Other common minerals in sand include feldspar, clay and carbonates (Chandrasekaran et al., 2021). The levels natural radionuclides in sand vary depending on the geochemical composition of the rocks that make up the sand (Barbosa da Silva et al., 2024). Plaster is widely used as a finishing material for walls and ceilings (Salim et al., 2019). Traditional types of plaster include lime plaster (a mixture of calcium hydroxide and sand), hydraulic lime plaster (calcium hydroxide contains impurities such as calcium silicates) and cement plaster (a mixture of sand and cement) (Melià et al., 2014). Brick, among the oldest and most widely used in construction materials, are made from clay that is fired in a high-temperature kiln (Zhang, 2013). Marble is a metamorphic rock formed from limestone under to high heat and pressure. It mainly consists of calcite ($CaCO_3$), dolomite or serpentine minerals in crystalline form (Baker, 2017). Ceramic wall tiles are usually made from a combination of clay, silica, feldspar sand, kaolin and carbonates (Tarhan et al., 2016). Joint fillers, on the other hand, generally contain calcite, cement, polymers, cellulose and silicon (Rizaoğlu et al., 2022).

The concentrations of $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K in building materials vary depending on the formation and composition of rocks and soils in a region (geological conditions), environmental factors such as wind, water flow and erosion (geographical conditions), and the chemical composition of the minerals that make up building materials (geochemical properties) (Lu et al., 2012). For example, igneous rocks such as granite have high uranium and thorium activities (Tzortzis et al., 2003), while building materials such as basalt and limestone have low radium content (UNSCEAR, 2000). In recent years, many studies have been conducted to investigate the activity concentration of $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K in various building materials (Baykara et al., 2011; Ding et al., 2013; El-Mageed et al., 2014; Erkan, 2007; Tuo et al., 2020; Turhan et al., 2008, 2018; Yang et al., 2013).

Knowing the radioactive content and radiological parameters of these materials is essential to evaluate the radiation exposure risks to people. In this study, the activity concentrations of $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K were measured in various building materials collected from Bursa Province, and radiological risk parameters were calculated.

## 2. Material and Methods

### 2.1. Sample preparation

In this research, dwelling materials commonly utilized in Bursa province such as cement, sand, gypsum, bricks, tiles and joint fillers were randomly collected from the places where the construction sites and from building material suppliers. A total of twenty-seven building materials were brought to the laboratory and crushed into powder with the help of a grinder. The samples were oven dried at 105 °C for 24 hours to remove moisture. Each sample was then sieved through a 500 µm (35 mesh) stainless steel sieve and placed in 100 ml plastic cups. The net weight of the samples was noted. The edges of the lid were wrapped with parafilm to limit gas escape from the cups. The tightly sealed containers were then stored to reach equilibrium between $^{226}$Ra and $^{222}$Rn (minimum 30 days). In the

uranium ($^{238}$U) series, the decay chain starting from radium ($^{226}$Ra) is the most radiologically significant and is therefore often referred to as radium rather than uranium.

### 2.2. Gamma spectrometric analysis of samples

The concentrations of $^{226}$Ra, $^{232}$Th, and $^{40}$K in the building material samples were measured using a gamma ray spectrometry system. The experimental included a 3″×3″ cylindrical NaI(Tl) scintillation detector, Canberra AMP/TSCA (Model 2015A) amplifier, Canberra Multiport II and Genie 2000 gamma spectroscopy software. The detector was enclosed in a cylindrical lead shielding with a thickness of 10 cm and a diameter of 40 cm.

The energy resolution of the spectrometer was approximately 8% at 662 keV ($^{137}$Cs), and the relative counting efficiency was about 20%. Prior to the sample measurements, the energy calibration of the detector was performed using gamma-ray sources of $^{137}$Cs (661.6 keV) and $^{60}$Co (1173 keV and 1332 keV).

To determine the environmental background radioactivity level in the laboratory, a measurement was performed using an empty plastic container identical in size and shape to the sample containers.

For efficiency calibration, standard reference materials with the same geometry and density as the samples were used: RGU (4940 Bq/kg), RGTh (3260 Bq/kg) and, RGK (3500 Bq/kg), all certified by the IAEA. The absolute efficiency of the detector ($\varepsilon_\gamma$) was calculated using the following equation (Ramadhan and Abdullah, 2018):

$$\varepsilon_\gamma = \frac{N}{P_\gamma . A_s . T} \times 100\% \quad (1)$$

in this equation, $N$ represents the net count rate corresponding to the photopeak of the gamma-ray within the region of interest, $P_\gamma$ denotes the emission probability of that gamma-ray, $A_s$ refers to the activity of the reference material, and $T$ is the counting time.

Gamma rays emitted from the samples were recorded over a counting time of 80,000 seconds, and each measurement was repeated three times for each sample. The resulting spectra were analyzed using the Genie 2000 software. Background radiation was subtracted from the total counts to obtain the net count values. The activity concentrations of $^{226}$Ra and $^{232}$Th were determined based on the gamma-emitting daughter isotopes in their respective decay chains. $^{226}$Ra activity was used as an indicator of $^{238}$U in the present study.

The activity concentration of $^{226}$Ra was determined from the 1765 keV gamma line at of $^{214}$Bi, while the 2614 keV gamma line of $^{208}$Tl, assumed to be in secular equilibrium with $^{232}$Th, was used for $^{232}$Th activity determination. The $^{40}$K activity was measured directly from its characteristic gamma line at 1461 keV. From the analysis of the gamma-ray spectra of the samples, the specific activity concentrations of $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K were calculated by solving a system of three linear equations that included detector sensitivity factors ($K_1$, $K_2$, $K_3$) and stripping ratios (α, β, γ), which correct for spectral interference by overlapping gamma-ray peaks.

Accordingly, the equations used to determine the activity concentrations of eTh, eU, and K (in Bq kg$^{-1}$) in a sample are given below (Erzin and Yaprak, 2022):

$$eTh\ (Bqkg^{-1}) = C\left(^{232}Th\right)/K_1 \quad (2)$$

$$eU\ (Bqkg^{-1}) = \left[C\left(^{238}U\right) - \alpha C\left(^{232}Th\right)\right]/K_2 \quad (3)$$

$$K\ (Bqkg^{-1}) = \left[C\left(^{40}K\right) - \gamma\left[C\left(^{238}U\right) - \alpha C\left(^{232}Th\right)\right] - \beta C\left(^{232}Th\right)\right]/K_3 \quad (4)$$

here, eTh, eU, K represent the activity concentrations of equivalent thorium, uranium, and potassium in the sample, respectively. $C\left(^{232}Th\right)$, $C\left(^{238}U\right)$, $C\left(^{40}K\right)$ denote the net count rates in the selected energy windows corresponding to $^{232}$Th (e.g., 2614 keV), $^{238}$U (e.g., 1765 keV), and $^{40}$K (1460 keV), respectively. $K_1$, $K_2$ and $K_3$ are the sensitivity factors of the detector for thorium, uranium, and

potassium, respectively. α, β, and γ are the stripping coefficients representing the contribution of thorium to the uranium and potassium windows, and uranium to the potassium window, respectively. The detector sensitivity factors were determined as follows: $K_1$ = 5.46 counts per 10,000 s per Bq·kg$^{-1}$ for $^{232}$Th, $K_2$ = 7.15 counts per 10,000 s per Bqkg$^{-1}$ for $^{238}$U, and $K_3$ = 2.62 counts per 10,000 s per Bqkg$^{-1}$ for $^{40}$K. The stripping ratios α, β, and γ were found to be 0.63, 0.58, and 0.67, respectively. $^{226}$Ra activity was used as an indicator of $^{238}$U in the present study.

Equation 5 was used to calculate the uncertainty with the measurement of activity concentrations (Asaduzzaman et al., 2016):

$$\sigma_C = A.\sqrt{\left(\frac{\Delta N}{N}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \varepsilon_\gamma}{\varepsilon_\gamma}\right)^2 + \left(\frac{\Delta P_\gamma}{P_\gamma}\right)^2 + \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2} \quad (5)$$

here, $\Delta N$ refers to the uncertainty in the net count rate of the sample, $\Delta\varepsilon_\gamma$ represents the uncertainty in the detector efficiency, $\Delta P_\gamma$ denotes the uncertainty in the gamma-ray emission probability and $\Delta M$ is the uncertainty in the sample mass.

The minimum detectable activity (MDA) for the gamma-ray measurements was calculated using the following equation (Kurnaz et al., 2016):

$$MDA = \frac{4.66\sqrt{B}}{\varepsilon_\gamma . P_\gamma . t . M} \quad (6)$$

where B is the background counts and t refers is the counting time (s). The minimum detectable activity (MDA) for each radionuclide was determined from the background radiation spectrum using the same counting time as for the samples (80.000s). The MDAs were estimated as 5.6 Bq/kg for $^{226}$Ra, 3.8 Bq/kg for $^{232}$Th, and 34 Bq/kg for $^{40}$K, respectively.

### 2.3. Radiation risk calculations

#### 2.3.1. Radium equivalent activity ($Ra_{eq}$)

There is a non-homogeneous distribution of $^{226}$Ra, $^{232}$Th, and $^{40}$K radionuclides in construction materials and in order to determine the actual activity level in terms of radiation exposure, depending on these radionuclides, the radium equivalent activity ($Ra_{eq}$) has been defined. To obtain the specific activity of materials containing different amounts of $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K, the following formula is used (Beretka & Mathew, 1985):

$$Ra_{eq}(Bq\ kg^{-1}) = C_{Ra} + 1.43C_{Th} + 0.077C_K \quad (7)$$

where $C_{Ra}$, $C_{Th}$, and $C_K$ are the radionuclide activity concentrations of the $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K respectively.

#### 2.3.2. Absorbed dose rate ($D_{in}$)

The absorbed dose rate ($D_{in}$) in indoor air depending on the activity concentrations of $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K in building materials is calculated by the following formula using the dose conversion coefficients determined by UNSCEAR (2000) and the European Commission (EC, 2000) for the centre of a standard room:

$$D_{in}(nGy\ h^{-1}) = 0.92C_{Ra} + 1.1C_{Th} + 0.08C_K \quad (8)$$

### 2.3.3. Annual effective dose ($AEDE_{in}$)

The annual effective dose ($AEDE_{in}$) is calculated by the following equation using a value of 0.7 Sv $Gy^{-1}$ for the conversion factor from the absorbed gamma dose rate in air to the effective dose received by adults and a value of 0.8 for the indoor exposure factor (UNSCEAR, 2000):

$$AEDE_{in}(mSv\ y^{-1}) = D_{in}\ x\ 8760(h\ y^{-1})\ x\ 0.8\ x\ 0.7\ (Sv\ Gy^{-1})\ x\ 10^{-6} \quad (9)$$

### 2.3.4. Internal and external hazard index ($H_{in}$ and $H_{ex}$)

Beretka and Mathew (1985) defined the internal and external hazard index with the following equation:

$$H_{in} = \frac{C_{Ra}}{185} + \frac{C_{Th}}{259} + \frac{C_K}{4810} \leq 1 \quad (10)$$

$$H_{ex} = \frac{C_{Ra}}{370} + \frac{C_{Th}}{259} + \frac{C_K}{4810} \leq 1 \quad (11)$$

### 2.3.5. Gamma index ($I_\gamma$)

The gamma activity concentration index ($I_\gamma$), which helps to estimate the radiation hazard level of materials and depends on the natural radioactivity in construction component, is given by the European Commission with the following equation (EC, 2000):

$$I_\gamma = \frac{C_{Ra}}{300} + \frac{C_{Th}}{200} + \frac{C_K}{3000} \quad (12)$$

## 3. Results and Discussion

The activity concentrations of $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K in building materials in Bursa province were calculated and the results are presented in Table 1. For cement samples, $^{226}$Ra values ranged from BDL (Cement 5) to 73.14 ± 8.78 Bq $kg^{-1}$ (Cement 4). In sand , the range was 6.88 ± 4.46 Bq $kg^{-1}$ (Sand 5) to 32.82 ± 5.36 Bq $kg^{-1}$ (Sand 3). For bricks, values varied slightly, between 31.26 ± 5.28 Bq $kg^{-1}$ and 32.44 ± 5.28 Bq $kg^{-1}$ . Joint fillers showed lower activities, ranging from 14.38 ± 6.84 Bq $kg^{-1}$ and 15.48 ± 6.84 Bq $kg^{-1}$. Among the remaining materials, plaster 2 had 5.58 ± 4.46 Bq $kg^{-1}$, the Marble had 5.78 ± 4.46 Bq $kg^{-1}$ and Tile exhibited a relatively high value of 56.92 ± 6.86 Bq $kg^{-1}$.

As shown in Table 1, the highest $^{232}$Th activity was measured in a cement sample (94.22 ± 7.38 Bq $kg^{-1}$ ), followed by tile (43.48 ± 3.56 Bq $kg^{-1}$), sand (42.14 ± 3.56 Bq $kg^{-1}$), brick (32.06 ± 4.06 Bq $kg^{-1}$), plaster (5.78 ± 3.56 Bq $kg^{-1}$) , and joint filler (4.26 ± 3.56 Bq $kg^{-1}$ ).

Similarly, the highest $^{40}$K activity was found in a brick sample (781.26 ± 60.92 Bq $kg^{-1}$), followed by sand (761.42 ± 60.92 Bq $kg^{-1}$), cement (621.36 ± 49.72 Bq $kg^{-1}$), tile (534.68 ± 42.32 Bq $kg^{-1}$), plaster (118.84 ± 21.16 Bq $kg^{-1}$), and joint filler (47.54 ± 21.16 Bq $kg^{-1}$). The average distribution of radionuclide activity for each material type is illustrated in Figure 1.

According to UNSCEAR (2000), the global average activation concentrations are 35 Bq $kg^{-1}$ for $^{226}$Ra, 30 Bq $kg^{-1}$ for $^{232}$Th and 400 Bq $kg^{-1}$ for $^{40}$K (Table 1). In this study, average activities of $^{226}$Ra and $^{232}$Th in all materials –except for tiles- were either below or close to these global values. For $^{40}$K, average levels remained below the global average in all samples, except for sand and brick.

Turhan et al. (2008) reported the average activity concentrations in red bricks from Ankara as of 31.2 ± 7.6 ($^{226}$Ra), 37.2 ± 7.8 ($^{232}$Th) , and 775.8 ± 149.6 Bq $kg^{-1}$ ($^{40}$K). In sand samples, the activity concentrations were found to be 22.9 ± 12.9, 26.4 ± 16.2 and 527.2 ± 129.2 Bq $kg^{-1}$ for $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K, respectively. For tile samples, they found 70.3 ± 23.7, 62.1 ± 7.4, and 476.9 ± 132.3 Bq $kg^{-1}$ respectively (Table 2). These values were found to be very close to the results obtained in this study.

Table 1. Radionuclide activity concentrations and calculated $Ra_{eq}$ values of building materials commanly used in Bursa province

| **Material** | $C_{Ra}$ Bq kg$^{-1}$ | $C_{Th}$ Bq kg$^{-1}$ | $C_K$ Bq kg$^{-1}$ | $Ra_{eq}$ Bq kg$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cement (1) | 11.62 ± 4.46 | 26.42 ± 4.76 | 441.94 ± 42.32 | 83.43 |
| Cement (2) | 81.16 ± 8.78 | 85.64 ± 7.12 | 621.36 ± 49.72 | 251.47 |
| Cement (3) | 5.66 ± 4.46 | BDL | 37.18 ± 21.16 | 8.52 |
| Cement (4) | 73.14 ± 8.78 | 81.82 ± 7.12 | 574.54 ± 45.98 | 234.38 |
| Cement (5) | BDL | 4.68 ± 3.56 | 50.96 ± 21.16 | 10.62 |
| Cement (6) | 9.34 ± 4.46 | 22.34 ± 4.76 | 410.64 ± 42.32 | 72.91 |
| Cement (7) | 72.44 ± 8.78 | 94.22 ± 7.38 | 474.78 ± 37.98 | 243.73 |
| Cement (8) | 15.68 ± 5.48 | 30.86± 4.76 | 397.94 ± 42.32 | 90.45 |
| **Cement mean value** | **33.63** | **43.25** | **376.17** | **124.44** |
| Sand (1) | 22.96 ± 4.46 | 39.84 ± 3.98 | 761.42 ± 60.92 | 138.56 |
| Sand (2) | 12.34 ± 4.46 | 18.36 ± 5.26 | 337.78 ± 42.32 | 64.60 |
| Sand (3) | 32.82 ± 5.36 | 38.54 ± 3.56 | 743.76 ± 59.52 | 145.20 |
| Sand (4) | 11.88 ± 4.46 | 28.96 ± 4.76 | 615.94 ± 73.92 | 100.72 |
| Sand (5) | 6.88 ± 4.46 | 42.14 ± 3.56 | 646.84 ± 73.92 | 116.95 |
| Sand (6) | 17.46 ± 6.12 | 25.72 ± 4.76 | 456.28 ± 42.32 | 89.37 |
| Sand (7) | 14.58 ± 5.08 | 29.16 ± 4.76 | 643.46 ± 73.92 | 105.83 |
| Sand (8) | 24.76 ± 4.82 | 34.92 ± 4.06 | 601.64 ± 73.92 | 121.02 |
| **Sand mean value** | **17.96** | **32.21** | **600.89** | **110.28** |
| Gypsum (1) | BDL | BDL | 45.74 ± 21.16 | 3.52 |
| Gypsum (2) | 5.58 ± 4.46 | 5.78 ± 3.56 | 24.18 ± 21.16 | 15.71 |
| Gypsum (3) | BDL | BDL | 27.56 ± 21.16 | 2.12 |
| Gypsum (4) | BDL | BDL | 118.84 ± 21.16 | 9.15 |
| Gypsum (5) | BDL | BDL | 68.16 ± 21.16 | 5.25 |
| **Gypsum mean value** | **1.12** | **1.16** | **56.90** | **7.15** |
| Brick (1) | 31.26 ± 5.28 | 32.06 ± 4.06 | 781,26 ± 60.92 | 137.26 |
| Brick (2) | 32.44 ± 5.28 | 31.42 ± 4.06 | 761.34 ± 60.92 | 135.99 |
| **Brick mean value** | **31.85** | **31.74** | **771.3** | **136.63** |
| Marble | 5.78 ± 4.46 | BDL | BDL | 5.78 |
| Ceramic Tiles | 56.92 ± 6.86 | 43.48 ± 3.56 | 534.68 ± 42.32 | 160.27 |
| Joint Filler (1) | 15.48 ± 6.84 | BDL | 43.16 ± 21.16 | 18.80 |
| Joint Filler (2) | 14.38 ± 6.84 | 4.26 ± 3.56 | 47.54 ± 21.16 | 24.13 |
| **Joint Filler mean value** | **14.93** | **2.13** | **45.35** | **21.47** |
| **UNSCEAR (2000), EC (2000)** | **35** | **30** | **400** | **≤370** |

BDL: Below Dedection Limit

Table 2, the data obtained in this study are compared with the activity concentrations and radium equivalents in building materials in different areas of the world.

The calculated $Ra_{eq}$ values for the building materials are presented in Table 1. The lowest $Ra_{eq}$ value (2.12 Bq $kg^{-1}$) was recorded for Gypsum 3, while the highest (251.47 Bq $kg^{-1}$) was observed in Cement 2. Since all values are below the recommended safety limit of 370 Bq $kg^{-1}$ for building materials (Nuclear Energy Agency [NEA], 1979), they are considered radiologically safe for residential applications (Figure 1).

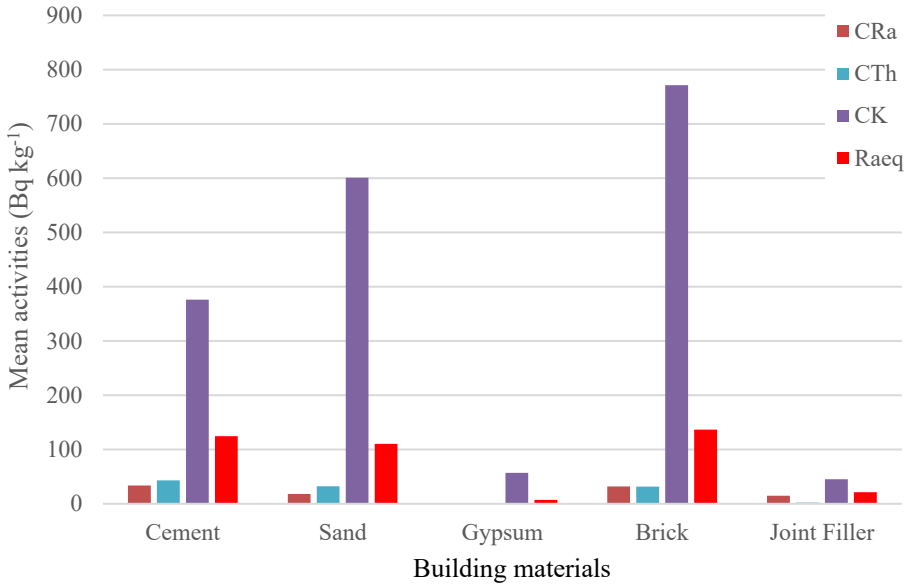



Figure 1. Mean activity concentrations of radionuclides and average radium equivalent (Raeq) values in building materials.

Table 2. Comparison of radionuclide activity concentrations and calculated Raeq values in building materials from different countries

| Material | Country | $^{226}Ra$ | $^{232}Th$ | $^{40}K$ | $Ra_{eq}$ | Reference |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Cement** | China (Xianyang) | 51.7 | 32.0 | 207.7 | 113.5 | Lu et al., 2012 |
| | China (Xi) | 68.3 ± 3.6 | 51.7 ± 5.4 | 173.8 ± 8.6 | 162.8 ± 6.3 | Xinwei, 2005 |
| | Cuba | 23 ±7 | 11 ±3 | 467± 85 | 74± 12 | Brígido Flores et al., 2008 |
| | Poland | 48 ± 19 | 29 ± 13 | 283 ± 89 | 127 ± 36 | Lewicka et al., 2022 |
| | Saudi Arabia (Qassim) | 38.4 ±3.8 | 45.3±1.2 | 86±4 | 108.23 | El-Taher, 2012 |
| | Saudi Arabia (Tabuk) | 42.66 | 52.90 | 97.73 | 125.83 | Issa and Alaseri, 2015 |
| | Türkiye (Ankara) | 39.9 ± 18.0 | 26.4 ± 9.8 | 316.5 ± 88.1 | 101.9 ± 31.1 | Turhan et al., 2008 |
| | Türkiye (Isparta) | 26.1 | 10.4 | 129.7 | 51.03 | Mavi and Akkurt, 2010 |
| | Yemen (Aden) | 40.39 ± 9.8 | 24.57 ± 5.5 | 428.48 ± 20.2 | 108.5 ± 19.2 | El-Mageed et al., 2014 |
| | **This study** | **33.63** | **43.25** | **376.17** | **124.44** | |

Table 2. Comparison of radionuclide activity concentrations and calculated Raeq values in building materials from different countries (continued)

| Material | Country | $^{226}$Ra | $^{232}$Th | $^{40}$K | $Ra_{eq}$ | Reference |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Sand** | China (Xianyang) | 25.8 | 26.8 | 553.6 | 106.7 | Lu et al., 2012 |
| | China (Xi) | 40.7 ± 4.3 | 21.5 ± 5.6 | 302.6 ± 3.4 | 96.4 ± 2.3 | Xinwei, 2005 |
| | Cuba | 17 ±4 | 16± 6 | 208± 104 | 55± 14 | Brígido Flores et al., 2008 |
| | Türkiye (Ankara) | 22.9 ± 12.9 | 26.4 ± 16.2 | 527.2 ± 129.2 | 101.2 ± 50.6 | Turhan et al., 2008 |
| | Türkiye (Samsun) | 17 | 19 | 152 | 55 | Tufan and Dişçi, 2013 |
| | **This study** | **17.96** | **32.21** | **600.89** | **110.28** | |
| **Red Brick** | China (Xi) | 58.6 ± 4.7 | 50.4 ± 3.5 | 713.9 ± 8.2 | 178.3 ± 6.2 | Xinwei, 2005 |
| | China (Xianyang) | 19.9 | 22.5 | 413.0 | 84.0 | Lu et al., 2012 |
| | Cuba | 57 ±16 | 12± 10 | 857 ±759 | 140 ±68 | Brígido Flores et al., 2008 |
| | Türkiye (Ankara) | 31.2 ± 7.6 | 37.2 ± 7.8 | 775.8 ± 149.6 | 144.0 ± 28.2 | Turhan et al., 2008 |
| | Türkiye (Samsun) | 21+4 | 29+12 | 534+34 | 104 | Tufan and Dişçi, 2013 |
| | **This study** | **31.85** | **31.74** | **771.3** | **136.63** | |
| **Gypsum** | Saudi Arabia (Qassim) | 33.28±4.7 | 47.2±2.8 | 88±4.4 | 107 | El-Taher, 2012 |
| | Türkiye | 7.2 | 3.4 | 40.7 | 15.1+2.4 | Turhan, 2010 |
| | **This study** | **1.12** | **1.16** | **56.89** | **7.15** | |
| **Ceramic Tiles** | Egypt | 38.23 | 42.54 | 439.33 | 132.61 | Sidique et al., 2022 |
| | Türkiye (Akdeniz bölgesi) | 43.5 | 37.9 | 310.9 | | Turhan et al., 2022 |
| | Türkiye (Ankara) | 70.3 ± 23.7 | 62.1 ± 7.4 | 476.9 ± 132.3 | 195.8 ± 41.3 | Turhan et al., 2008 |
| | **This study** | **56.92** | **43.48** | **534.68** | **160.27** | |

The indoor absorbed dose rate ($D_{in}$) and the corresponding annual effective dose ($AEDE_{in}$) values in indoor air from gamma-ray emission of $^{226}$Ra, $^{232}$Th and $^{40}$K in building materials are given in Table 3. According to the table, $D_{in}$ values range from 2.2 (Gypsum 3) to 218.58 (Cement 2) nGy $h^{-1}$. According to UNSCEAR (2000), the global average indoor dose rate is between 20 - 200 nGy $h^{-1}$. Three cement samples –cement2, cement 4, and cement 7- slightly exceed this limit. The relatively high radioactivity levels in these samples are likely related to the raw materials used in their production. Some industrial by products or natural additives such as fly ash, volcanic tuff, phosphogypsum, or bentonite may contain higher concentrations of uranium-238, thorium-232, and potassium-40. These elevated levels are generally linked to the geological and mineralogical origin of the source materials (Lu et al., 2012). Therefore, the presence of such materials in the cement mixture can lead to increased the overall radioactivity as seen in the aforementioned samples. Although the $D_{in}$ values slightly exceed

the recommended limits, they do not indicate a significant health hazard. However, according to radiation safety guidelines, it is advisable to use such materials with care- especially in enclosed or residential setting. They can be diluted with low radioactivity materials or used ventilated or outdoor structures to minimize exposure.

Table 3. Calculated values $H_{in}$, $H_{ex}$, $I_{\gamma}$, $D_{in}$ and $AEDE_{in}$ for building materials used in Bursa province

| **Material** | $H_{in}$ | $H_{ex}$ | $I_{\gamma}$ | **$D_{in}$ (nGy h$^{-1}$)** | **$AEDE_{in}$ (mSv y$^{-1}$)** |
|---|---|---|---|---|---|
| Cement (1) | 0.26 | 0.23 | 0.32 | 75 | 0.37 |
| Cement (2) | 0.90 | 0.68 | 0.91 | **218.4** | **1.07** |
| Cement (3) | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 8.2 | 0.04 |
| Cement (4) | 0.83 | 0.63 | 0.84 | **203.2** | 1.00 |
| Cement (5) | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 9.1 | 0.04 |
| Cement (6) | 0.22 | 0.20 | 0.28 | 65.9 | 0.32 |
| Cement (7) | 0.85 | 0.66 | 0.87 | **208.2** | **1.02** |
| Cement (8) | 0.29 | 0.24 | 0.34 | 80.1 | 0.39 |
| Sand (1) | 0.44 | 0.37 | 0.53 | 125.8 | 0.62 |
| Sand (2) | 0.21 | 0.17 | 0.25 | 58.5 | 0.29 |
| Sand (3) | 0.48 | 0.39 | 0.55 | 132 | 0.65 |
| Sand (4) | 0.30 | 0.27 | 0.39 | 91.9 | 0.45 |
| Sand (5) | 0.33 | 0.32 | 0.45 | 104.3 | 0.51 |
| Sand (6) | 0.29 | 0.24 | 0.34 | 80.8 | 0.40 |
| Sand (7) | 0.32 | 0.29 | 0.41 | 96.8 | 0.47 |
| Sand (8) | 0.39 | 0.33 | 0.46 | 109.2 | 0.54 |
| Gypsum (1) | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 3.7 | 0.02 |
| Gypsum (2) | 0.06 | 0.04 | 0.05 | 13.3 | 0.07 |
| Gypsum (3) | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 2.2 | 0.01 |
| Gypsum (4) | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 9.5 | 0.05 |
| Gypsum (5) | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 5.4 | 0.03 |
| Brick (1) | 0.45 | 0.37 | 0.52 | 126.3 | 0.62 |
| Brick (2) | 0.45 | 0.37 | 0.52 | 125.3 | 0.61 |
| Marble | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 5.3 | 0.03 |
| Ceramic Tiles | 0.59 | 0.43 | 0.02 | 142.9 | 0.70 |
| Joint Filler (1) | 0.09 | 0.05 | 0.07 | 17.7 | 0.09 |
| Joint Filler (2) | 0.10 | 0.07 | 0.09 | 21.7 | 0.11 |
| **UNSCEAR (2000), EC (2000)** | **≤1** | **≤1** | **≤1** | **20-200** | **≤1** |

When the $AEDE_{in}$ results were compared with the European Commission (EC, 2000) reference values, it was found that only, cement 2 and cement 7 exceed the limit (Figure 2).

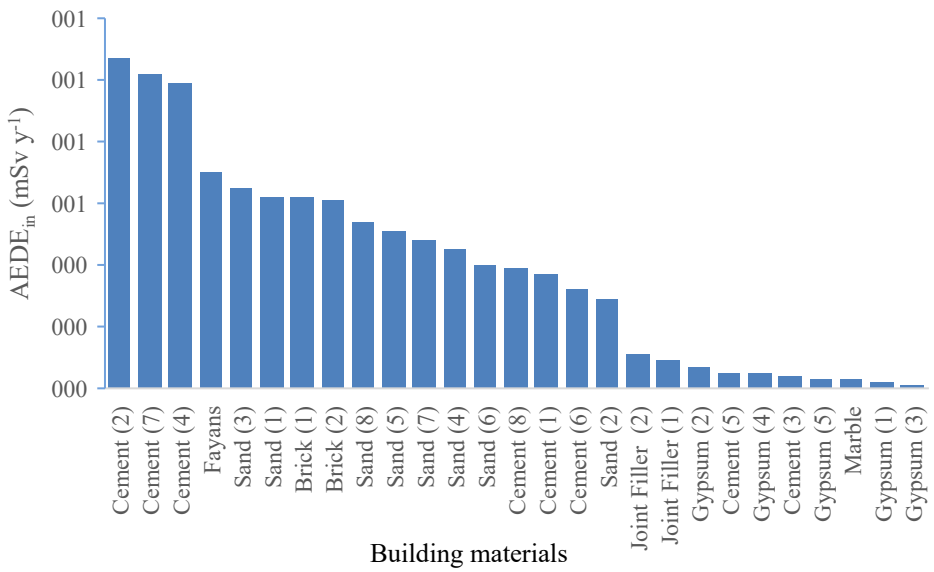



Figure 2. The $AEDE_{in}$ values of the samples.

The $H_{in}$ values obtained in the study varied between 0.006 (Gypsum 3) and 0.899 (Cement 2). Similarly, $H_{ex}$ values were calculated to range from 0.006 (Gypsum 3) to 0.679 (Cement 2) (Table 3). As all $H_{in}$ and $H_{ex}$ values of all samples were below 1, these materials do not pose a radiological risk (Figure 3).

The accepted limit value for the $I_\gamma$ in building materials is $\leq 1$ (EC, 2000). A value of $I_\gamma \leq 0.5$ indicates a negligible radiation risk, contributing up to 0.3 mSv/year. Such materials can generally be used without any restrictions. Values between $0.5 \leq I_\gamma \leq 1.0$ represent a low radiation risk and contribute up to 1 mSv/year to the annual effective dose.

Table 3 shows that the $I_\gamma$ values for cement 2 (0.91), cement 4 (0.84) and cement 7 (0.87) samples are close to upper limit. In addition, sand 1 (0.53), sand 3 (0.55), brick 1 (0.52), brick 2 (0.52) and, tile (0.59) fall into low risk range. All other materials have $I_\gamma$ values below 0.5, indicating negligible radiolological risk.

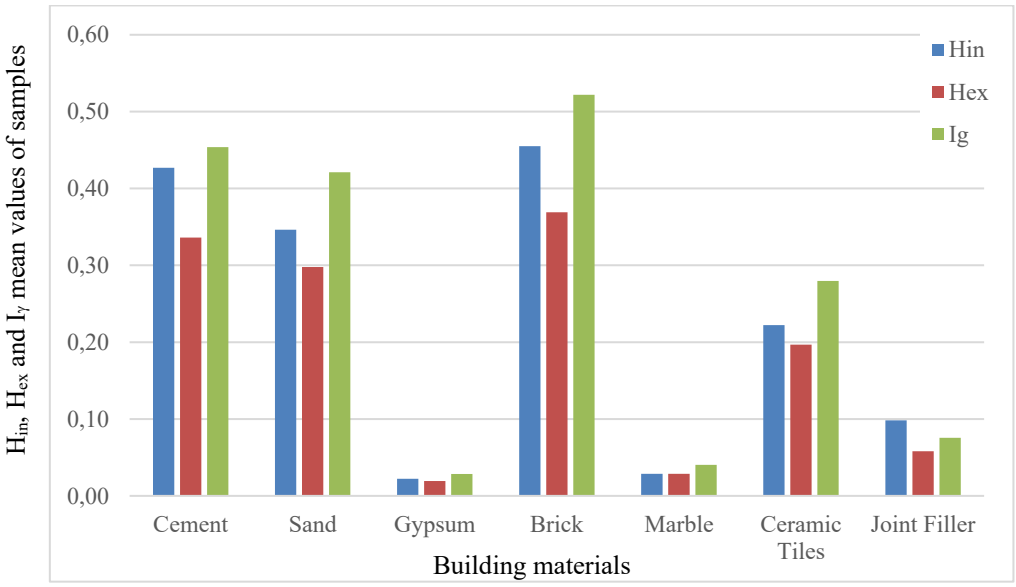



Figure 3. $H_{in}$, $H_{ex}$ and $I_\gamma$ mean values of the samples.

## 4. Conclusion

In this study, activity concentrations of $^{226}Ra$, $^{232}Th$ and $^{40}K$ in selected construction materials from Bursa province were measured using gamma spectrometry. Based on these results, key radiological risk indicators were calculated, including radium equivalent activity, external and internal hazard index, indoor absorbed dose rate, annual effective dose rate, and gamma index.

The findings were assessed using the recommended limits set by UNSCEAR (2000) and EC (2000) reports. Apart from the $^{40}K$ content in sand and brick samples, the average radionuclide activities were generally lower than the reference values. The $Ra_{eq}$ values remained under global safety limit of 370 Bq $kg^{-1}$.

Except for cement 2, cement 4 and cement 7 samples, the absorbed dose rates were within acceptable limits. The annual effective dose rate values were also below 1mSv/year guideline. All calculated external and internal hazard indeks values were less than one, indicating no significant external and internal hazard. Similarly, $I_\gamma$ values for all samples were under the threshold of 1, suggesting these materials pose no radiological risk when used in construction.

## References

Asaduzzaman, K., Khandaker, M. U., Amin, Y. M., & Bradley, D. A. (2016). Natural radioactivity levels and radiological assessment of decorative building materials in Bangladesh. *Indoor and Built Environment*, *25*(3), 541-550. https://doi.org/10.1177/1420326X14562048

Baker, M. B. (2017). The application of marble and granite as building materials in Jordan. *Jordan Journal of Civil Engineering*, *11*(2), 2017-2234.

Barbosa da Silva, L., Faria da Silva, L., Omar P. Orejuela, C., Junior, V. B., & da Silva, A. X. (2024). Assessment and estimation of the effective dose due to external exposure from natural radioactivity of sands used in civil construction in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*, *205*, 111157. https://doi.org/10.1016/J.APRADISO.2023.111157

Baykara, O., Karatepe, Ş., & Doğru, M. (2011). Assessments of natural radioactivity and radiological hazards in construction materials used in Elazig, Turkey. *Radiation Measurements*, *46*(1), 153-158. https://doi.org/10.1016/J.RADMEAS.2010.08.010

Beretka, J., & Mathew, P. J. (1985). Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health Physics*, *48*(1), 87-95. https://doi.org/10.1097/00004032-198501000-00007

Brígido Flores, O., Montalván Estrada, A., Rosa Suárez, R., Tomás Zerquera, J., & Hernández Pérez, A. (2008). Natural radionuclide content in building materials and gamma dose rate in dwellings in Cuba. *Journal of Environmental Radioactivity*, *99*(12), 1834-1837. https://doi.org/10.1016/J.JENVRAD.2008.08.001

Chandrasekaran, A., Senthil Kumar, C. K., Sathish, V., Manigandan, S., & Tamilarasi, A. (2021). Effect of minerals and heavy metals in sand samples of Ponnai river, Tamil Nadu, India. *Scientific Reports 2021*, *11*(1), 1-14. https://doi.org/10.1038/s41598-021-02717-x

Ding, X., Lu, X., Zhao, C., Yang, G., & Li, N. (2013). Measurement of natural radioactivity in building materials used in Urumqi, China. *Radiation Protection Dosimetry*, *155*(3), 374–379. https://doi.org/10.1093/RPD/NCT002

EC (European Commission). (2000). *Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials.* Publications Office of the European Union. https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/988f3243-5259-43a5-b621-fbff662deeb0/language-en

El-Mageed, A. I. A., Farid, M. E. A., Saleh, E. E., Mansour, M., & Mohammed, A. K. (2014). Natural radioactivity and radiological hazards of some building materials of Aden, Yemen. *Journal of Geochemical Exploration*, *140*, 41–45. https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2014.01.015

El-Taher, A. (2012). Assessment of natural radioactivity levels and radiation hazards for building materials used in Qassim Area, Saudi Arabia. *Romanian Journal of Physics*, *57*, 726-735.

Erkan, A. (2007). An investigation on the natural radioactivity of building materials, raw materials and interior coatings in Central Turkey. *Turkish Journal of Medical Sciences*, *37*(4), 199-203.

Erzin, S., & Yaprak, G. (2022). Prediction of the activity concentrations of 232Th, 238U and 40K in geological materials using radial basis function neural network. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *331*(9), 3525-3533. https://doi.org/10.1007/s10967-022-08438-3

Eštoková, A., & Palaščáková, L. (2013). Assessment of natural radioactivity levels of cements and cement composites in the Slovak Republic. *International Journal of Environmental Research and Public Health, 10*(12), 7165-7179. https://doi.org/10.3390/IJERPH10127165

Issa, S. A. M., & Alaseri, S. M. (2015). Determination of natural radioactivity and associated radiological risk in building materials used in Tabuk Area, Saudi Arabia. *International Journal of Advanced Science and Technology*, *82*, 45-62. https://doi.org/10.14257/ijast.2015.82.05

Kayakökü, H. (2024). Experimental investigation of gamma radiation shielding ability of some building materials in Bitlis (Turkey). *Radiation Physics and Chemistry*, *214*, 111297. https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSCHEM.2023.111297

Kurnaz, A., Gezelge, M., Hançerlioğulları, A., Çetiner, M. A., & Turhan, Ş. (2016). Radionuclides content in grape molasses soil samples from Central Black Sea region of Turkey. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, *22*(6), 1375-1385. https://doi.org/10.1080/10807039.2016.1185356

Lewicka, S., Piotrowska, B., Łukaszek-Chmielewska, A., & Drzymała, T. (2022). Assessment of natural radioactivity in cements used as building materials in Poland. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *19*(18), 11695. https://doi.org/10.3390/IJERPH191811695

Lu, X., Yang, G., & Ren, C. (2012). Natural radioactivity and radiological hazards of building materials in Xianyang, China. *Radiation Physics and Chemistry*, *81*(7), 780-784. https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSCHEM.2012.02.043

Mavi, B., & Akkurt, I. (2010). Natural radioactivity and radiation hazards in some building materials used in Isparta, Turkey. *Radiation Physics and Chemistry*, *79*(9), 933-937. https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSCHEM.2010.03.019

Melià, P., Ruggieri, G., Sabbadini, S., & Dotelli, G. (2014). Environmental impacts of natural and conventional building materials: a case study on earth plasters. *Journal of Cleaner Production*, *80*, 179-186. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2014.05.073

NEA (Nuclear Energy Agency). (1979). *Exposure to radiation from the natural radioactivity in building materials*. OECD publishing, Paris

Ramadhan, R. A., & Abdullah, K. M. (2018). Background reduction by Cu/Pb shielding and efficiency study of NaI (TI) detector. *Nuclear Engineering and Technology*, *50*(3), 462-469. https://doi.org/10.1016/j.net.2017.12.016

Rizaoğlu, T., Karataş, M. Z., & Çoşkun, C. (2022). The effect of the main component ratios in the joint filling on the product quality. *Mining Machines, 40*, 180-190. https://doi.org/10.32056/KOMAG2022.4.1

Salim, K., Houssam, A., Belaid, A., & Brahim, H. (2019). Reinforcement of building plaster by waste plastic and glass. *Procedia Structural Integrity*, *17*, 170-176. https://doi.org/10.1016/J.PROSTR.2019.08.023

Sidique, E., Hassan, S. H. A., & Dawoud, M. M. (2022). Natural radioactivity measurements and radiological hazards evaluation for some Egyptian granites and ceramic tiles. *Sustainability, 14*(21), 14611. https://doi.org/10.3390/SU142114611

Tarhan, M., Tarhan, B., & Aydin, T. (2016). The effects of fine fire clay sanitaryware wastes on ceramic wall tiles. *Ceramics International*, *42*(15), 17110-17115. https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2016.07.222

Tufan, M. Ç., & Dişci, T. (2013). Natural radioactivity measurements in building materials used in Samsun, Turkey. *Radiation Protection Dosimetry*, *156*(1), 87-92. https://doi.org/10.1093/RPD/NCT047

Tuo, F., Peng, X., Zhou, Q., & Zhang, J. (2020). Assessment of natural radioactivity levels and radiological hazards in building materials. *Radiation Protection Dosimetry*, *188*(3), 316-321. https://doi.org/10.1093/rpd/ncz289

Turhan, Ş., Baykan, U. N., & Şen, K. (2008). Measurement of the natural radioactivity in building materials used in Ankara andassessment of external doses. *Journal of Radiological Protection*, *28*(1), 83. https://doi.org/10.1088/0952-4746/28/1/005

Turhan, Ş. (2010). Radioactivity levels of limestone and gypsum used as building raw materials in Turkey and estimation of exposure doses. *Radiation Protection Dosimetry*, *140*(4), 402-407. https://doi.org/10.1093/RPD/NCQ132

Turhan, Ş., Demir, K., & Karataşlı, M. (2018). Radiological evaluation of the use of clay brick and pumice brick as a structural building material. *Applied Radiation and Isotopes*, *141*, 95-100. https://doi.org/10.1016/J.APRADISO.2018.08.022

Turhan, Ş., Kurnaz, A., & Karataşlı, M. (2022). Evaluation of natural radioactivity levels and potential radiological hazards of common building materials utilized in Mediterranean region, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, *29*(7), 10575-10584. https://doi.org/10.1007/S11356-021-16505-7/METRICS

Tzortzis, M., Tsertos, H., Christofides, S., & Christodoulides, G. (2003). Gamma radiation measurements and dose rates in commercially-used natural tiling rocks (granites). *Journal of Environmental Radioactivity*, *70*(3), 223-235. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(03)00106-1

UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation). (2000). *Sources and effects of ionizing radiation UNSCEAR 2000 report to the general assembly, with scientific annexes volume ı: sources: Vol. I*.

Xinwei, L. (2005). Natural radioactivity in some building materials of Xi'an, China. *Radiation Measurements*, *40*(1), 94-97. https://doi.org/10.1016/J.RADMEAS.2005.01.003

Yang, G., Lu, X., Zhao, C., & Li, N. (2013). Natural radioactivity in building materials used in Changzhi, China. *Radiation Protection Dosimetry*, *155*(4), 512-516. https://doi.org/10.1093/RPD/NCT018

Zhang, L. (2013). Production of bricks from waste materials – A review. *Construction and Building Materials*, *47*, 643-655. https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.05.043

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed



Research Article

# Synthesis, Characterization, Antimicrobial Activities and Molecular Docking Studies of Nanoparticles from *Polygonum Cognatum, Mentha Pulegium* and *Tragopogon Reticulatus*

**Saniye ASLAN[1], Yunus BAŞAR[2], Aybek YİĞİT[*1]**

[1]Igdir University, Tuzluca Vocational School, Pharmacy Services Department, 76000, Igdir, Türkiye
[2]Igdir University, Research Laboratory Practice and Research Center, 76000, Igdir, Türkiye
* Corresponding author e-mail: aybek.yigit@igdir.edu.tr

**Abstract:** Nanotechnology and its applications are increasing day by day in the food industry, medicine, pharmacy, cosmetics and industrial sectors as technology develops. However, research into their impact on human health and nature continues. In this study, Ag, Cu and Fe nanoparticles (NPs) were obtained from the plants *Polygonum cognatum*, *Mentha pulegium,* and *Tragopogon reticulatus* by methanol extracts and green synthesis. The characteristic properties of these synthesized particles were tested by FE-SEM, FESEM-EDX, UV-Vis, FT-IR and HPLC. The antimicrobial activities of the extracts and NPs obtained against the microorganisms *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis* and *Pseudomonas aeruginosa* were tested using the disk diffusion method. Also, the inhibitory properties of the molecules and NP complexes identified in HPLC analysis against the enzyme topoisomerase IV were theoretically calculated by molecular docking. In HPLC analysis, chlorogenic acid (*P. cognatum* and *T. reticulatus)* and chrysin (*M. pulegium*) were detected in the highest amounts. In studies on antibacterial activity, all NPs obtained from *P. cognatum, M. pulegium* and *T. reticulatus* showed activity against *S. aureus*. According to the molecular docking result, chlorogenic acid-AgNP and chrysin-CuNP had higher MolDock values. As a result, the NPs and extracts made from these plants have use in medicine, food, and cosmetics.

**Keywords:** Antibacterial, *Mentha pulegium,* Molecular docking, Nanoparticle, *Polygonum cognatum, Tragopogon reticulatus*

# *Polygonum Cognatum, Mentha Pulegium* ve *Tragopogon Reticulatus*'tan Elde Edilen Nanopartiküllerin Sentezi, Karakterizasyonu, Antimikrobiyal Aktiviteleri ve Moleküler Yerleştirme Çalışmaları

**Özet:** Nanoteknoloji ve uygulamaları, teknoloji geliştikçe gıda endüstrisi, tıp, eczacılık, kozmetik ve endüstriyel sektörlerde her geçen gün artmaktadır. Ancak, insan sağlığı ve doğa üzerindeki etkilerine yönelik araştırmalar devam etmektedir. Bu çalışmada, *Polygonum cognatum, Mentha pulegium* ve *Tragopogon reticulatus* bitkilerinden metanol ekstraktları ve yeşil sentez yoluyla Ag, Cu ve Fe nanopartikülleri elde edildi. Sentezlenen bu partiküllerin karakteristik özellikleri FE-SEM, FESEM-EDX, UV-Vis, FT-IR ve HPLC ile belirlendi. Elde edilen ekstrakt ve nanopartiküllerin *Staphylococcus aureus, Enterococcus faecalis* ve *Pseudomonas aeruginosa* mikroorganizmalarına karşı antimikrobiyal aktiviteleri disk difüzyon yöntemi kullanılarak test edildi. Ayrıca HPLC analizinde belirlenen moleküllerin ve molekül-partikül komplekslerinin topoizomeraz IV enzimine karşı inhibitör özellikleri moleküler yerleştirme yoluyla teorik olarak hesaplandı. HPLC analizinde, *P. cognatum* ve *T. reticulatus*'ta klorojenik asit, *M. pulegium*'da chrysin en fazla miktarda tespit edildi. Antibakteriyel aktivite üzerine yapılan çalışmalarda, *P. cognatum*, *M. pulegium* ve *T. reticulatus*'tan elde edilen tüm nanopartiküllerin *S. aureus*'a karşı etki gösterdi. Moleküler yerleştirme sonucuna göre, klorojenik asit-AgNP ve crysin-AuNP'nin daha yüksek MolDock değerleri vardı. Sonuç olarak, bu bitkilerden elde edilen ekstraktlar ve NP'ler gıda, farmakoloji ve kozmetik gibi alanlarda kullanılabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Antibakteriyel, *Mentha pulegium,* Moleküler yerleştirme, Nanopartikül, *Polygonum cognatum, Tragopogon reticulatus*

Received: 16.01.2025
Accepted: 17.04.2025

**How to cite:** Aslan, S., Başar, Y., & Yiğit, A. (2025). Synthesis, characterization, antimicrobial activities and molecular docking studies of nanoparticles from *Polygonum Cognatum, Mentha Pulegium* and *Tragopogon Reticulatus*. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 537-554. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1621096

## 1. Introduction

Nanotechnology is a new field that deals with the structures created by the coming together of molecules and atoms on the nanoscale (Phan & Haes, 2019). Nanomaterials used in nanotechnology can occur in nature or be obtained by various methods in a laboratory environment. In NPs: bottom-up production, which starts from atoms and molecules, and top-down production, which makes it possible to achieve smaller structures by separating large parts (Wolfgang, 2007). In NPs, large-sized materials are broken down into smaller nano-sized materials by various methods (Duncan, 2011). As a result of this decomposition, NPs are synthesized. NPs are synthesized from plants, algae, bacteria, and fungi. The biological synthesis method is a method that has been widely used in recent years due to its low cost, lack of toxic catalysts, and ease of use (Gavande et al., 2016).

*Tragopogon reticulatus*, species known to the public as 'Manger' and belonging to the daisy family, grows in the Eastern Black Sea, Upper Euphrates, Erzurum-Kars-Ağrı, Hakkari regions of Turkey. Its long, carrot-like black roots and new shoots taste like oysters and are edible. Chewing gum can be made from the milky sap that oozes from the stem. The plant is often used by the public for its anti-inflammatory and diuretic effects. One study found that cribwort leaves are a good source of glutathione, β-carotene, vitamin C, vitamins B2, B3, and B6 and are a powerful antioxidant due to their high phenolic and flavonoid content (Çöteli & Karataş, 2015). *Mentha pulegium*, popularly known as 'Yarpuz' or 'Filiskin', is a perennial, herbaceous, creeping or upright-stemmed plant of the Lamiaceae family, 10 to 50 cm tall, with purple petals, flowers in separate rings, a pungent, mint-like odor and hazelnut-like fruits. Used by the Greeks and Romans in cooking and to sweeten wine, pennyroyal has an antimicrobial effect and has been used throughout history as a purifying medicine to treat sinusitis, cholera, food poisoning, fainting, flatulence, bile, gout, and hepatitis (Hadi et al., 2017; Miraj & Kiani, 2016). *Polygonum cognatum* is a perennial edible herbaceous plant of the sorrel family (Polygonaceae) with a woody stem that creeps along the ground and has small pink flowers. It is not only used as a food, but is also one of the plants that is frequently consumed because its antioxidant effect protects the body from harmful free radicals and has a positive effect on stomach and intestinal health (Çoban et al., 2021; Eruygur et al., 2020).

Bacterial resistance to known antibacterial agents requires the development of new antibacterial compounds with novel mechanisms of action that target new targets and act against resistant bacterial strains (Kato, 2008). Topoisomerase IV is a vital bacterial enzyme that unwinds newly replicated DNA and enables the segregation of daughter chromosomes. In order to discover antibacterial agents, inhibitors that would switch off the effect of bacterial topoisomerase IV are being investigated (Skvarča, 2019).

Molecular modeling methods are computational method used to support experimental studies. They are generally used in fields such as chemistry and pharmacy to predict the results that can be obtained without in vivo and in vitro experiments. The aim here is to determine the stable conformation of the ligand by determining the protein-ligand interactions. In this way, the inhibitory properties of the molecule are also determined (Pinzi & Rastelli, 2019; Erenler et al., 2024; Yildiz et al., 2024).

In our study, particles containing the metals Ag (AgNPs), Fe (FeNPs), and Cu (CuNPs) were synthesized from the extracts of the plants *P. cognatum*, *T. reticulatus,* and *M. pulegium*. *T. reticulatus* particles containing the metals Ag, Fe and Cu were synthesized for the first time. The characteristic properties of the syntheses were determined such as Scanning Electron Microscope (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and ultraviolet–visible (UV-Vis). Also, the antibacterial properties of the extract and the NPs were determined using the disk diffusion method. The synthesis of *T. reticulatus*-NPs was investigated for the first time. In addition, the phenol content of the extracts obtained was determined using high-performance liquid chromatography (HPLC) and, the interactions of the molecules identified as the main components in the HPLC analysis and their molecular synthesis structures against the enzyme topoisomerase IV [4URN] isolated from *S.aureus* were calculated theoretically by molecular docking. In this way, it will provide a perspective on the use of plants in areas such as food, cosmetics, and pharmacology.

## 2. Material and Methods

### 2.1. Chemicals

Ultrapure water, methanol, ethanol, iron (III) chloride hexahydrate ($FeCl_3.6H_2O$), silver nitrate ($AgNO_3$), and copper (II) nitrate trihydrate (Cu $(NO_3)_2$ $3H_2O$) were provided by companies Sigma-Aldrich and Merck Millipore.

### 2.2. Plants

The plants of *M. pulegium, T. reticulatus* and *P. cognatum* were acquired in dried form in the province of Ağrı in Turkey. The species identification of the plants was carried out by Prof. Dr. Ahmet Zafer TEL from the Faculty of Agriculture of Iğdır University, Department of Agricultural Biotechnology. The plants were then ground and stored in the refrigerator for analysis.

### 2.3. Extraction

After being thoroughly cleaned with ultrapure water, the plants were dried for 72 hours at 25 ºC temperature in an oven before being ground to a powder using a grinder. The extraction procedures were then initiated. Twenty grams of each plant were extracted and put into three separate 250 mL Erlenmeyer flasks. Each Erlenmeyer flask was then filled with 100 mL of methanol and heated to approximately 85 ºC for 15 minutes at 1500 rpm. The sample in the Erlenmeyer was covered with aluminum foil to ensure complete protection from the sun. Filtration was performed on the Erlenmeyer flasks following the heating procedure. The filtration process was applied to three different plant species sequentially and the obtained extracts were stored in a refrigerator at +4 ºC for later use (Başar et al., 2024a).

### 2.4. Synthesis of AgNP

Green synthesis AgNPs were created using a more practical technique that has no negative impacts and no natural additives. A 250 mL erlenmeyer flask was filled with a 100 ml aqueous solution of 10 mM $AgNO_3$ made with pure water. After that, 80 mL of previously made plant extracts were added to the $AgNO_3$ solution, which had been fully covered with aluminum foil and swirled on a magnetic stirrer for 16 hours at 250 rpm and 25 ºC. The centrifugation procedure was then initiated. The solid sample that remained after washing (3000 rpm, 10 minutes) was thoroughly dried in an oven set at 60 ºC for 24 hours in order to be used for characterization. Pure water was added twice throughout the centrifugation process, and either methyl or ethyl alcohol was added once. All three samples were subjected to these procedures (Öztürk et al., 2020).

### 2.5. Synthesis of FeNP

As per the protocol, a 0.6 M 100 mL $FeCl_3$ solution was made using ultrapure water for the synthesis of FeNP. The liquid was then heated sufficiently to dissolve all of the solid ingredients and agitated for 15 minutes with a magnetic stirrer until it was fully dissolved. After that, the solution was supplemented with 80 milliliters of $FeCl_3$ solution and 20 milliliters of plant extract. After being heated for four hours at 60 °C in an entirely sealed water bath (aluminum foil), the resultant solution was allowed to cool to ambient temperature for two hours while being stirred. The centrifugation stage was initiated for the obtained solution at the conclusion of this time. During the centrifugation process, the solution was washed with water and ethyl alcohol (4000 rpm/5 min). Following centrifugation, it was then allowed to dry in an oven set at a low temperature for characterization. For every plant sample, these procedures were used consistently (Katata-Seru et al., 2018; Rathore & Devra, 2022).

### 2.6. Synthesis of CuNP

CuNPs were prepared by mixing 5 mL of the plant extract with 50 mL of an aqueous solution of 10 mM copper nitrate in a 100 mL Erlenmeyer flask while stirring continuously at 100-120 °C with a magnetic stirrer. The color of the reaction mixture changed. After being stirred vigorously for 24 hours,

the color of the reaction mixture changed from dark blue to colorless, then to brick red, and finally to dark red. The resulting solution was then centrifuged for 10 minutes at room temperature at 10,000 rpm. After the collected CuNPs were allowed to dry on a watch glass, the resulting black precipitate was crushed for further analysis (Kumar et al., 2015).

### 2.7. Characterizations

#### 2.7.1. UV-Vis spectroscopy

The absorption spectra of the extract, CuNPs, AgNPs and FeNPs were analysed with the Agilent Cary 60 UV-Vis absorption spectrophotometer (wavelength: 200-800 nm). The obtained extract and NPs absorption peaks were displayed. The optical band gap was calculated according to formula 1.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - Eg)^n \quad (1)$$

A is a constant, hν is the photon energy, Eg is the optical band gap and α is the absorption coefficient. The indirect transition is represented by the parameter (n = 1/2), while the direct allowed electron transition is represented by the value (n = 2). The difference between $\alpha h\nu^2$ Vs hν is displayed.

#### 2.7.2. FT-IR spectroscopy

The FT-IR device was used to determine which functional groups were significantly bound to the surface of AgNPs, CuNPs, FeNPs and contributed to the production of AgNPs, CuNPs, FeNPs. The Agilent Cary 630 FT-IR instrument was used for the analyses (Başar et al., 2024a).

#### 2.7.3. Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis

Morphological alterations were determined using a FE-SEM instrument. Using a Zeiss Sigma 300 field emission scanning electron microscope (10kV voltage, X1000).

### 2.8. Phenolic analysis by HPLC

The crude extract's phenolic content was ascertained using an Agilent 1260 infinite series HPLC. An Acegenerix 5c18 (4.6x250mm) 5µm reversed phase column was installed in the instrument. To get the best separation, the chromatographic parameters were adjusted. The wavelength for the DAD signal was 300/200 nm, with a reference of 500/100 nm. The column's temperature was set to 30 ºC. Water (83%, 85%, 80%, 75%, 70%, 60%, 50%, 30%, 83% at 0, 7, 20, 24, 28, 30, 32, 36, and 40 minutes, respectively) and acetonitrile made up the elution gradient. The injection volume was set at 10 µL, and the solvent flow rate was set at 0.8 mL/min. Furthermore, as standards, 19 phenolic compounds were employed. Twenty milligrams of the extracts were weighed on a precision balance and dissolved in methanol to create the sample. Then, 1 mL was extracted and passed through a 0.45-micron filter. It was injected into the device after being diluted 1:1 with water. The dilution factor was entered as the computation's outcome to complete the calculation (Başar et al., 2024b; Başar et al., 2024a).

### 2.9. Disk diffusion method for antibacterial activity

The antibacterial activity of NPs and extracts was determined using the Kirby-Bauer method, which is cheap, easy to use and most effective in drug identification. *S. aureus*- ATCC 25923, *E. faecalis*-ATCC 29212, and *P. aeruginosa*-ATCC 27853 microorganisms were used in our study. Gentamicin was selected as the positive group and DMSO (dimethyl sulfoxide) as the negative control group. The study was planned in several steps. In the first step, a stock solution with a concentration of 1024 µg/ml was prepared. In the second step, the microorganisms taken from the stock solution were inoculated into tubes with nutrient broth to produce working cultures. After the microorganisms had been activated in the liquid medium, a Mueller-Hinton agar medium was prepared and sterilized in a third step. After sterilization, approximately 20 ml of agar was poured into each sterilized Petri plate.

The plates were then cooled to allow the agar to solidify. In the fourth step, bacterial suspensions of *S. aureus*, *E. faecalis,* and *P. aeruginosa* prepared according to the 0.5 Mc Farland standard were inoculated onto Mueller-Hinton agar (MHA) and the inoculated bacteria incubated at 37 ºC for 24 hours (Acet & Özcan, 2018; Vakilzadeh et al., 2020). Sterilized plant NPs were weighed and sonicated for 10 to 15 minutes to dissolve them in DMSO. The disk diffusion method (Whatman No. 1) was performed using 6-mm disks, which were sterilized before to use. Separately, DMSO, synthetic NPs, and plant extracts were impregnated onto the sterilized disks. After being submerged in the medium, the impregnated disks and the antibiotic-free disk were incubated for twenty-four hours at 37 °C. To ascertain the antibacterial activity, the disks' zone diameters were measured and tabulated following the incubation.

### 2.10. Molecular docking studies

In the docking studies, the structure of the chlorogenic acid and chrysin molecules was first drawn in ChemDraw and the minimum energy was calculated with ChemDraw-3D and saved in MOL2 format (Yenigun et al., 2024). The enzyme topoisomerase IV [4URN] isolated from *S. aureus*, whose 3D protein structure we used in our tests, was selected from the RSCB (Protein Data Bank). The program MVD (Molegro Virtual Docker) was used to determine the interaction of the molecule with the active site of the enzyme. The Discovery Studio program was used to view 2D and 3D images of protein-ligand interactions. The images were saved in jpeg format (Başar et al., 2024c; Yildiz et al., 2024).

## 3. Result and Discussion

In our study, methanol extracts and NPs (Ag, Fe, Cu) were obtained from *P. cognatum*, *T. reticulatus* and *M. pulegium* plants. The characteristic properties, phytochemical content and antibacterial activities of the obtained samples were determined. In addition, the inhibitory properties of chlorogenic acid and crysin molecules, which were observed as the main components in HPLC, against the enzyme topoisomerase IV were calculated theoretically.

### 3.1. UV-Vis spectroscopy

According to UV-Vis analysis, the extract of *P. cognatum* shows weak peaks at 328, 407 and 663 nm, the extract of *M. pulegium* at 341, 411 and 665 nm and the extract of *T. reticulatus* at 329 and 669 nm (Figure 1). From this, *P. cognatum* extract: 4.98 eV, *M. pulegium extract*: 4.74 eV, *T. reticulatus* extract: 4.96 eV were calculated. In addition, the optical energy band gap of *P. cognatum*-CuNPs was estimated to be 3.67 eV, *M. pulegium*-CuNPs: 3.57 eV, *T. reticulatus*-CuNPs: 3.56 eV. As a result, in UV-Vis spectrophotometric studies, it is observed that CuNPs exhibit absorption bands at different wavelengths, which is a result of the interaction between free electrons on the surface and light of certain wavelengths. This absorption band can be considered to indicate the formation of CuNPs in colloidal solution because it was confirmed in literature studies that CuNPs exhibit characteristic absorption peaks in the range of 200-800 nm (Prema, 2011).

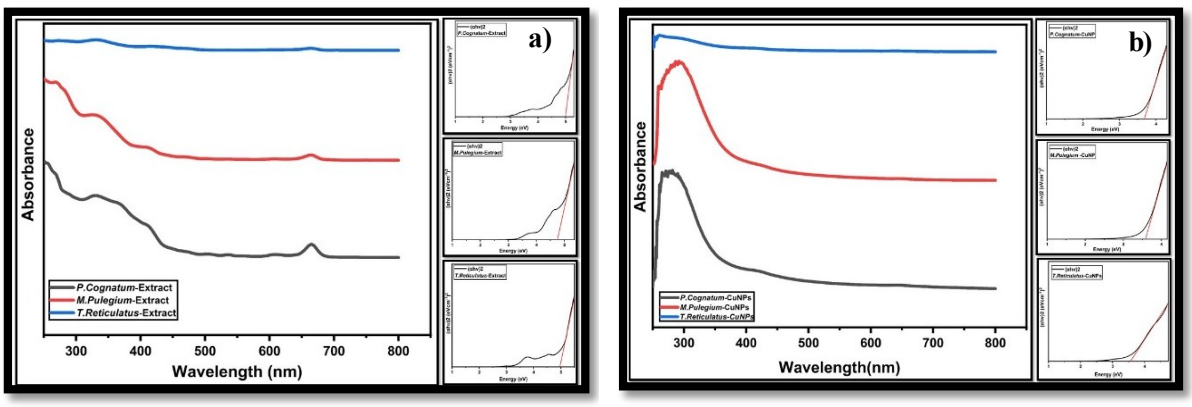



Figure 1. UV-Vis Images of extracts (a) and CuNPs (b).

### 3.2. FT-IR spectroscopy

According to FT-IR analysis (Figure 2), the broad peak at 3302 $cm^{-1}$ is attributed to stretched hydroxyl groups (OH), which may indicate the presence of phenolic compounds and aromatic alcohols or secondary amide-NH stretching in the leaf extracts (Mahiuddin et al., 2020). The peak at 2345 $cm^{-1}$ is caused by the C-H stretching of the methylene group (Saravanan & Nanda, 2010).

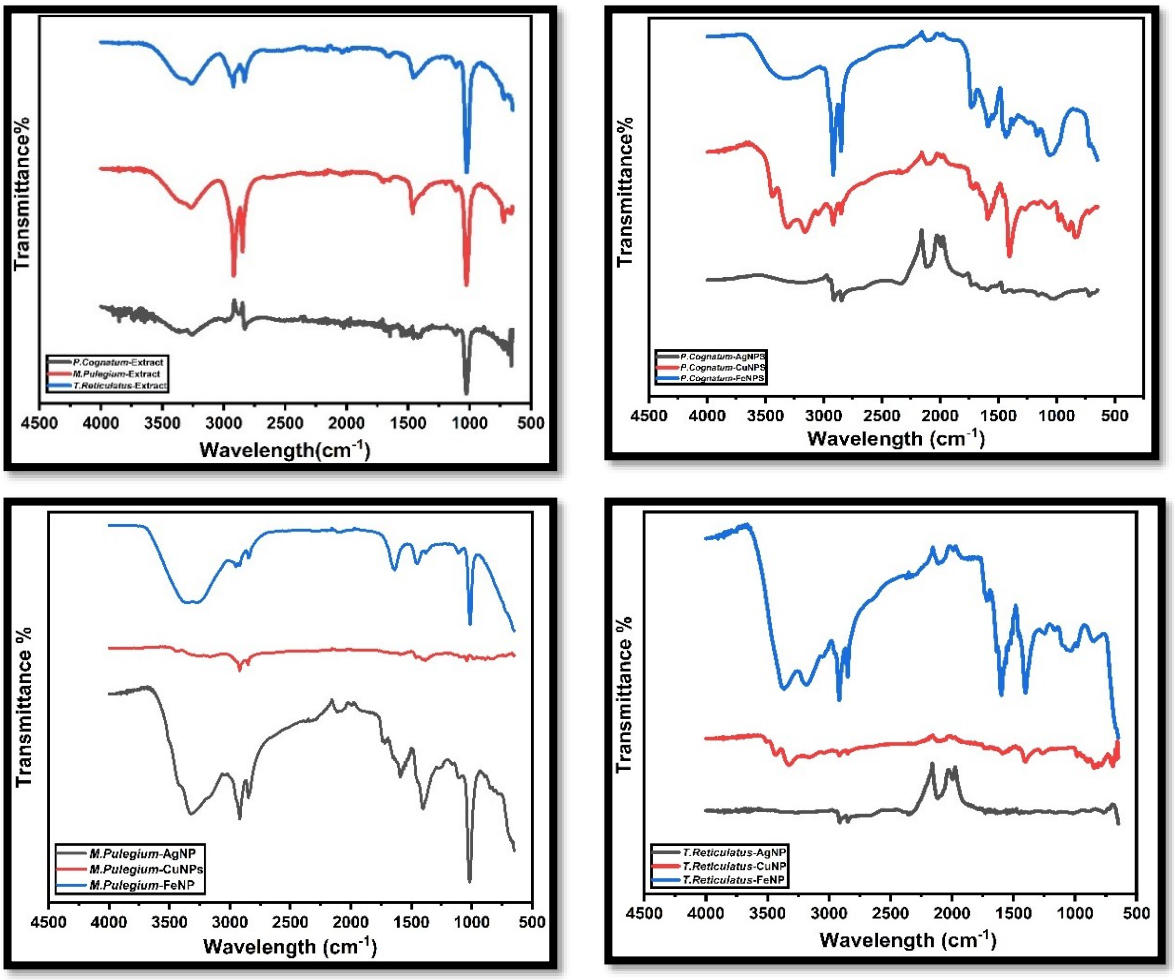



Figure 2. FT-IR images of extracts and NPs.

The vibration band of alkanes (C-H) was linked to the peaks seen at 2917 $cm^{-1}$ and 2847 $cm^{-1}$ (Dinesh et al., 2022). The stretching vibrations of alcohols, carboxylic acids, ethers, esters, and amino acids (-C-O) are assumed to be the cause of the other peak at 1440 $cm^{-1}$ (Chandraker et al., 2019). The stretching vibrations of the proteins (C-OH bond) in the plant extract are linked to the peak at 1014 $cm^{-1}$. However, the amine ($NH_2$) and hydroxyl (O–H) bond stretching groups of macromolecular components (cellulose, pectin, polyphenols, etc.) are represented by the broad and flat peak at 3267 $cm^{-1}$ in the AgNPs, FT-IR spectra of NPs derived from *P. cognatum*, and moreover, the stretching vibrations of the methyl, methylene, and methyl groups (C–H) are responsible for the band seen at 2923 $cm^{-1}$ and 2861 $cm^{-1}$ (Kumar et al., 2014). The vibrational bands displayed at 2100, 2899 and 2849 $cm^{-1}$ can be associated with (C-H) groups (Kebede et al., 2024). The biological reduction of $Ag^+$ ions to $Ag^0$ NPs may be caused by the primary functional groups in many chemical classes, such as polyphenols, triterpenoids, flavonoids, polysaccharides, etc., according to the results of FT-IR spectra. CuNP spectra show that the following hydroxyl groups may be identified: (-OH) at 3302 and 3153 $cm^{-1}$, (C-H) at 2923 $cm^{-1}$ and 2861 $cm^{-1}$, (C=O) at 1559 $cm^{-1}$, and (-C-O) at 1404 $cm^{-1}$ (Espinoza-Gómez et al., 2020). The hydroxyl groups (-OH) were linked to the peak at 3376 $cm^{-1}$ in the FeNPs spectra, while the C-H groups were linked to the vibration bands at 2911 and 2837 $cm^{-1}$, the (-C-O) groups to the vibration band at

1429 $cm^{-1}$, and the (C-O) groups to the vibration band at 1038 $cm^{-1}$ (Jara et al., 2024). Additionally, the vibration band at 3331 $cm^{-1}$ in the AgNPs spectra was attributed to hydroxyl groups (-OH), the vibration bands at 2917 and 2847 $cm^{-1}$ to (C-H) groups, and the vibration band at 1400 $cm^{-1}$ to (-C-O) groups, according to FT-IR analysis of the *M. pulegium*-NPs.

In addition, the band at 1405 $cm^{-1}$ was attributed to the (N-H) stretching vibration, which occurs in the amide bonds of proteins. It can be said that these functional groups play an important role in the stability and coating of AgNPs as reported in many studies (Niraimathi et al., 2013; Prakash et al., 2013). The band at 1043 $cm^{-1}$ was attributed to the stretching vibrations of the proteins (N-H) and (C-N) (amines) (Jyoti et al., 2016). According to the CuNPs spectra, the strong, intense band at 3267 $cm^{-1}$ is attributed to the (–OH) groups in alcohols (Rajesh et al., 2018). The peaks at 2928 and 2835 $cm^{-1}$ were assigned to the (C-H) groups (Amaliyah et al., 2020). According to the FeNPs spectra, the vibration band at 3319 $cm^{-1}$ was associated with the hydroxyl groups (OH) of phenols, the vibration band at 1639 $cm^{-1}$ with the ketone groups (C=O) and the vibration band at 1429 $cm^{-1}$ with the (C=C) groups (Johnson & Uwa, 2019). In addition, the vibration band obtained at 1008 $cm^{-1}$ was associated with the (C–O) groups in polysaccharides, which are frequently found in plants (Mahiuddin et al., 2020). FT-IR analysis of the NPs obtained from *T. reticulatus* revealed that 2888 and 2864, 2100 $cm^{-1}$ in the spectra are assigned to the AgNPs (C-H) groups (Jyoti et al., 2016). In the CuNPs spectra, the strong intense band at 3401 $cm^{-1}$ is attributed to (–OH) groups in alcohols. The peaks at 2059 and 1381 $cm^{-1}$ are associated with (C-H) groups (Amaliyah et al., 2020). According to the FeNPs spectra, the vibration bands at 3378 and 3191 $cm^{-1}$ were associated with hydroxyl groups of phenols (OH) or amines ($NH_2$), the vibration band at 1598 $cm^{-1}$ with ketones (C=O) groups, the vibration band at 1381 $cm^{-1}$ with (C=C) groups (Mahiuddin et al., 2020). In addition, the vibration band obtained at 1060 $cm^{-1}$ was associated with the (C–O) groups in polysaccharides commonly found in plants (Mahiuddin et al., 2020).

### 3.3. SEM Results

According to the FE-SEM images of *P. cognatum*, the CuNPs have a spherical and smooth appearance. The EDX of the synthesized CuNPs showed strong copper signals along with Cu and C peaks, which may originate from biomolecules bound to the surface of the CuNPs. In addition, Cu and C contents of 45.63 and 17.25% were detected in the FESEM EDX analyses, respectively (Figure 3). The surface morphology and structure of the NPs were investigated. It was found that the synthesized FeNPs were irregularly shaped, had a rough surface and were not in direct contact, indicating the stabilization of the synthesized NPs. Moreover, some smaller particles with spherical irregular shapes in different sizes are observed in the synthesized FeNPs (Kuang et al., 2013). The FESEM-EDX analysis determined Cu and C contents of 30.46 and 41.26% respectively. The FE-SEM images show that the synthesized CuNPs tend to form spherical and random clusters. In addition, the Cu and C ratios in the FESEM-EDX analysis were determined to be 63.29 and 7.16%, respectively (Amaliyah et al., 2020). *M. pulegium;* The FE-SEM images show that the synthesized CuNPs tend to form spherical and random clusters. In addition, the Cu and C ratios in the FESEM-EDX analysis were determined to be 63.29 and 7.16%, respectively. According to the FE-SEM images, the FeNPs were spherical in shape. In addition, Fe and C ratios of 29.17 and 46.42%, respectively, were determined from the FESEM-EDX spectra (Ardakani et al., 2021). *T. reticulatus*; FE-SEM images of CuNPs taken under the indicated ideal parameters show the production of spherical nanomaterials (Wang et al., 2024). In addition, C:18.40% and Cu:55.22% were detected in the FESEM-EDX spectra (Purniawan et al., 2022). According to the FESEM images of FeNPs, irregular spherical images can be recognized (Xia et al., 2018). In addition, C: 21.69% and Fe: 38.36% were detected in the FESEM-EDX spectra (Nkosinathi et al., 2020).

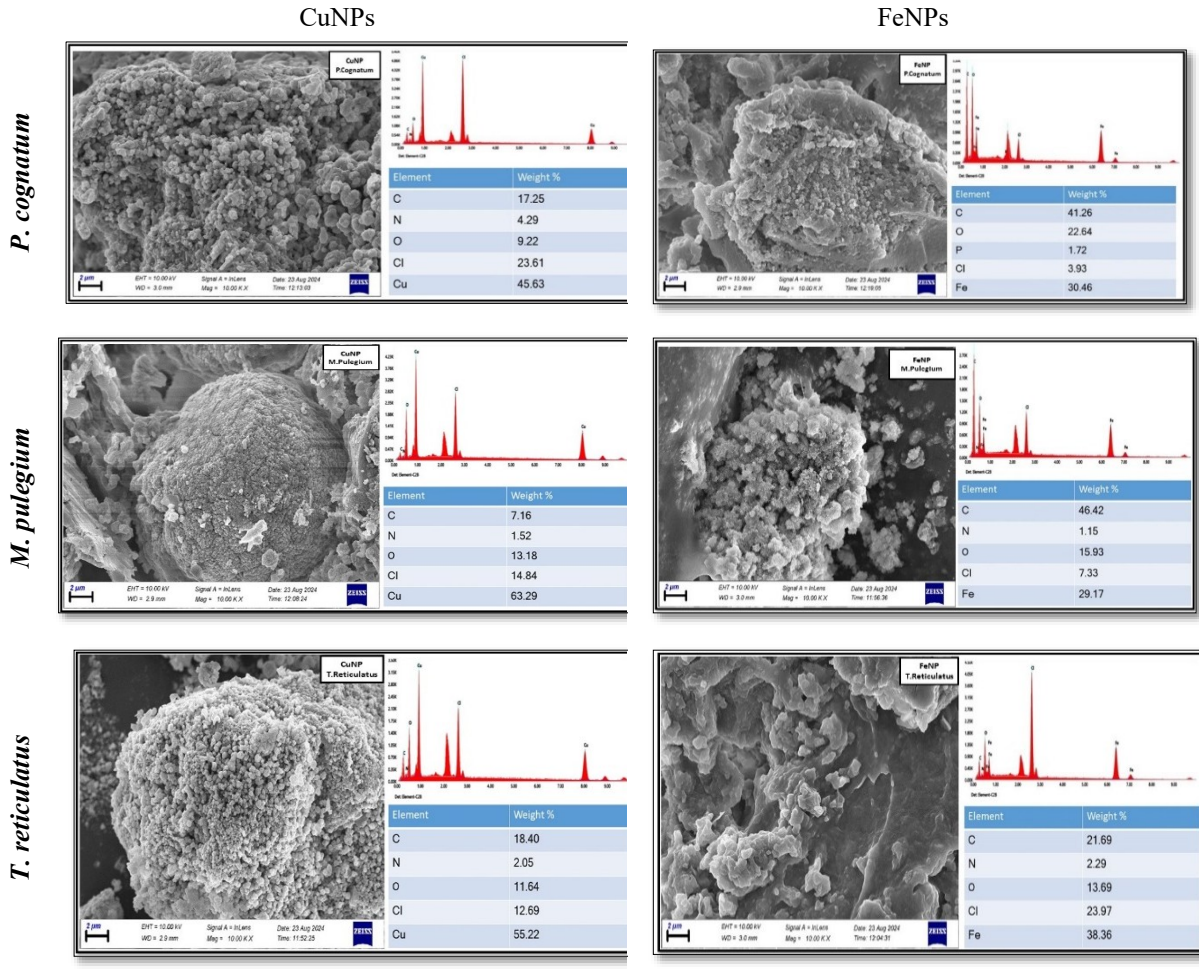



Figure 3. FE-SEM images of NPs of *P. cognatum and M. pulegium.*

### 3.4. HPLC results of extracts

The phenolic content of the methanol extracts of the plants of *M. pulegium, T. reticulatus* and *P. cognatum* was analyzed by HPLC (Figure 4). According to the analytical results (ng/uL), in *M. pulegium*; chrysin (217.09), o-coumaric acid (42.36), rosmarinic acid (28.19), t-ferulic acid (27.52), naringin (17.98), in *T. reticulatus*; chlorogenic acid (60.55), chrysin (16.56), t-ferulic acid (12.47), 4-hydroxybenzoic acid (10.62), in *P. cognatum*; chlorogenic acid (181.52), catechin hydrate (115.23), rutin (73.38), quercetin (56.70), caffeic acid (33.98) and naringin (16.30) were detected in the highest amounts (Table 1).

Table 1. HPLC analysis results (ng/uL) of the extracts of *P. cognatum, M. pulegium* and *T. reticulatus*

| No | Compounds | R.T (min.) | *M. pulegium* | *T. reticulatus* | *P. cognatum* |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Chlorogenic acid | 6.15 | 6.16 | 60.55 | 181.52 |
| 2 | Catechine hydrate | 6.56 | - | - | 115.23 |
| 3 | Caffeic acid | 9.19 | 2.73 | 6.44 | 33.98 |
| 4 | 4-Hydroxy benzoic acid | 13.43 | 2.96 | 10.62 | - |
| 5 | Vanillin | 16.76 | 2.08 | | 8.67 |
| 6 | p-Coumaric acid | 17.30 | - | 1.13 | - |
| 7 | Rutin | 19.08 | 5.97 | - | 73.38 |
| 8 | *t*-Ferulic acid | 20.31 | 27.52 | 12.47 | - |
| 9 | Hydroxy sinamic acid | 23.45 | 3.14 | - | 2.97 |
| 10 | Naringin | 27.51 | 17.98 | 5.59 | 16.30 |
| 11 | o-Coumaric acid | 28.37 | 42.36 | 1.53 | 4.76 |
| 12 | Rosmarinic acid | 30.05 | 28.19 | 1.30 | 1.30 |
| 13 | Salicylic acid | 31.33 | 1.36 | | 7.17 |

Table 1. HPLC analysis results (ng/uL) of the extracts of *P. cognatum, M. pulegium* and *T. reticulatus* (continued)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 14 | Resveratrol | 32.41 | - | | 2.53 |
| 15 | Quercetin | 34.72 | 3.66 | 1.08 | 56.70 |
| 16 | t-Cinamic acid | 35.50 | 6.28 | 5.13 | - |
| 17 | Naringenin | 36.31 | - | - | 8.44 |
| 18 | Chrysin | 39.25 | 217.09 | 16.56 | - |
| 19 | Flavones | 40.77 | - | - | - |

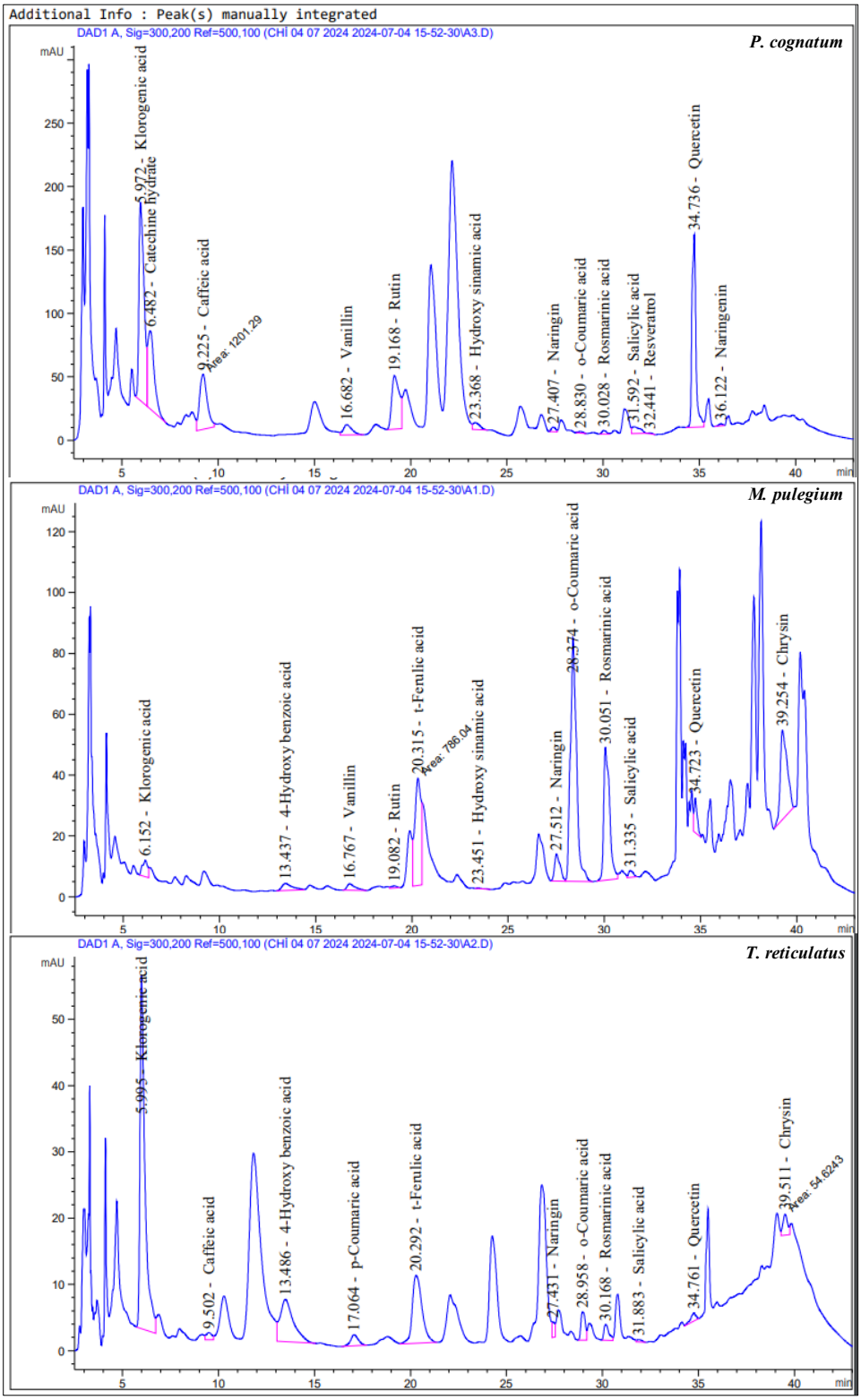



Figure 4. HPLC chromatogram of the extracts of *P. cognatum*, *M. pulegium and T. reticulatus.*

### 3.5. Antimicrobial activity analysis

Antimicrobial compounds are naturally or synthetically/semi-synthetically derived substances that stop, slow down or even kill the growth of microorganisms such as bacteria, molds, fungi and yeasts. It is now known that thousands of chemical substances in the world have an inhibitory effect on microorganisms. Most of them are natural substances such as plant and animal extracts, tin, mercury and lead (Serpi et al., 2012). The antimicrobial activity of FeNPs, CuNPs, AgNPs and extracts were determined by the disk diffusion method (Figure 5). When investigating the antibacterial activities of methanol extracts and NPs of the *P. cognatum*, *M. pulegium* and *T. reticulatus*, no activity was detected for the extract, while activity was detected for the particles. The CuNP, FeNP and AgNP samples obtained from *P. aeruginos*, *T. reticulatus* and *M. pulegium* showed low activity compared to standard gentamicin. However, *M. pulegium* AgNP (10 mm) also showed good activity against *S. aureus*, *T. reticulatus* FeNP (10 mm) against *E. faecalis* and *M. pulegium* AgNP (9.5 mm) samples showed good activity against *P. aeruginos*. Therefore, it can be said that the *M. pulegium* particles are more effective in terms of antibacterial activity (Table 2) (Manikandan & Sathiyabama, 2015; Okafor et al., 2013). In literature research, similar results were tried against different bacterial groups in antibacterial activity studies and similar results were obtained (Arokiyaraj et al., 2017; Eze et al., 2023).

In conclusion, it can be said that nanoparticles exhibit antimicrobial activity. The reason for this situation has not been clearly determined. However, when extensive studies have been carried out to explain their mode of action, three well-defined mechanisms can be proposed: (i) cell wall and membrane damage, (ii) intracellular penetration and damage, and (iii) oxidative stress (Roy et al., 2019).

Table 2. Zone measurements of antimicrobial activity results obtained using the disk diffusion method

| | **Organizma** | ***S. aureus*** | ***E. faecalis*** | ***P. aeruginos*** |
|---|---|---|---|---|
| ***P. cognatum*** | Extract | _ | _ | _ |
| | CuNP | 7 mm | _ | _ |
| | AgNP | 7 mm | _ | 7 mm |
| | FeNP | 7 mm | _ | 7 mm |
| ***T. reticulatus*** | Extract | _ | _ | _ |
| | CuNP | 6.5 mm | _ | _ |
| | AgNP | 8 mm | 9 mm | _ |
| | FeNP | 8 mm | 10 mm | _ |
| ***M. pulegium*** | Extract | _ | _ | _ |
| | CuNP | 6.5 mm | _ | 7 mm |
| | AgNP | 10 mm | 7.5 mm | 9.5 mm |
| | FeNP | 7 mm | _ | 7.5 mm |
| **Standards** | Gentamicin | 15 mm | 14 mm | 15 mm |
| | DMSO | _ | _ | _ |

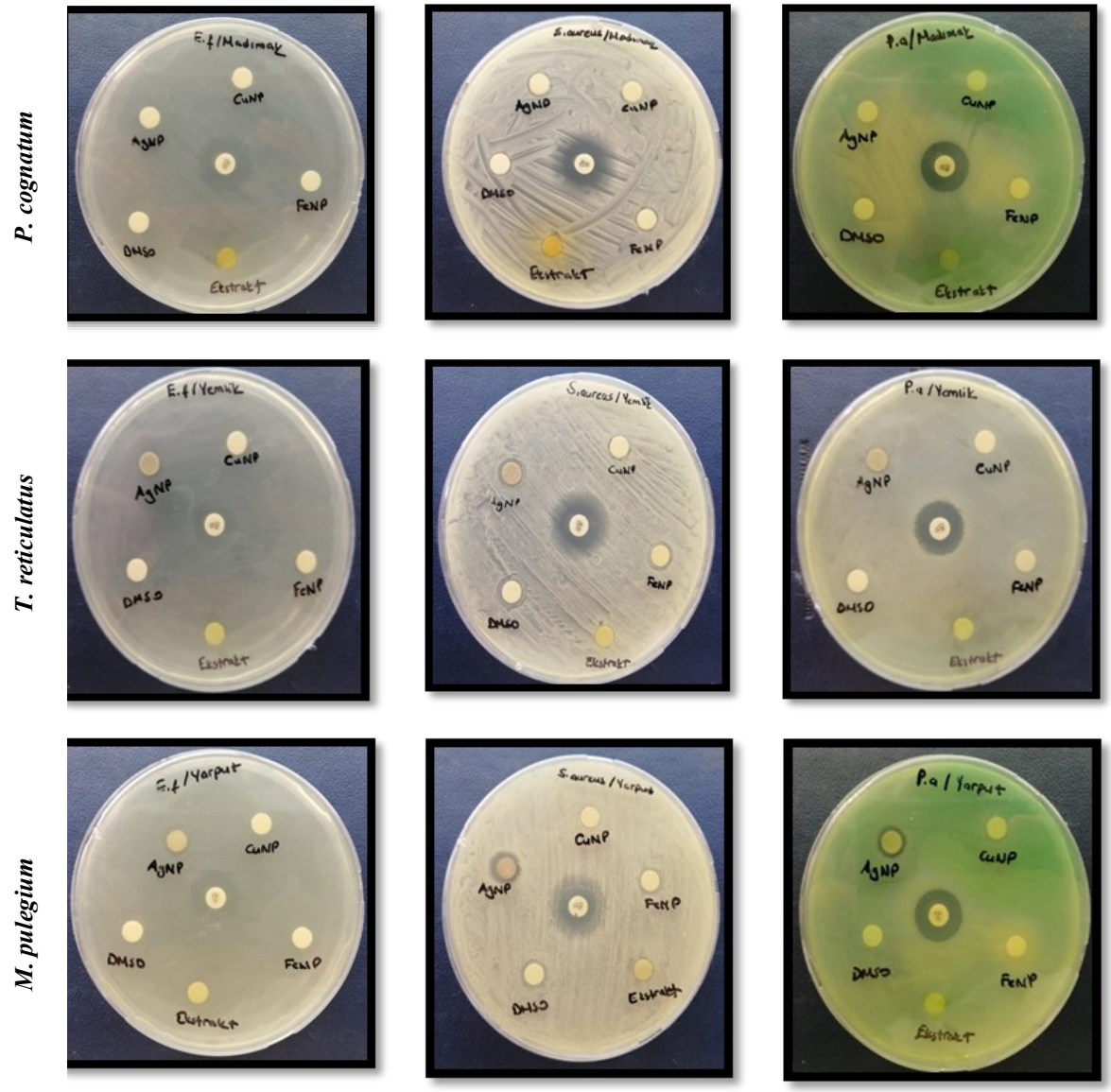



Figure 5. Zone images of NPs, extracts and standards synthesized from *P. cognatum, M. pulegium* and *T. reticulatus* plants against *S. aureus, E. faecalis,* and *P. aeruginosa*.

### 3.6. Molecular docking studies

Molecular docking simulations are now widely used to study the binding of different types of NPs with proteins and nucleic acids. This not only helps to understand the biological mechanisms of action, but also to predict possible toxicities (Abdelsattar et al., 2021). HPLC analysis of the plants of *P. cognatum, M. pulegium* and *T. reticulatus* was performed. According to the results of the HPLC analysis, the major constituent of *M. pulegium* was chrysin, while the major constituent of *P. cognatum* and *T. reticulatus* was determined to be chlorogenic acid. To estimate the relationship between the antibacterial activities of these major constituents and the topoisomerase IV [4URN] enzymes isolated from *S. aureus*, their interactions were calculated theoretically.

The interactions of chlorogenic acid with the active site of topoisomerase IV identified seven conventional hydrogen bonds (amino acids; GLY80, ASN49, ASP76, THR34 and ILE78), one carbon-hydrogen bond (ASP76) and one pi-alkyl (ALA181) interaction. The MolDock score for the interactions of chlorogenic acid with the enzyme topoisomerase IV was calculated to be-120.658. The chlorogenic acid-AgNP complex was observed to contain seven conventional hydrogen bonds (ARG138, GLY57, LYS36, ARG37), four carbon-hydrogen bonds (HIS41, GLY57, GLY59, ASN60), two pi-cations

(ARG37), one pi-anion (ASP139), two pi-sigma (ARG79, THR166) and two pi-alkyl (ARG79, ARG138) interactions with the active site of the enzyme topoisomerase IV.

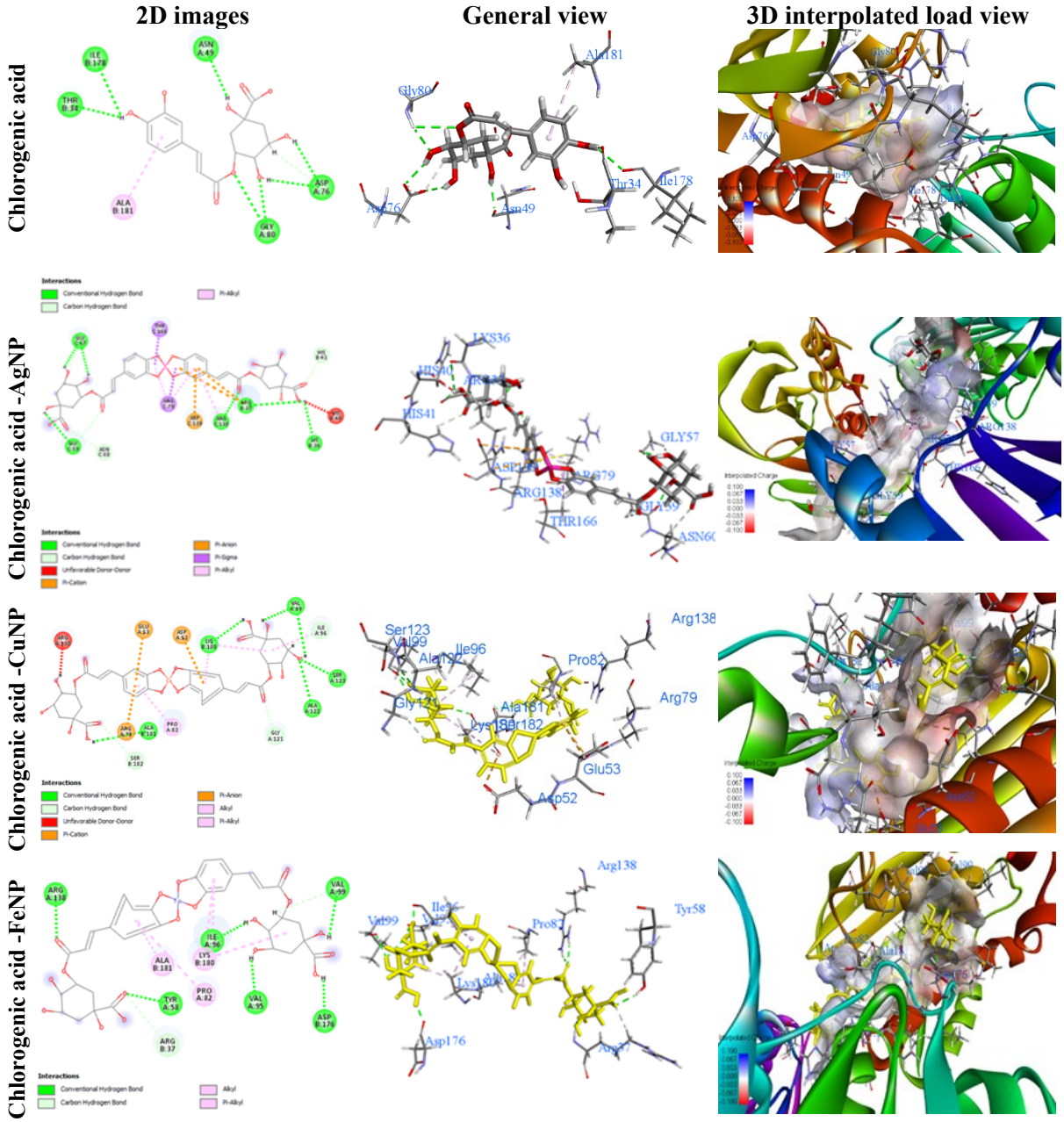



Figure 6. Interaction of chlorogenic acid and chlorogenic acid NPs with topoisomerase IV.

The MolDock score for the interactions of the chlorogenic acid-AgNP complex with the topoisomerase IV enzyme was calculated to be -136.424. Six conventional hydrogen bonds (ALA122, SER123, ALA181, LYS180, VAL99), three carbon-hydrogen bonds (GLY121, SER182, ILE96), one pi cation (ARG79), two pi anion interactions (ASP52, GLU53), two alkyls (LYS180, ILE96) and two pi-alkyls (PRO82, LYS180) interactions were detected between the chlorogenic acid-CuNPs complex and the active site of the enzyme topoisomerase IV. The MolDock score for the interactions of the chlorogenic acid-CuNPs complex with the topoisomerase IV enzyme was determined to be -159.261. Nine conventional hydrogen bonds (TYR58, ARG138, VAL99, VAL95, ILE96, ASP176), two carbon-hydrogen bonds (ARG37, VAL99), one alkyl (LYS180) and three pi-alkyl (ILE96, LYS180, ALA181) interactions were observed between the chlorogenic acid-FeNPs complex and the active site of the

topoisomerase IV enzyme (Figure 6). The MolDock score for the interactions of the chlorogenic acid-FeNPs complex with the topoisomerase IV enzyme was calculated to be 152.871 (Table 3).

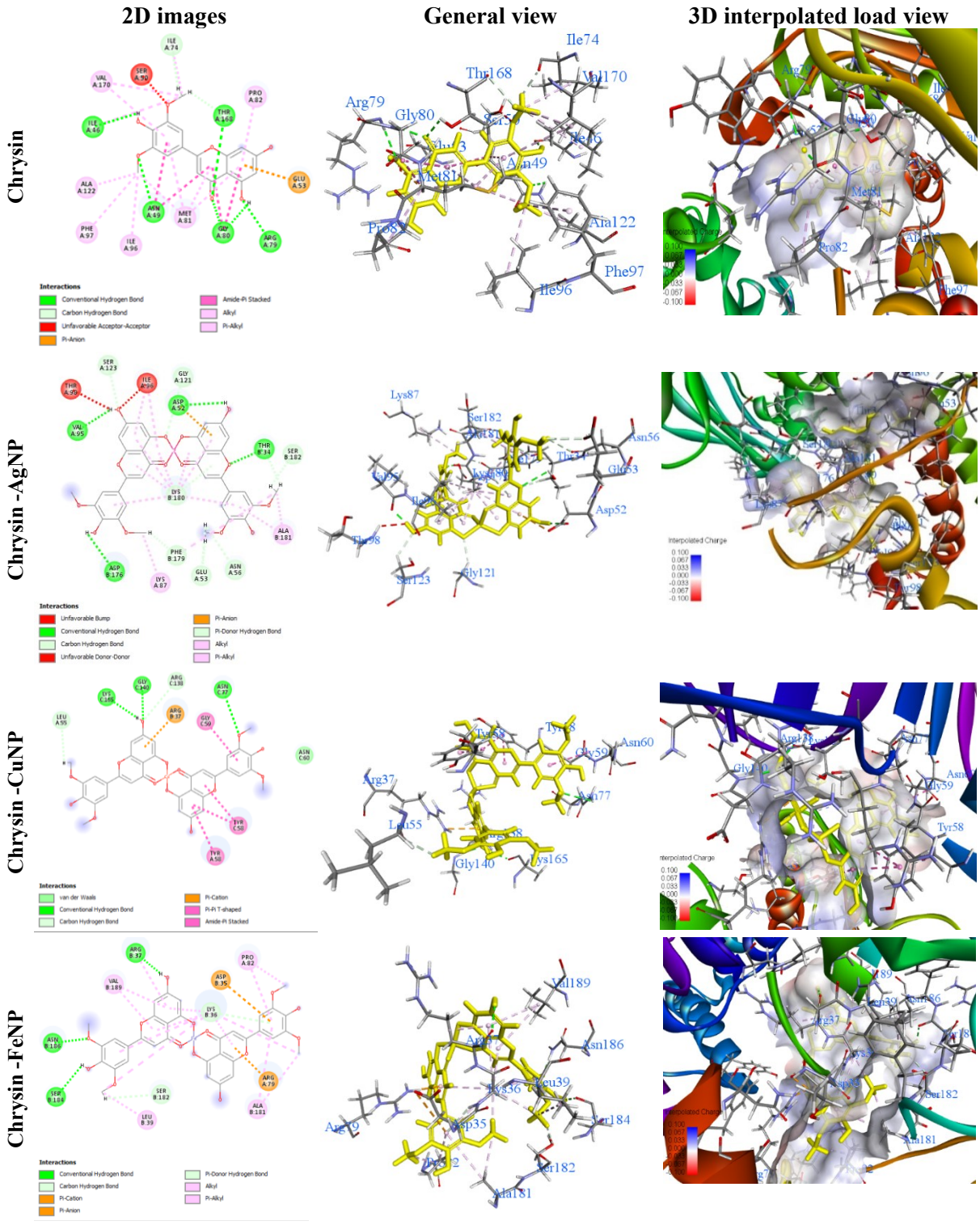



Figure 7. Interaction of chrysin and chrysin acid NPs with topoisomerase IV.

Six conventional hydrogen bonds (ASN49, ARG79, HLY80, THR168, GLY80, ILE46), two carbon-hydrogen bonds (ILE74, THR168), one pi-anion (GLU53), four amide-pi stacks (ASN49-SER50, GLY80-MET819), six alkyls (ALA122, ILE46, ILE74, VAL170, MET81, ILE96) and six pi-alkyl (PHE97, MET81, PRO82, VAL170) interactions were detected between chrysin and the active

site of the enzyme topoisomerase IV. The MolDock score for the interactions of chrysin with the enzyme topoisomerase IV was calculated to be -127.212.

Table 3. Category and MolDock score of molecules and molecule-NP complexes interactions with topoisomerase IV

| Name | Category (type) | MolDock Score |
|---|---|---|
| **Chlorogenic acid** | GLY80, ASN49, ASP76,THR34, ILE78 (Conventional Hydrogen Bond)<br>ASP76 (Carbon Hydrogen Bond)<br>ALA181 (Pi-Alkyl) | -120.658 |
| **Chlorogenic acid-AgNP** | ARG138, GLY57, LYS36, ARG37 (Conventional Hydrogen Bond)<br>HIS41, GLY57, GLY59, ASN60 (Carbon Hydrogen Bond)<br>ARG37 (Pi-Cation)<br>ASP139 (Pi-Anion)<br>ARG79, THR166 (Pi-Sigma)<br>ARG79, ARG138 (Pi-Alkyl) | -136.424 |
| **Chlorogenic acid-CuNP** | ALA122, SER123, ALA181, LYS180, VAL99 (Conventional Hydrogen Bond)<br>GLY121, SER182, ILE96 (Carbon Hydrogen Bond)<br>Pi-Cation (Pi-Cation)<br>ASP52, GLU53 (Pi-Anion)<br>LYS180, ILE96 (Alkyl)<br>PRO82, LYS180 (Pi-Alkyl) | -159.261 |
| **Chlorogenic acid-FeNP** | TYR58, ARG138, VAL99, VAL95, ILE96, ASP176 (Conventional Hydrogen Bond)<br>ARG37, VAL99 (Carbon Hydrogen Bond)<br>LYS180 (Alkyl)<br>ILE96, LYS180, ALA181(Pi-Alkyl) | -152.871 |
| **Chrysin** | ASN49, ARG79, HLY80, THR168, GLY80, ILE46 (Conventional Hydrogen Bond)<br>ILE74, THR168 (Carbon Hydrogen Bond)<br>GLU53 (Pi-Anion)<br>ASN49-SER50, GLY80-MET81 (Amide-Pi Stacked)<br>ALA122, ILE46, ILE74, VAL170, MET81, ILE96 (Alkyl)<br>PHE97, MET81, PRO82, VAL170 (Pi-Alkyl) | -127.212 |
| **Chrysin-AgNP** | THR34, ASP52, ASP176, VAL95 (Conventional Hydrogen Bond)<br>GLY124, SER123, THR34, SER182, GLU53, ASN56, PHE179 (Carbon Hydrogen Bond)<br>ASP52 (Pi-Anion)<br>LYS180 (Pi-Donor Hydrogen Bond)<br>ALA181 (Alkyl)<br>ILE96, PHE179, LYS180, ALA181(Pi-Alkyl) | -155.737 |
| **Chrysin-CuNP** | ASN77, GLY140, LYS165 (Conventional Hydrogen Bond)<br>ARG138, LEU55 (Carbon Hydrogen Bond)<br>ARG37 (Pi-Cation)<br>TYR58 (Pi-Pi T-shaped)<br>GLY59-ASN60 (Amide-Pi Stacked) | -128.930 |
| **Chrysin-FeNP** | ASN186, ARG37, SER184 (Conventional Hydrogen Bond)<br>SER182 (Carbon Hydrogen Bond)<br>ARG79 (Pi-Cation)<br>ASP35 (Pi-Anion)<br>LYS36 (Pi-Donor Hydrogen Bond)<br>LYS36, SLS181, LEU39, PRO82 (Alkyl)<br>LYS36, VAL189, ARG37, PRO82, ALA181(Pi-Alkyl) | -142.414 |

Chrysin-AgNP interacting with the active site of topoisomerase IV enzyme showed four conventional hydrogen bonds (THR34, ASP52, ASP176, VAL95), nine carbon hydrogen bonds (GLY124, SER123, THR34, SER182, GLU53, ASN56, PHE179), one pi-anion (ASP52), one amino pi-donor hydrogen bond (LYS180), one alkyl (ALA181) and twelve pi-alkyl (ILE96, PHE179, LYS180, ALA181) interactions. The MolDock score of the interactions of Chrysin-AgNPs with topoisomerase IV enzyme was calculated as -155.737. Three conventional hydrogen bonds (ASN77, GLY140,

LYS165), two carbon-hydrogen bonds (ARG138, LEU55), one pi cation (ARG37), three pi-pi-shaped (TYR58) and one amide-pi stacked (GLY59-ASN60) interaction were determined between chrysin-CuNPs and the active site of the enzyme topoisomerase IV. The MolDock score for the interactions of chrysin-CuNPs with the enzyme topoisomerase IV was calculated to be -128.930. Chrysin-FeNPs interacting with the active site of the enzyme topoisomerase IV, three conventional hydrogen bonds (ASN186, ARG37, SER184), one carbon-hydrogen bond (SER182), one Pi cation (ARG79), one pi-anion (ASP35), one amino-pi-donor hydrogen bond (LYS36), five alkyls (LYS36, SLS181, LEU39, PRO82) and ten pi-alkyl (LYS36, VAL189, ARG37, PRO82, ALA181) interactions were observed (Figure 7). The MolDock score of the interactions of chrysin-FeNPs with the enzyme topoisomerase IV was calculated to be-142.414 (Table 3). The result of molecular docking showed that the molecule-particle complex has a higher ability to inhibit the enzyme. Therefore, it can be said that these complexes can be used in industrial fields.

## 4. Conclusion

In the case of cosmetic products and foodstuffs containing water, there is a risk that the product will spoil due to contamination during production, storage and transportation. The use of nanotechnology to effectively preserve food and cosmetics will increase the activity of antimicrobial agents and provide safer protection to the final product when integrated into packaging or film structures. In this study, the characteristic properties and biological activities of methanol extracts and NPs from green synthesis of *P. cognatum*, *M. pulegium* and *T. reticulatus* plants were investigated. In addition, the inhibitory properties of chlorogenic acid, chrysin and NPs complexes found as major components in the HPLC analysis of the plants against the enzyme topoisomerase IV were theoretically calculated by molecular docking. HPLC analysis revealed that the major component of *M. pulegium* and *T. reticulatus* was chrysin, while the major component of *P. cognatum* was chlorogenic acid. Antibacterial results showed that the extracts had no activity, while AgNPs and FeNPs had higher activity than CuNPs. Molecular docking results showed that chlorogenic acid-CuNPs (-159.261) and chrysin-AgNPs (-155.737) complexes had higher activity. It was also observed that the chlorogenic acid-CuNPs complex had a high score. It can be concluded that plant extracts with NPs have higher activity and therefore studies can be developed for their use in the food and cosmetics industry.

## Acknowledgements

This research did not receive any funding. We would like to thank Prof. Dr. Ahmet Zafer TEL for her contributions to the identification of plant species.

## References

Abdelsattar, A. S., Dawoud, A., & Helal, M. A. (2021). Interaction of nanoparticles with biological macromolecules: a review of molecular docking studies. *Nanotoxicology*, *15*(1), 66-95. https://doi.org/10.1080/17435390.2020.1842537

Acet, T., & Özcan, K. (2018). Investigation of some biological activities of horsetail (equisetum arvense) plant used for medicinal purposes in Gümüşhane province. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, *5*(13), 1810-1814.

Amaliyah, S., Pangesti, D. P., Masruri, M., Sabarudin, A., & Sumitro, S. B. (2020). Green synthesis and characterization of copper nanoparticles using Piper retrofractum Vahl extract as bioreductor and capping agent. *Heliyon*, *6*(8). https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04636

Ardakani, L. S., Alimardani, V., Tamaddon, A. M., Amani, A. M., & Taghizadeh, S. (2021). Green synthesis of iron-based nanoparticles using Chlorophytum comosum leaf extract: methyl orange dye degradation and antimicrobial properties. *Heliyon*, *7*(2). https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06159

Arokiyaraj, S., Vincent, S., Saravanan, M., Lee, Y., Oh, Y. K., & Kim, K. H. (2017). Green synthesis of silver nanoparticles using Rheum palmatum root extract and their antibacterial activity against Staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa. *Artif Cells Nanomed Biotechnol*, *45*(2), 372-379. https://doi.org/10.3109/21691401.2016.1160403

Başar, Y., Gül, F., Nas, M. S., Alma, M. H., & Çalımlı, M. H. (2024b). Investigation of value-added compounds derived from oak wood using hydrothermal processing techniques and comprehensive analytical approaches (HPLC, GC-MS, FT-IR, and NMR). *International Journal of Chemistry and Technology*, *8*(1), 51-59. https://doi.org/10.32571/ijct.1365592

Başar, Y., Hosaflıoğlu, İ., & Erenler, R. (2024c). 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., Yiğit, A., Karacalı Tunç, A., & Sarıtaş, B. M. (2024a). Lavandula Stoechas extract; synthesis of silver nanoparticles (nature-friendly green synthesis method), characterization, antimicrobial activity and ın silico molecular docking study. *Current Perspectives on Medicinal and Aromatic Plants*, *7*(1), 24-33. https://doi.org/10.38093/cupmap.1461976

Chandraker, S. K., Lal, M., & Shukla, R. (2019). DNA-binding, antioxidant, H 2 O 2 sensing and photocatalytic properties of biogenic silver nanoparticles using Ageratum conyzoides L. leaf extract. *Rsc Advances*, *9*(40), 23408-23417.

Çoban, F., Tosun, M., Özer, H., Güneş, A., Öztürk, E., Atsan, E., & Polat, T. (2021). Antioxidant activity and mineral nutrient composition of Polygonum cognatum-a potential wild edible plant.

Çöteli, E., & Karataş, F. (2015). Yemlik (tragopogon reticulatus) bitkisinin yapraklarındaki glutatyon ve vitaminler ile toplam antioksidan kapasitenin araştırılması. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, *5*(2), 78-86.

Dinesh, B., Monisha, N., Shalini, H., Prathap, G., Poyya, J., Shantaram, M., Hampapura, J. S., Karigar, C. S., & Joshi, C. G. (2022). Antibacterial activity of silver nanoparticles synthesized using endophytic fungus—Penicillium cinnamopurpureum. *Spectroscopy Letters*, *55*(1), 20-34. https://doi.org/10.1080/00387010.2021.2010764

Duncan, T. V. (2011). Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of colloid and interface science*, *363*(1), 1-24. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.017

Erenler, R., Yıldız, İ., Geçer, E. N., Kocaman, A. Y., Alma, M. H., Demirtas, İ., Başar, Y., Hosaflıoğlu, İ., & Behçet, L. (2024). Phytochemical analyses of Ebenus haussknechtii flowers: Quantification of phenolics, antioxidants effect, and molecular docking studies. *Bütünleyici ve Anadolu Tıbbı Dergisi*, *5*(2), 1-9. https://doi.org/10.53445/batd.1479874

Eruygur, N., Ucar, E., Ataş, M., Ergul, M., Ergul, M., & Sozmen, F. (2020). Determination of biological activity of Tragopogon porrifolius and Polygonum cognatum consumed intensively by people in Sivas. *Toxicology reports*, *7*, 59-66. https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2019.12.002

Espinoza-Gómez, H., Flores-López, L. Z., Espinoza, K. A., & Alonso-Nuñez, G. (2020). Microstrain analyses of Fe3O4NPs greenly synthesized using Gardenia jasminoides flower extract, during the photocatalytic removal of a commercial dye. *Applied Nanoscience*, *10*(1), 127-140. https://doi.org/10.1007/s13204-019-01070-w

Eze, F. N., Jayeoye, T. J., & Eze, R. C. (2023). Construction, characterization and application of locust bean gum/Phyllanthus reticulatus anthocyanin - based plasmonic silver nanocomposite for sensitive detection of ferrous ions. *Environ Res*, *228*, 115864. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115864

Gavande, N. S., VanderVere-Carozza, P. S., Hinshaw, H. D., Jalal, S. I., Sears, C. R., Pawelczak, K. S., & Turchi, J. J. (2016). DNA repair targeted therapy: The past or future of cancer treatment? *Pharmacology & therapeutics*, *160*, 65-83. https://doi.org/10.1016/j.pharmthera.2016.02.003

Hadi, M. Y., Hameed, I. H., & Ibraheam, I. A. (2017). Mentha pulegium: medicinal uses, anti-hepatic, antibacterial, antioxidant effect and analysis of bioactive natural compounds: a review. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, *10*(10), 3580-3584.

Jara, Y. S., Mekiso, T. T., & Washe, A. P. (2024). Highly efficient catalytic degradation of organic dyes using iron nanoparticles synthesized with Vernonia Amygdalina leaf extract. *Scientific reports*, *14*(1), 6997. https://doi.org/10.1038/s41598-024-57554-5

Johnson, A., & Uwa, P. (2019). Eco-friendly synthesis of iron nanoparticles using Uvaria chamae: Characterization and biological activity. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, *49*(12), 431-442. https://doi.org/10.1080/24701556.2019.1661448

Jyoti, K., Baunthiyal, M., & Singh, A. (2016). Characterization of silver nanoparticles synthesized using Urtica dioica Linn. leaves and their synergistic effects with antibiotics. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, *9*(3), 217-227. https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.10.002

Katata-Seru, L., Moremedi, T., Aremu, O. S., & Bahadur, I. (2018). Green synthesis of iron nanoparticles using Moringa oleifera extracts and their applications: Removal of nitrate from water and antibacterial activity against Escherichia coli. *Journal of Molecular Liquids*, *256*, 296-304. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.093

Kato, M. (2008). Chondrotoxicity of quinolone antimicrobial agents. *Journal of Toxicologic Pathology*, *21*(3), 123-131.

Kebede, O. G., Pasaoglulari Aydinlik, N., Oba, O. A., & Ertekin, E. (2024). Green synthesis and characterization of limonium sinuatum silver nanoparticles (AgNPs) for antioxidant and antimicrobial applications. *Analytical Letters*, *57*(16), 2773-2785. https://doi.org/10.1080/00032719.2024.2302074

Kuang, Y., Wang, Q., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2013). Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, *410*, 67-73. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.020

Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L., & Debut, A. (2014). Sacha inchi (Plukenetia volubilis L.) oil for one pot synthesis of silver nanocatalyst: an ecofriendly approach. *Industrial Crops and Products*, *58*, 238-243. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.04.021

Kumar, P. V., Shameem, U., Kollu, P., Kalyani, R., & Pammi, S. (2015). Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Aloe vera leaf extract and its antibacterial activity against fish bacterial pathogens. *BioNanoScience*, *5*, 135-139. https://doi.org/ 10.1007/s12668-015-0171-z

Mahiuddin, M., Saha, P., & Ochiai, B. (2020). Green synthesis and catalytic activity of silver nanoparticles based on Piper chaba stem extracts. *Nanomaterials*, *10*(9), 1777. https://doi.org/10.3390/nano10091777

Manikandan, A., & Sathiyabama, M. (2015). Green synthesis of copper-chitosan nanoparticles and study of its antibacterial activity. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, *6*, 1-5. http://dx.doi.org/10.4172/2157-7439.1000251

Miraj, S., & Kiani, S. (2016). Study of pharmacological effect of Mentha pulegium: A review. *Der Pharmacia Lettre*, *8*(9), 242-245.

Niraimathi, K., Sudha, V., Lavanya, R., & Brindha, P. (2013). Biosynthesis of silver nanoparticles using Alternanthera sessilis (Linn.) extract and their antimicrobial, antioxidant activities. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *102*, 288-291. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.08.041

Nkosinathi, D. G., Albertus, B. K., Jabulani, S. S., Siboniso Siphephelo, M., & Pullabhotla, R. V. (2020). Biosynthesis, characterization, and application of iron nanoparticles: In dye removal and as antimicrobial agent. *Water, Air, & Soil Pollution*, *231*, 1-10. https://doi.org/10.1007/s11270-020-04498-x

Okafor, F., Janen, A., Kukhtareva, T., Edwards, V., & Curley, M. (2013). Green synthesis of silver nanoparticles, their characterization, application and antibacterial activity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *10*(10), 5221-5238. https://doi.org/10.3390/ijerph10105221

Öztürk, B. Y., Gürsu, B. Y., & Dağ, İ. (2020). Antibiofilm and antimicrobial activities of green synthesized silver nanoparticles using marine red algae Gelidium corneum. *Process Biochemistry*, *89*, 208–219. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.10.027

Phan, H. T., & Haes, A. J. (2019). What does nanoparticle stability mean? *The Journal of Physical Chemistry C*, *123*(27), 16495-16507. http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00913

Pinzi, L., & Rastelli, G. (2019). Molecular docking: shifting paradigms in drug discovery. *International Journal of Molecular Sciences*, *20*(18), 4331. https://doi.org/10.3390/ijms20184331

Prakash, P., Gnanaprakasam, P., Emmanuel, R., Arokiyaraj, S., & Saravanan, M. (2013). Green synthesis of silver nanoparticles from leaf extract of Mimusops elengi, Linn. for enhanced antibacterial activity against multi drug resistant clinical isolates. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *108*, 255-259. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.03.017

Prema, P. (2011). *Chemical mediated synthesis of silver nanoparticles and its potential antibacterial application.* InTech. doi: 10.5772/22114

Purniawan, A., Lusida, M. I., Pujiyanto, R. W., Nastri, A. M., Permanasari, A. A., Harsono, A. A. H., Oktavia, N. H., Wicaksono, S. T., Dewantari, J. R., & Prasetya, R. R. (2022). Synthesis and assessment of copper-based nanoparticles as a surface coating agent for antiviral properties against SARS-CoV-2. *Scientific reports*, *12*(1), 4835. https://doi.org/10.1038/s41598-022-08766-0

Rajesh, K., Ajitha, B., Reddy, Y. A. K., Suneetha, Y., Reddy, P. S., & Ahn, C. W. (2018). A facile bio-synthesis of copper nanoparticles using Cuminum cyminum seed extract: antimicrobial studies. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, *9*(3), 035005.

Rathore, A., & Devra, V. (2022). Experimental investigation on green synthesis of FeNPs using Azadirachta indica leaves. *Journal of Scientific Research*, *14*(1), 375-386. https://doi.org/10.3329/jsr.v14i1.54344

Roy, A., Bulut, O., Some, S., Mandal, A. K., & Yilmaz, M. D. (2019). Green synthesis of silver nanoparticles: biomolecule-nanoparticle organizations targeting antimicrobial activity. *RSC Adv*, *9*(5), 2673-2702. https://doi.org/10.1039/c8ra08982e

Saravanan, M., & Nanda, A. (2010). Extracellular synthesis of silver bionanoparticles from Aspergillus clavatus and its antimicrobial activity against MRSA and MRSE. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *77*(2), 214-218. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.01.026

Serpi, M., Ozdemir, Z., & Salman, Y. (2012). Bazı bitki ekstrelerinin Propionibacterium acnes üzerine antibakteriyel etkilerinin araştırılması. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, *15*(1), 7-12.

Skvarča, A. (2019). *Vrednotenje selektivnosti zaviralcev bakterijskih topoizomeraz* (Doctoral dissertation, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za farmacijo).

Vakilzadeh, M. M., Heidari, A., Mehri, A., Shirazinia, M., Sheybani, F., Aryan, E., Naderi, H., Najaf Najafi, M., & Varzandeh, M. (2020). Antimicrobial resistance among community-acquired uropathogens in Mashhad, Iran. *Journal of Environmental and Public Health*, *2020*(1), 3439497. https://doi.org/10.1155/2020/3439497

Wang, W., Liu, L., & Han, Z. (2024). Effect of copper nanoparticles green-synthesized using Ocimum basilicum against Pseudomonas aeruginosa in mice lung infection model. *Open Chemistry*, *22*(1), 20240062.

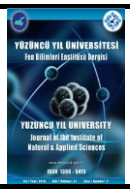
Wolfgang, L. (2007). Bottom-up methods for making nanotechnology products. Access date: 15.08.2025. https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1079

Xia, X., Lan, S., Li, X., Xie, Y., Liang, Y., Yan, P., Chen, Z., & Xing, Y. (2018). Characterization and coagulation-flocculation performance of a composite flocculant in high-turbidity drinking water treatment. *Chemosphere*, *206*, 701-708. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.159

Yenigun, S., Basar, Y., Ipek, Y., Gok, M., Behcet, L., Ozen, T., & Demirtas, I. (2024). A potential DNA protector, enzyme inhibitor and in silico studies of daucosterol isolated from six Nepeta species. *Process Biochemistry*, *143*, 234-247. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2024.04.039

Yildiz, İ., Başar, Y., Erenler, R., Alma, M. H., & Calimli, M. H. (2024). A phytochemical content analysis, and antioxidant activity evaluation using a novel method on Melilotus officinalis flower. *South African Journal of Botany*, *174*, 686-693. https://doi.org/10.1016/j.sajb.2024.09.060

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed



Research Article

# On the Stochastic Analysis of Consecutive-k-out-of-n:F Repairable System Using Higher Priority Repair Rule

**Sevcan DEMIR ATALAY, Agah KOZAN*, Gozde KUS**

Ege University, Science Faculty, Department of Statistics, 35040, Izmir, Türkiye
*Corresponding author e-mail: agah.kozan@ege.edu.tr

**Abstract:** In this paper, we study a repairable $consecutive-k-out-of-n:F$ system under the assumption that the failure and repair times of the components follow a geometric distribution. The reliability and availability characteristics of the system are obtained by evaluating transition state probabilities instead of steady state probabilities. Furthermore, the priority repair rule is applied to repair the components. A simulation study was carried out to compare the theoretical results. In order to make inferences about the system, various numerical results are obtained and these results are presented in tables and figures.

**Keywords:** Availability, Consecutive-k-out-of-n:F repairable system, Geometric distribution, Monte Carlo simulation, Priority repair rule

## Öncelikli Onarım Kuralı Kullanarak Tamir Edilebilir Ardıl n-den-k-çıkışlı:F Sisteminin Stokastik Analizi Üzerine Bir Çalışma

**Öz:** Bu makalede, bileşenlerin arıza ve onarım sürelerinin geometrik dağılıma uyduğu varsayımı altında tamir edilebilir ardıl n-den-k-çıkışlı:F sistemi incelenmiştir. Sisteminin güvenilirlik ve kullanılabilirlik özellikleri, kararlı durum olasılıkları yerine geçiş durum olasılıkları değerlendirilerek elde edilmiştir. Ayrıca, bileşenlerin onarımında öncelikli onarım kuralı uygulanmıştır. Teorik sonuçların elde edilmesi ve teorik olarak elde edilen sonuçların karşılaştırılması aşamasında bir simülasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Sisteme dair çıkarımlarda bulunmak amacı ile çeşitli sayısal sonuçlar elde edilmiş ve bu sonuçlar tablo ve şekillerle sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Geometrik dağılım, Kullanılabilirlik, Monte Carlo simülasyonu, Öncelikli onarım kuralı, Tamir edilebilir Ardıl n-en-k-çıkışlı:F sistem

## 1. Introduction

Repairable systems are systems that, after failure, can be restored to operational status through repair. These systems are widespread in numerous industries, such as transportation, manufacturing, aerospace, and telecommunications, where it is critical to maintain system functionality while minimizing downtime and associated costs. The study of these systems primarily focuses on analyzing failure and repair times, modeling maintenance strategies, and improving system reliability.

Mathematical modeling plays a fundamental role in the analysis of repairable systems, allowing researchers and engineers to evaluate system performance, predict failures, and optimize maintenance strategies. The primary focus is on modeling failure and repair processes using probabilistic and statistical techniques to estimate system reliability (R(t)), availability (A(t)), and mean time to failure (MTTF). Different probability distributions are used to model failure and repair times, depending on the

Received: 29.11.2024
Accepted: 18.04.2025

**How to cite:** Demir Atalay, S., Kozan, A., & Kuş, G. (2025). On the stochastic analysis of consecutive-k-out-of-n:F repairable system using higher priority repair rule. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 555-571. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1592928

nature of the system and its operational environment. Exponential, Weibull, Lognormal, and Geometric distributions are commonly applied to failure and repair processes (Barlow & Proschan, 1975; Elsayed, 2012). Stochastic models, such as Markov Chains, Semi-Markov Processes, and Renewal Processes, provide a robust framework for analyzing repairable systems. The renewal process models systems where failures and repairs follow independent distributions, while Markovian models describe systems where transitions between operational and failed states depend on the current state, rather than the entire history.

In their studies, Maiti and Murmu (2015) highlight that while many lifetime models are typically defined in terms of continuous variables, it is not always feasible to define the lifetime of a device continuously. They emphasize that in certain situations, lifetime data is best represented on a discrete scale. For example, the literature provides several cases where lifetime is recorded in discrete units, such as the number of successful cycles or operations before failure. One instance mentioned is the xerox machine bulb, which lights up with every copy made, or the spring that breaks after completing a certain number of to-and-fro movements. These situations illustrate the need for discrete lifetime models, especially in practical applications where continuous measurement is either impossible or inconvenient. Additionally, Yaqub and Khan (1981) considered the geometric distribution as a failure law in life testing, and developed various parametric and non-parametric estimation procedures for reliability. Bhattacharya and Kumar (1985) also explored both parametric and Bayesian approaches for estimating the mean life cycle and reliability for both complete and censored samples, showcasing the relevance of discrete models in real-world reliability analysis.

In repairable systems, the concept of reneging refers to the situation where a failed unit, waiting in the queue for repair, decides to abandon the queue before it is repaired. This abandonment is typically modeled using geometric distributions. In particular, each failed unit has a certain probability of leaving the queue ($d$) or staying in line ($q = 1 - d$), and the number of units that remain in the queue follows a geometric distribution (Barlow & Proschan, 1965). The decision to abandon the queue is governed by the system's policy, rather than the individual unit itself. Specifically, the system applies a threshold-based recovery policy: if the failed unit exceeds a certain waiting time, it may abandon the queue based on a probabilistic threshold, as defined by the system's operating rules. The time until a unit abandons the queue is typically modeled using exponential distributions, and this behavior is crucial for analyzing the system's reliability and performance (Ascher & Feingold, 1984). Geometric distributions, therefore, play a significant role in modeling the queueing behavior of repairable systems, where failed units may "reneg" (leave) before receiving repairs, thus affecting the overall reliability of the system (Singh & Dhankar, 2014).

In the work of Barbu & Limnios (2008) stated that there are real situations when systems (those systems which are working on demand. those working on cycles or those monitored only at certain discrete times (let's say once a month) have naturally discrete lifetimes. In such situations. the lifetimes are expressed in terms of the number of working periods. the number of working cycles or the number of months before failure. Eryilmaz (2016) obtained exact expression for the distribution of the time to failure of discrete time cold standby repairable system assuming geometric working and repair times of components.

A $consecutive-k-out-of-n:F$ system consists of an ordered sequence of $n$ components such that the system fails if and only if at least $k$ consecutive components fail. Previous works about the $consecutive-k-out-of-n:F$ system were done by Kontoleon (1980) and Chiang & Niu (1981). A telecommunications system with n relay stations and oil pipeline system with n pump stations were given in Chiang & Niu (1981) as two examples of $consecutive-k-out-of-n:F$ system. Chao et al. (1995) and Eryilmaz (2010) presented a detailed chronological survey study about the reliability of $consecutive-k-out-of-n:F$ & related systems. Eryilmaz (2010) considered both the classification of consecutive-k-out-of-n system from various points of views and reliability evaluation of repairable and non–repairable $consecutive-k-out-of-n$ systems.

Until today, many research studies have been carried out about $consecutive-k-out-of-n$ systems. However, most of these studies have been considered non-repairable systems. The simplest repairable system is two – unit standby system, i.e. 1-out-of-2:G cold standby repairable system. Some references can be found in the study of Eryilmaz (2016). Studies on repairable systems that are more suitable for real life has only recently begun but most of them have used Markov models assuming exponential distribution for the failure and repair time of the components (Zhang & Wang, 1996; Zhang

et al., 2000; Cheng & Zhang, 2001; Yam et al., 2003; Lam & Ng, 2001; Wu and Guan, 2005; Guan & Wu, 2006). Eryilmaz (2014) computed some reliability indices (availability, rate of occurrence of failure, mean time to the first failure) of repairable systems using signature based analysis. He has attributed the limitation of his work to the working and repair times of components assumed exponentially distributed.

Li et al. (2021) examine the reliability of repairable circular $consecutive-k-out-of-n:F$ systems featuring a retrial mechanism, where failed components enter a queue awaiting repair. Assuming exponential distributions for working and retrial times, and a general distribution for repair times, they employ supplementary variable and Laplace transform methods to derive system reliability and availability indices. Numerical examples demonstrate the impact of various parameters on system performance, offering insights into optimizing maintenance strategies in resource-constrained environments.

Gökdere and Tony Ng (2021) present a novel method for analyzing the time-dependent reliability of repairable $consecutive-k-out-of-n:F$ systems. Their approach leverages the eigenvalues of the system's transition rate matrix to compute reliability metrics efficiently. This methodology offers a streamlined alternative to traditional techniques, enhancing the analysis of such systems over time.

Zhang et al. (2024) analyze the reliability of two-dimensional linear $consecutive-(r,s)-out-of-(m,n):F$ repairable systems. They propose search algorithms to determine system states and employ an auxiliary variable method to evaluate reliability under general repair time distributions. The study examines system parameters' effects on key reliability indices using a wireless sensor network example.

In their study, Gao et al. (2025) propose a novel repair policy for circular $consecutive-k-out-of-n:F$ (Cir/Con/$k$/$n$:F) systems, distinguishing between emergency and ordinary repairs based on the impact of component failures on system functionality. They analyze the system's reliability and queuing metrics using numerical inversion techniques and algorithms, providing insights into balancing repair costs and benefits.

Liu et. al. (2019) model repairable systems where fault data are sufficient, but repair data are insufficient. Instead of treating the system as purely stochastic or uncertain, it is modeled as an uncertain random repairable system, where component lifetimes are random variables, and repair times are uncertain variables. Using chance theory, key reliability indices—such as availability, steady-state failure frequency, mean up time, and mean down time—are redefined. Mathematical models are developed for series, parallel, series-parallel, and parallel-series repairable systems and formulas for their reliability indices are derived.

In their paper, Eryilmaz and Finkelstein (2021) analyze a repairable two-unit cold standby system where the primary unit exhibits superior performance compared to the secondary unit. They derive a new Laplace transform representation for the system's lifetime, accommodating arbitrary operation and repair time distributions. For specific cases, they demonstrate that the system's Laplace transform is rational, facilitating the application of matrix-exponential distributions to obtain relevant reliability indices. Additionally, they explore the discrete version of the model using matrix-geometric distributions, which serve as discrete analogs to matrix-exponential distributions.

Regarding recent studies, one of them is a study by Caballé and Castro (2018), which assesses maintenance costs and analyzes availability measures for a system with a finite life cycle, subject to competing failures. It develops models to evaluate system performance and reliability by considering failure modes and repair strategies. In another paper, Mirzaei et al. (2023) present an annual availability assessment of a gas turbine power plant using Monte Carlo simulation. The study incorporates fuzzy logic and an adaptive neuro-fuzzy system to predict repair times and enhance reliability analysis. Mehdi et al. (2024) evaluate the reliability, availability, and maintainability (RAM) of a mechatronic system using timed colored Petri nets (TCPN). They propose a method that combines TCPN with Monte Carlo simulation to effectively model and assess system performance and maintenance strategies. In another paper, Oszczypała et al. (2024) analyze the reliability and redundancy optimization of k-out-of-n systems, where k is a random variable, using Continuous-Time Markov Chains (CTMCs) and Monte Carlo simulation. The study develops a computational approach to evaluate system performance and optimize redundancy allocation while considering probabilistic variations in system requirements.

In the work of Kumar & Gopalan (1997) they are stated that all the previous studies (studies in which the working and failure times of the components are assumed as exponential distribution) assume that the system is working in a steady – state. However, the system will be in a transient state during most of its operating lifetime. Similar to that study, we will try to analyze our system by considering that there will be transient states during its life time. This will be a distinction of the study. In the present study, $consecutive-k-out-of-n:F$ repairable system is taken into consideration and failure and repair times of the components are assumed geometric distribution which is one of the discrete distribution. The reliability and availability of the $consecutive-k-out-of-n:F$ repairable system are analyzed under the assumptions given in Section 2. The system description, assumptions and some definitions related to the system are provided in Section 2. As an example of $consecutive-k-out-of-n:F$ repairable system, the stochastic analysis of the consecutive 2-out-of- 5:F repairable system (including the state–transition diagram, one–step transition probabilities, and recursive equations used to obtain the system's reliability and availability values) is presented in Section 2.1. To theoretically determine two key characteristics of the system (reliability and availability) a program code has been written. Additionally, a simulation study has been conducted to compare the theoretical results. Details of program code and simulation study are provided in Section 2.2. To draw conclusions about the system, some numerical results and figures have been obtained and presented in Section 3. Finally, Section 4 constitutes the conclusion of the study.

## 2. Material and Methods

In this study, $consecutive-k-out-of-n:F$ repairable system which has the following assumptions are considered:

**I.** The system is a $consecutive-k-out-of-n:F$ repairable system with identical components. Each component has only two states: working or failed. If and only if at least $k$ consecutive components in the system fail, the system fails.

**II.** The failure and repair times of the components have geometric distribution.

**III.** Let the continuous time period $(0,\infty)$ is divided as 0, 1, 2,…, n,… of equal distance on real line and the probability of failure of a unit during time (i, i+1); $i = 0,1,2,\ldots$ is p, then the probability that the unit will fail during (t, t+1) i.e. after passing successfully t intervals of time, is given by $p(1-p)^t$; $t = 0,1,2,\ldots$ . This is the p.m.f of geometric distribution. Similarly, if r denotes the probability that a failed unit is repaired during (i, i+1); $i = 0,1,2,\ldots$ then the probability that the unit will be repaired during (t, t+1) is given by $r(1-r)^t$; $t = 0,1,2,\ldots$ That is the failure and repair times of the components follow geometric distributions (Gupta & Bhardwaj, 2019).

**IV.** At time $t = 0$, all components are new and working.

**V.** There is a single repairman in the system. Therefore, no more than one component can be repaired at the same period.

**VI.** Each component after being repaired is "as good as new".

**VII.** When the system is in the failed state, the non-failed components will not fail any longer.

**VIII.** More than one failure may occur at the same time period.

**IX.** The following priority repair rule is employed. The components are classified as "key component", "higher priority components" and "ordinary components". If the system is in a failed state and the repairman is idle, the key component is repaired. The key component is the component that provides the system to come in working state. The key component is therefore given a repair priority. If there are more than one key component in the failed states, one of them will be chosen at randomly.

The higher priority component is repaired if the system is working and the repairman is idle. A higher priority component is the component that will provide the system to remain with higher probability in working state. If there is no higher priority component in working states, one of the failed components will be repaired randomly.

If the repairman is busy, the repairman will not start to a new repair regardless of the condition of the system or the type of components that are failed.

According to the number of failed components in the system, the state of the system by time $t$ can be defined by the following way:

$$N(t)=\begin{cases} 0, & \text{if at time } t, all\ components\ work. \text{ the system works.} \\ -1, & \text{if at time } t, one\ component\ fails. \text{ the system works.} \\ \vdots & \\ -k, & \text{if at time } t, k\ components\ fail. the\ system\ works. \\ \vdots & \\ -d, & if\ at\ time\ t, d\ components\ fail. the\ system\ works. \\ k, & \text{if at time } t, k\ components\ fail. \text{ the system fails.} \\ \vdots & \\ n, & \text{if at time } t, all\ components\ fail. \text{ the system fails.} \end{cases}$$

where $d=n-\left[\frac{n}{k}\right]$ and $[x]$ is the largest integer less than or equal to $x$. According to the model assumptions $\{N(t), t\geq 0\}$ is a discrete time semi–Markov chain with state space $\Omega=\{0,-1,-2,\dots,-k,\dots,-d,k,\dots,n\}$. The set of working states is $W=\{0,-1,-2,\dots,-k,\dots,-d\}$. while the set of failed state is $F=\{k,k+1,\dots,n\}$.

We aim to obtain the reliability and availability of a $consecutive-k-out-of-n:F$ repairable system when failure and repair times of the components have geometric distribution. In this case, the transitions between system states are evaluated with semi–Markov processes. In the work of Lisnianski et al. (2010) it is stated that the main advantage of semi – Markov model is that it allows non – exponential distributions for transitions between states and generalizes several kinds of stochastic processes. Some references about semi – Markov processes are given in that study.

The most general definition of the semi – Markov process is based on kernel matrix $\boldsymbol{Q}(t)$. Each element of this matrix $(Q_{ij}(t))$ determines the probability that a one – step transition from state $i$ to state $j$ occurs during the time interval $[0,T]$. Using a kernel matrix, one – step transition probabilities for embedded Markov chain can be obtained as $\pi_{ij}=\lim_{t\to\infty} Q_{ij}(t)$ and the CDF of the conditional sojourn time $(F_{ij}^{*}(t))$ in state $i$ can be obtained as $F_{ij}^{*}(t)=\frac{1}{\pi_{ij}}Q_{ij}(t)$. Based on the kernel matrix. the CDF of unconditional sojourn time $T_i$ $(F_i(t))$ in any state $i$ can be defined as:

$$F_i(t)=\sum_{j=1}^{K} Q_{ij}(t)=\sum_{j=1}^{K}\pi_{ij}\,F_{ij}^{*}(t).$$

One – step transition probabilities for the kernel matrix can be obtained by using the definition of $Q_{ij}(t)$ and considering the following points (according to the assumptions of this study): There are two types of transitions from any state $i$ to state $j$: (1) transition with repair and (2) transition without repair. These transition types should be considered separately since the probability calculations of them will be different. First of all, within the framework of the assumptions considered in this study, the total number of transitions with repair and without repair are determined by examining the transitions with and without repair from all cases in state $i$ to state $j$. Transitions are carried out according to the repair rules given in assumption VIII. After determining the total numbers of transitions with repair and without repair (from state $i$ to state $j$), these numbers are multiplied by the respective probabilities and divided by the number of cases in state $i$. As a result. $Q_{ij}(t)$ is obtained for all $i$ and $j$ values and can be expressed in a general way with the following piecewise function:

$$Q_{0j}(t)=\sum_{u=0}^{t-1} n_{0j}(pq^{u})^{j}(q^{u+1})^{n-j}=n_{0j}p^{j}q^{n-j}\frac{1-(q^{n})^{t+1}}{1-q^{n}}.\quad j=-1,-2,\dots,-d,k,\dots,n$$

$$Q_{-ij}(t)=\begin{cases} \frac{r_{-ij}}{M_{-i}}q^{n-i}r\frac{1-(q^{n-i}s)^{t+1}}{1-q^{n-i}s}, & j=-(i-1) \\ \frac{r_{-i-i}}{M_{-i}}pq^{n-i-1}r\frac{1-(q^{n-i}s)^{t+1}}{1-q^{n-i}s}, & j=-i \\ \frac{r_{-ij}}{M_{-i}}p^{j-i+1}q^{n-j-1}r\frac{1-(q^{n-i}s)^{t+1}}{1-q^{n-i}s}+\frac{n_{-ij}}{M_{-i}}p^{j-i}q^{n-j}s\frac{1-(q^{n-i}s)^{t+1}}{1-q^{n-i}s}, & j=-(i+1),\dots,-d,k,\dots,n-1 \\ \frac{n_{-ij}}{M_{-i}}p^{n-i}s\frac{1-(q^{n-i}s)^{t+1}}{1-q^{n-i}s}, & j=n \end{cases}$$

$$Q_{ij}(t) = \frac{r_{ij}}{M_i}(1 - s^{t+1}), \qquad j = -(i-1), (i-1)$$

Here, $M_i$, $r_{ij}$, and $n_{ij}$ denotes the number of cases in state $i$, the number of transitions with repair from state $i$ to state $j$, and the number of transitions without repair from state $i$ to state $j$, respectively. Since it is difficult to determine $r_{ij}$, and $n_{ij}$ values for large values of $n$ (number of components in the system) and $k$ (number of consecutive components for the failure of the system), a MATLAB code is written to obtain these values. The details of the MATLAB code is given in section 4.

Let $\theta_{ij}(t)$ be the probability that the process that starts in initial state $i$ at instant $t = 0$ will be in state $j$ at instant $t$. It was shown that probabilities $\theta_{ij}(t)$, $i, j \in \{1, \cdots, K\}$. can be found from the solution of the following system of integral equations:

$$\theta_{ij}(t) = \delta_{ij}[1 - F_i(t)] + \sum_{k=1}^{K} \int_0^t q_{ik}(\tau)\theta_{kj}(t-\tau)d\tau \qquad (1)$$

where

$$q_{ik}(\tau) = \frac{dQ_{ik}(\tau)}{d\tau}, \; F_i(t) = \sum_{j=1}^{K} Q_{ij}(t), \; \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & if \; i = j. \\ 0, & if \; i \neq j. \end{cases}$$

By solving this system. one can find the all the probabilities $\theta_{ij}(t)$, $i, j \in \{1, \cdots, K\}$. for a semi – Markov process with a given kernel matrix $\left[Q_{ij}(t)\right]$ and given initial state. Based on the probabilities $\theta_{ij}(t)$, $i, j \in \{1, \cdots, K\}$, important reliability indices can easily be found. For example instantaneous availability (the probability that a system starting at instant $t = 0$ from state $K$ will be at instant $t \geq 0$ in any state $\{K, \cdots, m\}$) is defined as $A(t) = \sum_{i=m}^{K} \theta_{Ki}(t)$. Besides, the reliability function can be obtained from $R(t) = \theta_{K0}(t)$ and the system of integral equations is written to find the probability $\theta_{K0}(t)$ (Lisnianski et al, 2010).

The availability of the system $A_i(t)$ is defined as the probability that the system is up at epoch $(t-1)$, when it initially starts from state $S_i$. The reliability of the system $R_i(t)$ denotes the probability that the system does not fail up to epochs $0, 1, 2, \ldots, (t-1)$ when it is initially started from up state $S_i$. According to the definition of reliability the system can make transition to set of operating states. Hence, the system cannot make transition to the nonoperating states as in case of availability analysis. Analogically, we can obtain the availability and reliability of $consecutive - k - out - of - n: F$ repairable system using a system of equations based on the equation (1). To show the usage form of the equation (1) in this study with an example is important in terms of increasing understandability. For this purpose. the results of the consecutive $2 - out - of - 5: F$ repairable system are given in details in section 3.

## 2.1. Example: Consecutive $2 - out - of - 5: F$ repairable system

As an illustration, let's consider consecutive $2 - out - of - 5: F$ repairable system which is the special case of consecutive$-k - out - of - n: F$ repairable system. Failure and repair times of the components have geometric distribution, $\{0, -1, -2, -3, 2, 3, 4, 5\}$ constitutes the set of values that $N(t)$ will take. The set of $\{0, -1, -2, -3\}$ shows the working states and the set of $\{2, 3, 4, 5\}$ indicates the failed states of the system. Considering the values of $N(t)$ and all possible states of consecutive $2 - out - of - 5: F$ repairable system. the state – transition diagram of the system can be shown with Figure 1. In Figure 1, working and failed states are demonstrated with circles and rectangles. respectively.

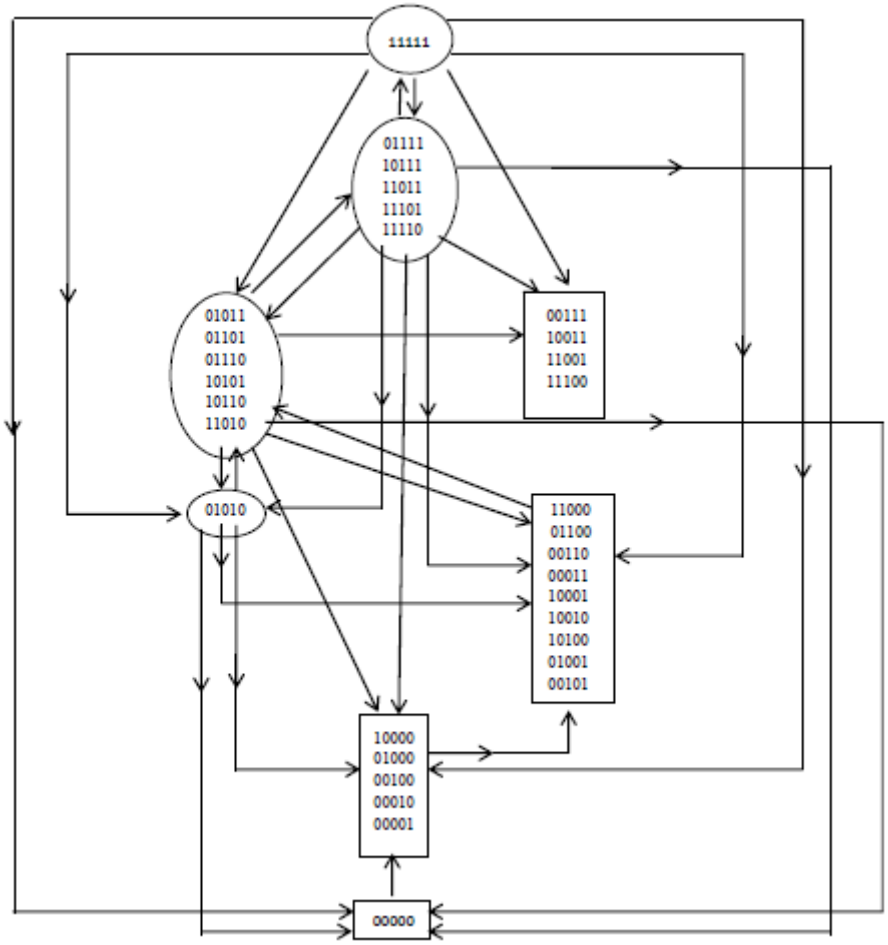



Figure 1. State – transition diagram $2-out-of-5:F$ of consecutive repairable system.

## 2.2. Simulation study

When failure and repair times are selected from distributions other than the exponential distribution or if the components are dependent, the analysis of the system becomes more complex, and obtaining theoretical results becomes more challenging. In such cases, the system's results are obtained through simulation studies. Simulation techniques have been used as a powerful tool for modeling and analyzing system reliability. Assuming a general repair time distribution and using Monte Carlo simulation, Xiao et al. (2007) estimated certain reliability characteristics of the consecutive $k-out-of-n:F$ repairable system under the $(k-1)$ −step Markov dependence. This scenario highlights the need for more effective simulation methods. Considering failure and repair time distributions beyond the exponential distribution, Villén – Altamirano (2010) investigated certain reliability characteristics of the consecutive $k-out-of-n:F$ repairable system using RESTART simulation method. In the study by Srivinasa Rao & Naikan (2014), references related to the repairable standby systems are provided, and the complexity of the methodologies used in these references is discussed. They focused on the developing a system dynamics simulation methodology for the reliability analysis of a standby system with repair.

As seen in the example given in Section 2.1, evaluating possible transition states and transition probabilities can be very difficult, depending on the values of $n$ and $k$. Therefore, to obtain both theoretical and simulated results, a MATLAB program has been developed. Primarily, this code was written to theoretically determine the reliability and availability characteristics of the consecutive$-k-out-of-n:F$ repairable system under the assumptions given in Section 2, considering the logic behind obtaining transition probabilities. With this code, it is possible to compute transition probabilities and, consequently, system-related characteristics for large values of $n$ and $k$, which would be difficult

to calculate manually. Additionally, the code identifies all possible states, key components (if any), and higher-priority components for use in simulation studies.

With this program, the failure and repair times of consecutive$-k-out-of-n:F$ repairable system can be observed and used to evaluate the system's reliability and availability through Monte – Carlo simulation.

The simulation methodology follows these steps:

1. **Generating Failure Times**:
    - For each component, failure times are generated based on a geometric distribution with a given parameter ($p$) for the $n$ component.
    - These generated failure times indicate when each component fails during system operation.
2. **Determining Repairs**:
    - At each time step, the program identifies which failed component should be repaired.
    - This selection is based on system state, key component identification, and priority repair rules determined by the program code written for the theoretical results.
3. **Generating Repair Times**:
    - Repair times are generated from a geometric distribution with a given parameter ($r$) for the selected component.
    - Once a component is repaired, it is restored to an "as-good-as-new" state.
    - A new failure time is then assigned to this component at the end of the repair period.
4. **Iterating the Process**:
    - The procedure is repeated until the desired time $t$ is reached.
    - This ensures a full cycle of failures and repairs is modeled accurately.
5. **Calculating Reliability and Availability**:
    - **Reliability:** Measured as the probability that the system has never failed up to time .
    - **Availability:** Computed as the proportion of simulations in which the system is operational at time $t$.
    - The simulation runs 10,000 iterations to ensure statistically robust results.

The flowchart for the system simulation process is given in Figure 2.

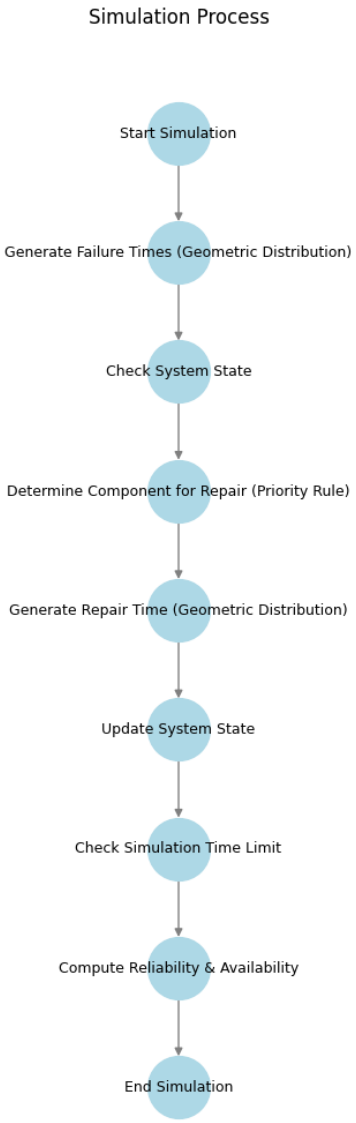



Figure 2. The flowchart for the system simulation process.

## 3. Illustrations

In this section, several numerical results have been obtained for the consecutive$-k-out-of-n:F$ repairable system using the program code. Firstly, consecutive $-2-out-of-5:F$ repairable system, which has the state - transition diagram shown in Figure 1, has been considered. The time-dependent system reliability values for the different values of $q$ and $r$ parameters are provided in Table 1, while the system availability values are given in Table 2. By taking $R_0(0) = R_{-1}(0) = R_{-2}(0) = R_{-3}(0) = 1$ and substituting $q_{i.j}$ values into equations (7) – (10), the reliability of consecutive$-2-out-of-5:F$ repairable system can be obtain theoretically.

The first value in each cell of Table 1 represents the result obtained theoretically (using the equations (7)-(10)), while the value in the parentheses represents the result obtained from the simulation study. According to the values in Table 1, the system reliability decreases over time, as expected. When $r$ is constant, system reliability decreases as the $q$ value decreases. Similarly, when $q$ is constant, system reliability decreases (increases) as the $r$ value decreases (increases). If both $q$ and $r$ are close to 1 at the same time, the reliability value is high; conversely, if both are close to 0, the reliability value is low. For small values of $t$, when $q$ is low (e.g. 0.3), system reliability remains low regardless of whether $r$ is

large or small ($r = 0.2$ or $r = 0.9$). However, when $r$ is small (e.g. 0.2), system reliability is high if $q$ is large (e.g. 0.9) and low if $q$ is small (e.g. 0.1). Similarly, for small values of $t$, when $q$ is large (e.g. 0.9), system reliability remains high regardless of whether $r$ is large or small ($r = 0.2$ or $r = 0.8$). However, when $r$ is large (e.g. 0.8), the system reliability is low if $q$ is small (e.g. 0.1) and high if $q$ is large (e.g. 0.9). Figure 3 (a, b) shows the simulation and theoretical results for reliability trends over time based on different parameter settings given in Table 1.

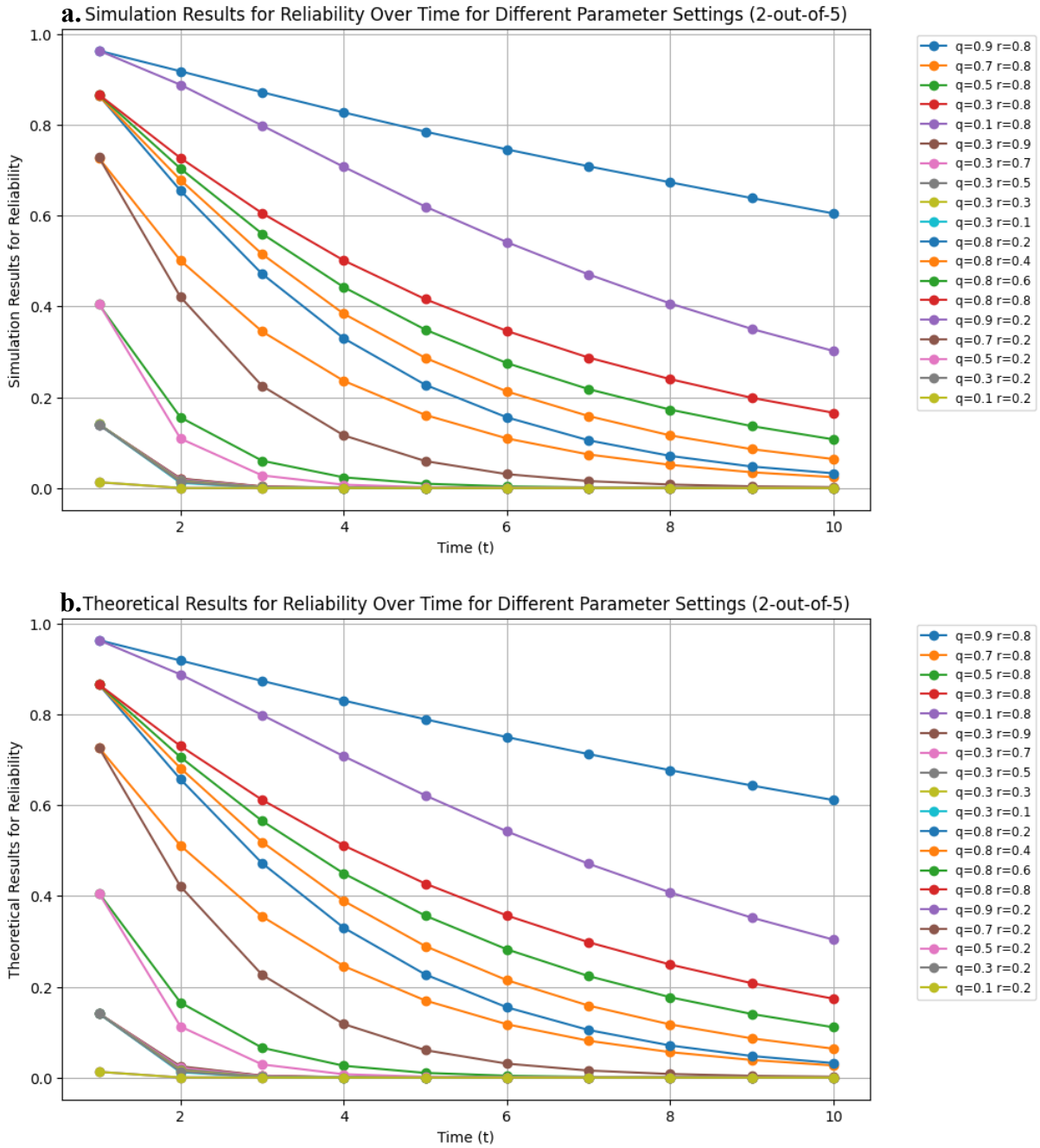



Figure 3. a) The simulation results for reliability of consecutive $-2-out-of-5:F$ repairable systems for different values of $k$, $q$ and $r$ parameters and time $t$.
b) The theoretical results for reliability of consecutive $-2-out-of-5:F$ repairable systems for different values of $k$, $q$ and $r$ parameters and time $t$.

Table 1. The reliability of consecutive$-2-out-of-5:F$ repairable system for different values of $q$ and $r$ parameters and time $t$

| $t$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $q=0.9$ $r=0.8$ | 0.9631 (0.9631) | 0.9182 (0.9178) | 0.8733 (0.8716) | 0.8301 (0.8270) | 0.7888 (0.7847) | 0.7495 (0.7456) | 0.7122 (0.7084) | 0.6767 (0.6732) | 0.6430 (0.6384) | 0.6109 (0.6046) |
| $q=0.7$ $r=0.8$ | 0.7267 (0.7265) | 0.5106 (0.5008) | 0.3546 (0.3446) | 0.2454 (0.2359) | 0.1696 (0.1607) | 0.1172 (0.1091) | 0.0810 (0.0738) | 0.0560 (0.0510) | 0.0387 (0.0346) | 0.0267 (0.0238) |
| $q=0.5$ $r=0.8$ | 0.4063 (0.4045) | 0.1650 (0.1554) | 0.0656 (0.0600) | 0.0259 (0.0234) | 0.0102 (0.0094) | 0.0040 (0.0036) | 0.0016 (0.0014) | 0.0006 (0.0006) | 0.0002 (0.0003) | 0.0001 (0.0001) |
| $q=0.3$ $r=0.8$ | 0.1410 (0.1391) | 0.0231 (0.0201) | 0.0037 (0.0030) | 0.0006 (0.0005) | 0.0001 (0.00003) | 0.00001 (0.00001) | 0.000002 (0) | 0.0000004 (0) | 0.00000006 (0) | 0.000000009 (0) |
| $q=0.1$ $r=0.8$ | 0.0126 (0.0125) | 0.0003 (0.0002) | 0.000007 (0) | 0.00000015 (0) | 0 (0) | 0 (0) | 0 (0) | 0 (0) | 0 (0) | 0 (0) |
| $q=0.3$ $r=0.9$ | 0.1410 (0.1401) | 0.0247 (0.0208) | 0.0043 (0.0035) | 0.0007 (0.0007) | 0.0001 (0.0001) | 0.00002 (0.00002) | 0.000004 (0) | 0.0000006 (0) | 0.0000001 (0) | 0.00000002 (0) |
| $q=0.3$ $r=0.7$ | 0.1410 (0.1399) | 0.0215 (0.0185) | 0.0031 (0.0024) | 0.0005 (0.0004) | 0.00007 (0.00006) | 0.000009 (0.00002) | 0.000001 (0) | 0.0000002 (0) | 0.00000003 (0) | 0.000000004 (0) |
| $q=0.3$ $r=0.5$ | 0.1410 (0.1406) | 0.0182 (0.0172) | 0.0022 (0.0019) | 0.0003 (0.0003) | 0.00003 (0.00005) | 0.000004 (0.00001) | 0.0000004 (0) | 0.00000005 (0) | 0.000000006 (0) | 0.0000000007 (0) |
| $q=0.3$ $r=0.3$ | 0.1410 (0.1409) | 0.0149 (0.0139) | 0.0015 (0.0014) | 0.0001 (0.0001) | 0.00001 (0.00001) | 0.000001 (0.00001) | 0.0000001 (0) | 0.00000001 (0) | 0.000000001 (0) | 0.0000000001 (0) |
| $q=0.3$ $r=0.1$ | 0.1410 (0.1401) | 0.0117 (0.0114) | 0.0010 (0.0008) | 0.00008 (0.00004) | 0.000007 (0.00001) | 0.0000006 (0) | 0.00000005 (0) | 0.000000005 (0) | 0.0000000004 (0) | 0.00000000004 (0) |
| $q=0.8$ $r=0.2$ | 0.8653 (0.8645) | 0.6567 (0.6548) | 0.4719 (0.4714) | 0.3298 (0.3295) | 0.2268 (0.2271) | 0.1545 (0.1554) | 0.1046 (0.1049) | 0.0706 (0.0706) | 0.0474 (0.0472) | 0.0318 (0.0324) |
| $q=0.8$ $r=0.4$ | 0.8653 (0.8635) | 0.6811 (0.6781) | 0.5185 (0.5150) | 0.3887 (0.3836) | 0.2892 (0.2864) | 0.2143 (0.2124) | 0.1584 (0.1584) | 0.1169 (0.1157) | 0.0862 (0.0855) | 0.0635 (0.0637) |
| $q=0.8$ $r=0.6$ | 0.8653 (0.8657) | 0.7055 (0.7034) | 0.5650 (0.5599) | 0.4493 (0.4422) | 0.3563 (0.3486) | 0.2822 (0.2749) | 0.2234 (0.2176) | 0.1768 (0.1725) | 0.1399 (0.1362) | 0.1107 (0.1070) |
| $q=0.8$ $r=0.8$ | 0.8653 (0.8662) | 0.7298 (0.7266) | 0.6113 (0.6051) | 0.5110 (0.5011) | 0.4269 (0.4157) | 0.3566 (0.3457) | 0.2978 (0.2871) | 0.2487 (0.2396) | 0.2077 (0.1985) | 0.1735 (0.1656) |
| $q=0.9$ $r=0.2$ | 0.9631 (0.9633) | 0.8875 (0.8879) | 0.7982 (0.7981) | 0.7074 (0.7071) | 0.6211 (0.6196) | 0.5419 (0.5413) | 0.4706 (0.4703) | 0.4075 (0.4064) | 0.3520 (0.3502) | 0.3036 (0.3017) |
| $q=0.7$ $r=0.2$ | 0.7267 (0.7283) | 0.4207 (0.4205) | 0.2261 (0.2246) | 0.1177 (0.1158) | 0.0603 (0.0592) | 0.0306 (0.0304) | 0.0154 (0.0152) | 0.0078 (0.0076) | 0.0039 (0.0037) | 0.0019 (0.0019) |
| $q=0.5$ $r=0.2$ | 0.4063 (0.4062) | 0.1123 (0.1087) | 0.0288 (0.0277) | 0.0072 (0.0073) | 0.0018 (0.0017) | 0.0004 (0.0004) | 0.0001 (0.0001) | 0.00003 (0.00002) | 0.000007 (0.00001) | 0.000002 (0) |
| $q=0.3$ $r=0.2$ | 0.1410 (0.1401) | 0.0133 (0.0131) | 0.0012 (0.0010) | 0.0001 (0.00009) | 0.00001 (0) | 0.0000009 (0) | 0.00000008 (0) | 0.000000007 (0) | 0 (0) | 0 (0) |
| $q=0.1$ $r=0.2$ | 0.0126 (0.0129) | 0.0001 (0.00006) | 0.000002 (0.00001) | 0.00000002 (0) | 0 (0) | 0 (0) | 0 (0) | 0 (0) | 0 (0) | 0 (0) |

Table 2. The availability of consecutive$-2-out-of-5:F$ repairable system for different values of $q$ and $r$ parameters and time $t$

| t | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $q=0.9$. $r=0.8$ | 0.9631 (0.9638) | 0.9475 (0.9474) | 0.9421 (0.9407) | 0.9400 (0.9374) | 0.9391 (0.9360) | 0.9387 (0.9356) | 0.9385 (0.9347) | 0.9384 (0.9355) | 0.9384 (0.9348) | 0.9383 (0.9361) |
| $q=0.7$. $r=0.8$ | 0.7267 (0.7275) | 0.7137 (0.7153) | 0.7009 (0.6865) | 0.6954 (0.6778) | 0.6925 (0.6767) | 0.6911 (0.6791) | 0.6904 (0.6791) | 0.6900 (0.6798) | 0.6899 (0.6745) | 0.6898 (0.6767) |
| $q=0.5$. $r=0.8$ | 0.4063 (0.4056) | 0.5400 (0.5407) | 0.5063 (0.4937) | 0.5125 (0.4909) | 0.5098 (0.5004) | 0.5099 (0.4933) | 0.5096 (0.5007) | 0.5095 (0.4993) | 0.5095 (0.4983) | 0.5095 (0.4976) |
| $q=0.3$. $r=0.8$ | 0.1410 (0.1413) | 0.4029 (0.4004) | 0.3794 (0.3731) | 0.4058 (0.3905) | 0.3996 (0.3923) | 0.4014 (0.3985) | 0.4012 (0.3914) | 0.4013 (0.3938) | 0.4013 (0.3915) | 0.4013 (0.3941) |
| $q=0.1$. $r=0.8$ | 0.0126 (0.0124) | 0.1603 (0.1602) | 0.3166 (0.3162) | 0.3647 (0.3420) | 0.3226 (0.3085) | 0.3321 (0.3512) | 0.3347 (0.3338) | 0.3323 (0.3261) | 0.3328 (0.3289) | 0.3330 (0.3282) |
| $q=0.3$. $r=0.9$ | 0.1410 (0.1389) | 0.4521 (0.4544) | 0.4176 (0.4121) | 0.4577 (0.4440) | 0.4416 (0.4408) | 0.4480 (0.4413) | 0.4464 (0.4426) | 0.4468 (0.4425) | 0.4468 (0.4420) | 0.4467 (0.4401) |
| $q=0.3$. $r=0.7$ | 0.1410 (0.1392) | 0.3538 (0.3551) | 0.3392 (03282) | 0.3555 (0.3382) | 0.3544 (0.3434) | 0.3549 (0.3457) | 0.3548 (0.3462) | 0.3549 (0.3465) | 0.3549 (0.3464) | 0.3549 (0.3445) |
| $q=0.3$. $r=0.5$ | 0.1410 (0.1417) | 0.2556 (0.2562) | 0.2527 (0.2458) | 0.2572 (0.2407) | 0.2585 (0.2456) | 0.2589 (0.2474) | 0.2590 (0.2451) | 0.2590 (0.2489) | 0.2590 (0.2478) | 0.2590 (0.2484) |
| $q=0.3$. $r=0.3$ | 0.1410 (0.1392) | 0.1574 (0.1585) | 0.1581 (0.1516) | 0.1585 (0.1462) | 0.1587 (0.1470) | 0.1588 (0.1484) | 0.1589 (0.1452) | 0.1589 (0.1508) | 0.1589 (0.1470) | 0.1589 (0.1485) |
| $q=0.3$. $r=0.1$ | 0.1410 (0.1412) | 0.0591 (0.0593) | 0.0553 (0.0530) | 0.0550 (0.0518) | 0.0548 (0.0512) | 0.0548 (0.0501) | 0.0547 (0.0509) | 0.0546 (0.0518) | 0.0546 (0.0487) | 0.0545 (0.0489) |
| $q=0.8$. $r=0.2$ | 0.8653 (0.8657) | 0.6828 (0.6835) | 0.5495 (0.5415) | 0.4653 (0.4446) | 0.4147 (0.3825) | 0.3847 (0.3436) | 0.3665 (0.3229) | 0.3552 (0.3109) | 0.3478 (0.3030) | 0.3427 (0.2995) |
| $q=0.8$. $r=0.4$ | 0.8653 (0.8659) | 0.7333 (0.7344) | 0.6573 (0.6474) | 0.6162 (0.5904) | 0.5933 (0.5585) | 0.5798 (0.5371) | 0.5713 (0.5317) | 0.5656 (0.5229) | 0.5616 (0.5234) | 0.5586 (0.5200) |
| $q=0.8$. $r=0.6$ | 0.8653 (0.8661) | 0.7838 (0.7842) | 0.7486 (0.7370) | 0.7318 (0.7118) | 0.7228 (0.6988) | 0.7175 (0.6962) | 0.7142 (0.6894) | 0.7121 (0.6898) | 0.7108 (0.6903) | 0.7099 (0.6894) |
| $q=0.8$. $r=0.8$ | 0.8653 (0.8653) | 0.8343 (0.8339) | 0.8233 (0.8135) | 0.8184 (0.8065) | 0.8160 (0.8078) | 0.8147 (0.8052) | 0.8141 (0.8051) | 0.8138 (0.8043) | 0.8136 (0.8034) | 0.8136 (0.8044) |
| $q=0.9$. $r=0.2$ | 0.9631 (0.9641) | 0.8948 (0.8949) | 0.8251 (0.8229) | 0.7644 (0.7589) | 0.7150 (0.7028) | 0.6760 (0.6594) | 0.6459 (0.6233) | 0.6227 (0.5943) | 0.6050 (0.5733) | 0.5913 (0.5537) |
| $q=0.7$. $r=0.2$ | 0.7267 (0.7260) | 0.4715 (0.4696) | 0.3461 (0.3302) | 0.2913 (0.2630) | 0.2673 (0.2308) | 0.2560 (0.2157) | 0.2498 (0.2102) | 0.2458 (0.2068) | 0.2429 (0.2068) | 0.2407 (0.2069) |
| $q=0.5$. $r=0.2$ | 0.4063 (0.4050) | 0.2061 (0.2085) | 0.1704 (0.1559) | 0.1622 (0.1420) | 0.1586 (0.1368) | 0.1562 (0.1343) | 0.1542 (0.1334) | 0.1526 (0.1343) | 0.1513 (0.1328) | 0.1502 (0.1338) |
| $q=0.3$. $r=0.2$ | 0.1410 (0.1405) | 0.1083 (0.1081) | 0.1077 (0.1016) | 0.1076 (0.1004) | 0.1075 (0.0993) | 0.1074 (0.1002) | 0.1074 (0.0970) | 0.1073 (0.0977) | 0.1073 (0.0988) | 0.1072 (0.0993) |
| $q=0.1$. $r=0.2$ | 0.0126 (0.0125) | 0.0402 (0.0399) | 0.0502 (0.0497) | 0.0587 (0.0572) | 0.0655 (0.0626) | 0.0707 (0.0676) | 0.0748 (0.0727) | 0.0778 (0.0762) | 0.0800 (0.0771) | 0.0816 (0.0783) |

The first value in each cell of Table 2 represents the result obtained theoretically (using the equations (2) -(6)), while the value in the parentheses represents the result obtained from the simulation study. When comparing the values in Table 1 and Table 2, the system's availability values for the same $q$ and $r$ values are always greater than the reliability values, except for $t=1$. Upon examining the table, it is observed that the system's availability increases over time for certain $q$ and $r$ parameters, decreases over time for others, and exhibits both increases and decreases over time depending on specific $q$ and $r$ parameter combinations. Beyond these observations, the inferences drawn for system reliability are similarly applicable to system availability. Figure 4 (a,b) shows the simulation and theoretical results for availability trends over time based on different parameter settings given in Table 2.

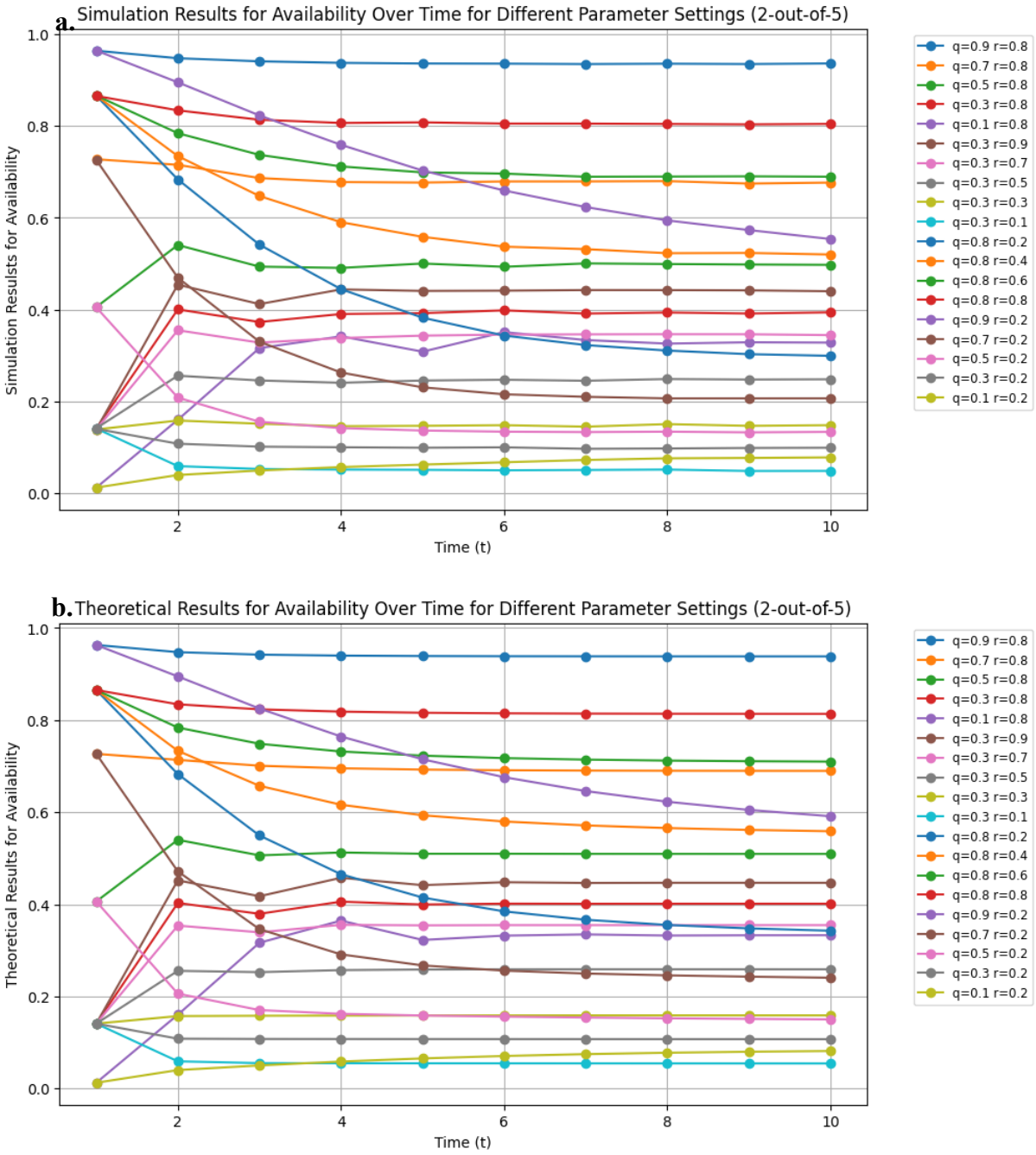



Figure 4. a) The simulation results for availability of consecutive$-2-out-of-5:F$ repairable systems for different values of $k$, $q$ and $r$ parameters and time $t$.
b) The theoretical results for availability of consecutive$-2-out-of-5:F$ repairable systems for different values of $k$, $q$ and $r$ parameters and time $t$.

If $n$ and $k$ are small, it is possible to write down all the states that the system will take. The example of the consecutive$-2-out-of-5:F$ repairable system given above shows this situation. However, if $n$ and $k$ are large, it is not possible to write down all the states that the system will take. Therefore, a program code that can evaluate all states has been written. For large values of $n$, two figures have been generated for different systems using the program code. The consecutive$-k-out-of-10:F$ and consecutive$-k-out-of-8:F$ repairable systems are considered in Figure 5 and 6, respectively. These figures illustrate the system's availability values (both theoretical values and simulation results) over time for different values of $k$, $q$ and $r$ parameters.

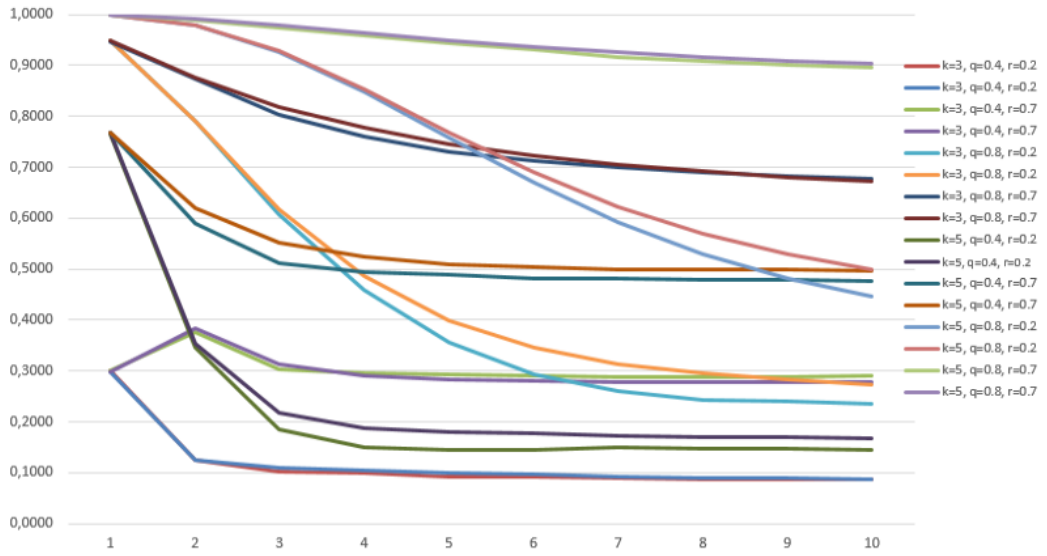



Figure 5. The availability of consecutive$-k-out-of-10:F$ repairable systems for different values of $k$, $q$ and $r$ parameters and time $t$.

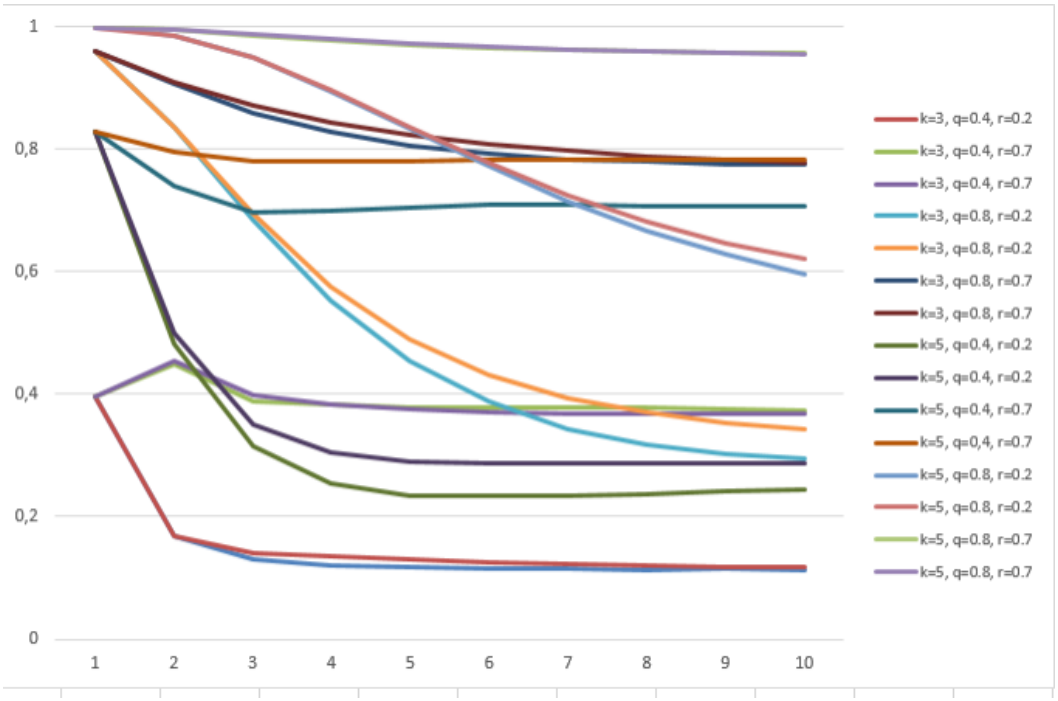



Figure 6. The availability of consecutive$-k-out-of-8:F$ repairable systems for different values of $k$, $q$ and $r$ parameters and time $t$.

## 4. Discussion and Conclusion

In this study, the consecutive $k-out-of-n:F$ repairable system is analyzed. The mathematical model of the system is developed using the semi – regenerative phenomena. An algorithmic approach has been presented for the measuring system performance:

(i) The availability of the system at any instant t.

(ii) The reliability of the system.

A particular case is analyzed numerically for $k=2$ and $n=5$ to examine the effect of various parameters on the system's reliability and availability. The numerical results obtained for the consecutive $2-out-of-5:F$ repairable system are presented in Tables 1 and 2. Based on these

results, several inferences about the system have been drawn. Additionally, the system's availability has been computed using the program code for larger values of $n$ (8, 10) and the results are presented graphically in Figures 5 and 6.

This study makes a novel contribution by analyzing the reliability and availability of $consecutive-k-out-of-n:F$ repairable systems under the assumption of geometrically distributed failure and repair times. In contrast to most existing studies that rely on continuous distributions, this research employs a discrete-time modeling approach, which is particularly valuable in scenarios where continuous measurement is impractical or infeasible. The validity of the proposed methodology is demonstrated through a comparative analysis of theoretical results and simulation studies, while an investigation of parameter variations provides key insights into maintenance optimization strategies. By introducing a new perspective on discrete-time reliability analysis, this study lays a foundation for the development of optimal maintenance policies in resource-constrained environments.

To further enhance this study, several potential improvements can be considered. First, incorporating more generalized probability distributions, such as Poisson, or phase-type distributions, could enhance the model's applicability to real-world systems by accommodating a broader range of failure and repair behaviors. Additionally, extending the analysis to alternative system configurations, including circular $consecutive-k-out-of-n:F$ systems or those characterized by multiple failure modes, would increase its relevance across various engineering domains. Moreover, optimizing maintenance strategies by integrating preventive and condition-based maintenance approaches could provide more practical and cost-effective insights for system management. The validity of the proposed model could be further reinforced through empirical validation, through the use of real-world datasets and simulation-based assessments to evaluate its predictive performance. Finally, employing advanced computational techniques, such as Monte Carlo simulations, machine learning algorithms, or multi-scale modeling, would enable the analysis of larger and more complex systems, thereby enhancing the study's methodological robustness and practical significance.

## References

Ascher, H., & Feingold, H. (1984). *Repairable systems reliability*. New York: M. Dekker.

Barbu, V. S., & Limnios, N. (2008). Reliability of semi-Markov systems in discrete time: Modeling and estimation. In K. B. Misra (Ed), *Handbook of performability engineering* (pp. 369-380). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-84800-131-2_24

Barlow, R. E., & Proschan, F. (1965). *Mathematical theory of reliability*. Wiley-Interscience.

Barlow, R. E., & Proschan, F. (1975). *Statistical theory of reliability and life testing: Probability models*. Holt, Rinehart and Winston.

Bhattacharya, S. K., & Kumar, S. (1985). Discrete life testing. *IAPQR Transactions, 13,* 71-76.

Caballéa, N. C., & Castro, I. T. (2018). Assessment of the maintenance cost and analysis of availability measures in a finite life cycle for a system subject to competing failures. *Reliability Engineering & System Safety, 41*, 255-290. https://doi.org/10.1007/s00291-018-0521-7

Chao, M.T., Fu, J.C., & Koutras, M.V. (1995). Survey of reliability studies of consecutive-k-out-of-n:F and related systems. *IEEE Transactions on Reliability, 44*, 120–127. https://doi.org/10.1109/24.376531

Cheng, K., & Zhang, Y. L. (2001). Analysis for a consecutive-k-out-of-n:F repairable system with priority in repair. *International Journal of Systems Science, 32*(5), 591-598. https://doi.org/10.1080/00207720119474

Chiang, D.T., & Niu, S. (1981). Reliability of consecutive-k-out-of-n:F. *IEEE Transactions on Reliability. 30*. 87–89. https://doi.org/10.1109/TR.1981.5220981

Elsayed, E. A. (2012). *Reliability engineering*. John Wiley & Sons.

Eryilmaz, S. (2010). Review of recent advances in reliability of consecutive k-out-of-n and related systems. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part O: Journal of Risk and Reliability*, *224*(3), 225-237. https://doi.org/10.1243/1748006XJRR332

Eryilmaz. S. (2014). Computing reliability indices of repairable systems via signature. *Journal of Computational and Applied Mathematics, 260*, 229–235. https://doi.org/10.1016/j.cam.2013.09.023

Eryilmaz, S. (2016). Discrete time cold standby repairable system: Combinatorial analysis. *Communications in Statistics-Theory and Methods*, *45*(24), 7399-7405. https://doi.org/10.1080/03610926.2013.776689

Eryilmaz, S., & Finkelstein, M. (2021). Reliability of the two-unit priority standby system revisited. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part O: Journal of Risk and Reliability,* 236(6), 1096-1103. https://doi.org/10.1177/1748006X211051828

Gao, S., Wang, J., & Chen, Q. (2025). Reliability evaluation for a circular con/k/n:F system with a novel differential repair policy. *IEEE Transactions on Reliability,* https://doi.org/10.1109/TR.2024.3524329

Gökdere, G., & Tony Ng, H. K. (2021). Time-dependent reliability analysis for repairable consecutive-k-out-of-n:F system. *Statistical Theory and Related Fields*. 6(2). 139–147. https://doi.org/10.1080/24754269.2021.1971489

Guan, J., & Wu, Y. (2006). Repairable consecutive-k-out-of-n:F system with fuzzy states. *Fuzzy Sets and Systems, 157*, 121-142. https://doi.org/10.1016/j.fss.2005.05.025

Gupta, R., & Bhardwaj, P. (2019). A discrete parametric Markov-chain model of a two unit cold standby system with appearance and disappearance of repairman. *Reliability: Theory & Applications, 14*(1), 13-22. https://doi.org/10.24411/1932-2321-2019-11002

Kontoleon, J. M. (1980). Reliability determination of a r-successive-out-of-n:F system. *IEEE Transactions on Reliability, 29*, 437-437. https://doi.org/10.1109/TR.1980.5220921

Kumar, U. D., & Gopalan, M. N. (1997). Analysis of consecutive k-out-of-n:F systems with single repair facility. *Microelectronics Reliability. 37*(4). 587–590. https://doi.org/10.1016/S0026-2714(96)00089-3

Lam, Y., & Ng, H. K. T. (2001). A general model for consecutive-k-out-of-n:F repairable system with exponential distribution and (k-1)-step Markov dependence. *European Journal of Operational Research, 129*, 663-682. https://doi.org/10.1016/S0377-2217(99)00474-9

Li, M., Hu, L., Peng, R., & Bai, Z. (2021). Reliability modeling for repairable circular consecutive-k-out-of-n: F systems with retrial feature. *Reliability Engineering & System Safety*, *216*, 107957. https://doi.org/10.1016/j.ress.2021.107957

Lisnianski, A., Frenkel, I., & Ding, Y. (2010). Modern stochastic process methods for multi-state system reliability assessment. In *Multi-State system reliability analysis and optimization for engineers and industrial managers* (pp. 29–115). Springer, London.

Liu, Y., Qu, Z., Li, X., An, Y., & Yin, W. (2019). Reliability modeling for repairable systems with stochastic lifetimes and uncertain repair times. *IEEE Transactions on Fuzzy Systems*, *27*(12), 2396-2405. https://doi.org/10.1109/TFUZZ.2019.2898617

Maiti, S. S., & Murmu, S. (2015). Bayesian estimation of reliability in two-parameter geometric distribution. *Journal of Reliability and Statistical Studies*, 41-58.

Mehdi, I., Boudi, E. M., & Mehdi, M. A. (2024). Reliability, availability, and maintainability assessment of a mechatronic system based on timed colored Petri nets. *Applied Sciences*, *14*(11), 4852. https://doi.org/10.3390/app14114852

Mirzaei, D., Behbahaninia, A., Abdalisousan, A., & Miri Lavasani, S. M. (2023). Annual availability assessment of a gas turbine power plant using Monte Carlo simulation based on fuzzy logic and an adaptive neuro-fuzzy repair time prediction system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *148*(16), 8675-8696. https://doi.org/10.1007/s10973-023-12091-7

Oszczypała, M., Konwerski, J., Ziółkowski, J., & Małachowski, J. (2024). Reliability analysis and redundancy optimization of k-out-of-n systems with random variable k using continuous time Markov chain and Monte Carlo simulation. *Reliability Engineering & System Safety*. 242, 109780. https://doi.org/10.1016/j.ress.2023.109780

Srinivasa Rao, M., & Naikan, V. N. A. (2014). Reliability analysis of repairable systems using system dynamics modeling and simulation. *Journal of Industrial Engineering International, 10*(69). https://doi.org/10.1007/s40092-014-0069-3

Villén-Altamirano, J. (2010). RESTART simulation of non-Markov consecutive k-out-of-n:F repairable systems. *Reliability Engineering & System Safety, 95*, 247-254. https://doi.org/10.1016/j.ress.2009.10.005

Wu, Y., & Guan, J. (2005). Repairable consecutive-k-out-of-n:G systems with r repairmen. *IEEE Transactions on Reliability. 54*(2). 328-337. https://doi.org/10.1109/TR.2005.847250

Xiao, G., Li, Z., & Li, T. (2007). Dependability estimation for non-Markov consecutive k-out-of-n:F repairable systems by fast simulation. *Reliability Engineering & System Safety, 92*(3), 293-299. https://doi.org/10.1016/j.ress.2006.04.004

Yaqub, M., & Khan, A. H. (1981). Geometric failure law in life testing. *Pure and Applied Mathematika Science*, *14*(1-2), 69-76.

Yam, R. C. M., Zuo, M. J., & Zhang, Y. L. (2003). A method for evaluation of reliability indices for repairable circular consecutive-k-out-of-n:F systems. *Reliability Engineering & System Safety, 79*, 1–9. https://doi.org/10.1016/S0951-8320(02)00204-1

Yang, D-Y, Wu, Z-R, & Tsou, C-S. (2014). Reliability analysis of a repairable system with geometric reneging and threshold-based recovery policy. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 229*(11), 2047-2062. https://doi.org/10.1177/0954405414540649

Zhang, Y. L., & Wang, T. P. (1996). Repairable consecutive-2-out-of-n:F system. *Microelectronics Reliability, 36*(5), 605-608. https://doi.org/10.1016/0026-2714(95)00183-2

Zhang, C., Yang, J., Li, M., & Wang, N. (2024). Reliability analysis of a two-dimensional linear consecutive-(r,s)-out-of-(m,n): F repairable system. *Reliability Engineering & System Safety*, *242*, 109792. https://doi.org/10.1016/j.ress.2023.109792

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed

Research Article

# The Specific Energy and Specific Angular Momentum: On Special Tube Surfaces in $G_3$

**Fatma ALMAZ**

Batman University, Faculty of Science and Art, Mathematics, 72100, Batman, Türkiye
*Corresponding author e-mail: fatma.almaz@batman.edu.tr

**Abstract:** In this paper, some features on the tube surface generated by rectifying curves are expressed in Galilean 3-space, and Clairaut's theorem is generalized on this surface in Galilean space. Furthermore, the specific kinetic energy and the specific angular momentum are expressed on tube surface formed by rectifying curves that are geodesics obtained with the help of Clairaut's theorem.

**Keywords:** Clairaut's theorem, Galilean space, Rectifying curves, Specific angular momentum, Specific kinetic energy, Tubular surfaces

## Spesifik Enerji ve Spesifik Açısal Momentum: $G_3$ de Özel Tüp Yüzeyler

**Öz:** Bu çalışmada, rektifiye eğriler ile oluşturulan tüp yüzeyindeki bazı özellikler Galilean 3-uzayında ifade edilmiş ve Galilean uzayında Clairaut teoremi bu yüzey üzerinde genelleştirilmiştir. Ayrıca Clairaut teoremi yardımıyla elde edilen jeodezik rektifiye eğriler ile oluşturulan tüp yüzeyinde spesifik kinetik enerji ve spesifik açısal momentum ifade edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Clairaut's teoremi, Galilean uzayı, Rektifiye eğriler, Spesifik açısal momentum, Spesifik kinetik enerji, Tubular yüzeyler

## 1. Introduction

Given Newton's third law, for every motion there is an equal and opposite reaction, such that the normal force opposes the weight of the object due to gravity. This force is always perpendicular to the contact surface. When a force and acceleration are considered together, it is known that the normal force is perpendicular to the velocity of the particle. Also, the motion is very important in terms of its energy and angular momentum, and from a physical point of view the energy of the particle is constant ( Walecka, 2007; Saad & Low, 2014). Therefore, its energy and specific energy must be constant and the speed is constant.

Furthermore, the rectifying curves play some important roles in mechanics, kinematics. For example, the position vector of a rectifying curve is in the direction of the Darboux vector. Hence, the rectifying curves can be expressed kinematically as those curves whose position vector field determines the axis of rotation at each point of the curve. Also, a curve is said to be geodesic if its curvature is equally zero, the geodesic equations are expressed by motion constancy in the form of energy and the equation of motion containing the energy and angular momentum is natural topics that has been considered in many books (Röschel, 1984; Röschel, 1986; Kuhnel, 2006; Pressley, 2010; Walecka, 2013).

Received: 27.01.2025
Accepted: 10.07.2025

**How to cite:** Almaz, F. (2025). The specific energy and specific angular momentum: On special tube surfaces in $G_3$. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 572-583. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1627975

In such a sense, some mathematical characterizations on rotational surfaces are given in $G_3$ (Almaz & Kulahci, 2021), the definition of tube surfaces in Galilean space and differential features of tube surfaces are given (Almaz & Kulahci, 2022) and some mathematical studies are made on special tubular surface (Almaz & Kulahci, 2020). The authors analyzed the problem of constructing a family of surfaces from a given space-like (or time-like) geodesic curve using the Frenet frame of the curve in Minkowski space and the authors expressed the family of surfaces as a linear combination of the components of this frame (Kasap & Akyıldız, 2006). The authors investigated some curves in plane and in space; they stated the position vectors and gave some theorems about such curves in $G_3$ (Ali, 2012; Öztekin & Tatlıpınar, 2012). The authors studied a tube in Euclidean 3-space satisfying some equation in terms of the Gaussian curvature, the mean curvature and the second Gaussian curvature (Ro & Yoon, 2009). The similar studies and consequences about tubular surfaces in different spaces were given (Karacan & Yayli, 2008; Dede, 2013).

In this study, the specific energy and angular momentum on tube surfaces are expressed generated by the rectifying curves in Galilean 3-space, and given geodesic formulas with the help of Clairaut's theorem.

## 2. Preliminaries

A vector $\vec{U} = (u_1, u_2, u_3)$ is called non-isotropic vector if the first component $u_1$ is not equal to zero. All vectors $\vec{U} = (1, u_2, u_3)$ are unit non-isotropic vectors. The vectors $\vec{U} = (0, u_2, u_3)$ are isotropic vectors.

Suppose that vectors $\vec{U} = (u_1, u_2, u_3)$ and $\vec{V} = (v_1, v_2, v_3)$ are two vectors in Galilean space $G_3$. Galilean scalar product in $G_3$ is

$$\langle \vec{U}, \vec{V} \rangle_{G_3} = \begin{cases} u_1 v_1 & \text{if } u_1 \neq 0 \text{ or } v_1 \neq 0 \\ u_2 v_2 + u_3 v_3 & \text{if } u_1 = 0 \text{ and } v_1 = 0 \end{cases} \tag{1}$$

(Yaglom, 1979).

The norm of the vector $\vec{U} = (u_1, u_2, u_3)$ can be written as $\|\vec{U}\| = \sqrt{< \vec{U}, \vec{U} >_{G_3}}$.

The vector product of $\vec{U} = (u_1, u_2, u_3)$ and $\vec{V} = (v_1, v_2, v_3)$ in Galilean space $G_3$ is defined by

$$\vec{U} \times_{G_3} \vec{V} = \begin{cases} \begin{vmatrix} 0 & e_2 & e_3 \\ u_1 & u_2 & u_3 \\ v_1 & v_2 & v_3 \end{vmatrix} & \text{if } u_1 \neq 0 \text{ or } v_1 \neq 0 \\ \begin{vmatrix} e_1 & e_2 & e_3 \\ u_1 & u_2 & u_3 \\ v_1 & v_2 & v_3 \end{vmatrix} & \text{if } u_1 = 0 \text{ and } v_1 = 0 \end{cases} \tag{2}$$

Let $\alpha: I \subset \mathbb{R} \to G_3$ be a curve given by $\alpha(s) = (s, y(s), z(s))$ and this curve is called the admissible curve. The Frenet-Serret frame are expressed by

$$t(s) = \alpha'(s) = (1, y'(s), z'(s)); \; n(s) = \frac{t'(s)}{\kappa(s)}; \; b(s) = \frac{n'(s)}{\tau(s)},$$

where the first curvature is given as $\kappa(s) = \| t'(s) \|$ and the second curvature function is defined as $\tau(s) = \| n'(s) \|$. Also, Frenet-Serret equations are given by follows

$$t' = \kappa n, \;\; n' = \tau b, \;\; b' = -\tau n. \tag{3}$$

Let the equation of a surface $\Omega = \Omega(s, v)$ in $G_3$ be given by

$$\Omega(s,v) = (x(s,v), y(s,v), z(s,v)). \tag{4}$$

Also, the unit isotropic normal vector field $\eta$ on $\Omega(s,v)$ is defined as follows

$$\eta = \frac{\Omega_{,s} \times \Omega_{,v}}{\left\|\Omega_{,s} \times \Omega_{,v}\right\|}, \tag{5}$$

where the partial differentiations with respect to $s$ and $v$ will be denoted as follows

$$\Omega_{,s} = \frac{\partial \Omega(s,v)}{\partial s};\ \ \Omega_{,v} = \frac{\partial \Omega(s,v)}{\partial v}. \tag{6}$$

On the other hand, the isotropic unit vector $\delta$ on the tangent plane is defined as

$$\delta = \frac{x_{,v}\Omega_{,s} - x_{,s}\Omega_{,v}}{w}, \tag{7}$$

where $x_{,s} = \frac{\partial x(s,v)}{\partial s}$, $x_{,v} = \frac{\partial x(s,v)}{\partial v}$; $w = \left\|\Omega_{,s} \times \Omega_{,v}\right\|$,

$$g_1 = x_{,s}, g_2 = x_{,v}, g_{ij} = g_i g_j;\ g^{\,1} = \frac{x_{,v}}{w};\ g^{\,2} = \frac{x_{,s}}{w}; g^{ij} = g^i g^j;\ i,j = 1,2 \tag{8}$$

$$h_{11} = \left\langle \Omega^*_{,s}, \Omega^*_{,s} \right\rangle;\ h_{12} = \left\langle \Omega^*_{,s}, \Omega^*_{,v} \right\rangle;\ h_{22} = \left\langle \Omega^*_{,v}, \Omega^*_{,v} \right\rangle, \tag{9}$$

where $\Omega^*_{,s}$ and $\Omega^*_{,v}$ are the projections of the vectors $\Omega_{,s}$ and $\Omega_{,v}$ onto the $yz$-plane, respectively. The first fundamental form $ds^2$ of the surface $\Omega(s,v)$ is given as

$$ds^2 = (g_1 ds + g_2 dv)^2 + \varepsilon(h_{11} ds^2 + 2h_{12} ds dv + h_{22} dv^2), \tag{10}$$

where

$$\varepsilon = \begin{cases} 0, & ds : dv \quad \text{non} - \text{isotropic} \\ 1, & ds : dv \quad \text{isotropic} \end{cases} \tag{11}$$

In this case, the coefficients of $ds^2$ are denoted by $g^*_{ij}$. The function can be represented in terms of $g_i$ and $h_{ij}$ as follows

$$w^2 = g_1^2 h_{22} - 2g_1 g_2 h_{12} + g_2^2 h_{11}.$$

The Gaussian curvature and the mean curvature of a surface are defined by means of the second fundamental form $L_{ij}$ coefficients, which are the normal components of $\Omega_{,i,j}(i,j = 1,2)$. That is,

$$\Omega_{,i,j} = \sum_{k=1}^{2} \Gamma_{ij}^k \Omega_{,k} + L_{ij}\eta, \tag{12}$$

where $\Gamma_{ij}^k$ is the Christoffel symbols of the surface and $L_{ij}$ are given as

$$L_{ij} = \frac{1}{g_1}\left\langle g_1 \Omega^*_{,i,j} - g_{i,j}\Omega^*_{,1}, \eta \right\rangle = \frac{1}{g_2}\left\langle g_2 \Omega^*_{,i,j} - g_{i,j}\Omega^*_{,2}, \eta \right\rangle, \tag{13}$$

From this, the Gaussian curvature $K$ and the mean curvature $H$ of the surface are given as

$$K = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{w^2}, \quad H = \frac{g_2^2 L_{11} - 2g_1 g_2 L_{12} + g_1^2 L_{22}}{w^2}, \tag{14}$$

(Röschel, 1984; Röschel, 1986; Milin-Šipuš & Divjak, 2012).

**Definition 1** Let α be a geodesic curve with arc-length parametrized on the revolution surface given as

$$\alpha(s) = \big(x(w(s), v(s)), y(w(s), v(s)), z(w(s), v(s))\big).$$

From the Lagrangian:

$$L = \dot{w}^2 + \rho^2 \dot{v}^2,$$

and the Euler-Lagrange equations are given as

$$\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial L}{\frac{\partial w}{\partial s}}\right) = \frac{\partial L}{\partial w}; \quad \frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial L}{\frac{\partial v}{\partial s}}\right) = \frac{\partial L}{\partial v}; \quad \ddot{w} = \rho\rho'\dot{v}^2; \quad \frac{d}{ds}(\rho\dot{v}^2) = 0, \tag{15}$$

so that is a constant of the motion, (Kuhnel, 2006; Pressley, 2010).

**Theorem 1** (Clairaut's Theorem) Let α a geodesic on a surface of rotation S, ρ be the distance function of a point on S from the axis of rotation and θ be the angle between α and the meridians of S. Then ρsinθ is constant along α. Conversely, if ρsinθ is constant along curve α on S, and if no part of α is part of some parallel of S then α is a geodesic, (Pressley, 2010).

## 3. Some Discussions on the Tube Surfaces Generated by Rectifying Curves in $G_3$

In this section, the tube surfaces generated by rectifying curves are investigated according to mathematical approach.

The envelope of a setting out sphere with exchanging radius is called as canal surface, the radius is defined by the orbit $\alpha(w(s))$ with its center and a radius function $\rho$. Also, $\rho$ is a constant, then the canal surface is called as a tube or tubular surface. Let one expresses by $\rho$ the vector connecting the point from the curve $\alpha(w(s))$ with the point from the surface. Therefore, position vector $R$ of a point on the surface is given as

$$R = \alpha(w(s)) + \rho \tag{16}$$

and since $\rho$ lies in the Euclidean normal plane of the curve $\alpha(w(s))$, the points at a distance $A_1$ from a point of $\alpha(w(s))$ (Kuhnel, 2006; Pressley, 2010). Therefore, one writes the equation $\rho = A_1(\cos v_1 \vec{n} + \sin v_1 \vec{b})$, where $v_1$ is the Euclidean angle between the isotropic vectors; $\vec{n}$ and $\vec{\rho}$ lie in the Euclidean normal plane of the curve $\alpha(w(s))$.

Also, an isotropic rectifying curve is expressed with vector fields tangential component and binormal component by using the Galilean frame in $G_3$. Then, the position vector of the smooth isotropic rectifying curve $\alpha: I \subset \mathbb{R} \to G_3$ with curvatures $\kappa(w) \geq 0, \tau$ in $G_3$ satisfies the equation

$$\alpha(w) = \Sigma_0 \vec{t} + \Sigma_1 \vec{b},$$

for some differentiable functions $\Sigma_0(w)$, $\Sigma_1(w)$ and differentiating previous equation with respect to $w$ and using the Frenet frame equations (3), one obtains

$$\Sigma_0 = c + w; \Sigma_1 = \frac{\kappa(w)(w+c)}{\tau(w)} = d = constant.$$

Thus, the position vector is written as $\alpha(w) = (w+c)\overleftarrow{t} + d\overleftarrow{b}$, where $d = \frac{\kappa(w)(w+c)}{\tau(w)}, c, d \in \mathbb{R}_0$.

### 3.1. The Clairaut's theorem on tubular surfaces generated by rectifying curves in $G_3$

In this subsection, by using the Clairaut's theorem, the tubular surfaces generated by rectifying curves are characterized in $G_3$.

**Theorem 2** Let $\Omega(w, v_1)$ be the tubular surface generated by rectifying curve and $\alpha: I \subset \mathbb{R} \to G_3$ be a regular isotropic curve with curvatures $\kappa(w) \geq 0, \tau$ in $G_3$. Then the following statements hold:

1) $K$(the Gaussian curvature) and $H$(the mean curvature) of the tubular surface $\Omega$ are expressed as follows

$$K = \frac{\cos v_1(\tau'(w)d - \kappa'(w)(w+c) - 2\kappa(w))}{A_1} \text{ or } K = \frac{-\kappa(w)\cos v_1}{A_1}; \; H = \frac{1}{2A_1}.$$

where this family of the tube surface has constant mean curvature.

2) For the parameter $v_1 = \arccos\left(\frac{-K}{2\kappa(w)H}\right)$ the first fundamental form of the surface $\Omega$ is given by

$$I = 2\dot{w}^2 + \left(\frac{\kappa(w)\cos v_1}{K}\right)^2 \dot{v}_1^2 = 2\dot{w}^2 + \left(\frac{1}{2H}\right)^2 \dot{v}_1^2.$$

3) If the curve $\alpha$ is a geodesic on the surface $\Omega(w, v_1)$, then if and only if the following equations are satisfied

$$\kappa(w) = \frac{-K}{2H\cos(2H\int \sin\theta ds)}; \; \tau(w) = -\frac{(w+c)K}{2dH\cos(v_1)},$$

where $d, d_i, c, c_i \in \mathbb{R}_0$.

**Proof**. The tube surface generated by rectifying curve is parametrized as

$$\Omega(w, v_1) = \alpha(w(s)) + A_1(\cos v_1(s)\overleftarrow{n} + \sin v_1(s)\overleftarrow{b}), \tag{17}$$

where $v_1$ is angle between the isotropic vectors $\overleftarrow{n}$and $\overleftarrow{R} = A_1$, one can get

$$\Omega(w, v_1) = (w+c)\overleftarrow{t} + A_1\cos v_1\overleftarrow{n} + (d + A_1\sin v_1)\overleftarrow{b} \tag{18}$$

ve

$$\Omega(w, v_1) = (w+c)\overleftarrow{t} + A_1\cos v_1\overleftarrow{n} + \left(\frac{\kappa(w)(w+c)}{\tau(w)} + A_1\sin v_1\right)\overleftarrow{b}, \tag{19}$$

then, one can get partial derivatives of $\Omega(w, v_1)$ with respect to $w$ and $v_1$ as follows

$$\Omega_w = \overleftarrow{t} + \big((w+c)\kappa - \tau(d + A_1 \sin v_1)\big)\overleftarrow{n} + \tau A_1 \cos v_1 \overleftarrow{b} = N_w, \tag{20}$$

$$\Omega_{v_1} = A_1(-\sin v_1 \overleftarrow{n} + \cos v_1 \overleftarrow{b}) = A_1 N_{v_1}. \tag{21}$$

It follows that the vector cross product is obtained as

$$\Omega_w \times \Omega_{v_1} = -A_1 \cos v_1 \overleftarrow{n} - A_1 \sin v_1 \overleftarrow{b}; \tag{22}$$

$$\left\|\Omega_w \times \Omega_{v_1}\right\| = A_1, \tag{23}$$

by using (22) and (23), the normal vector $\eta$ of $\Omega(w, v_1)$ is written as

$$\eta = -\cos v_1 \overleftarrow{n} - \sin v_1 \overleftarrow{b}, \tag{24}$$

from (7), the following equation is written

$$\delta = \frac{-\Omega_{v_1}}{A_1} = \sin v_1 \overleftarrow{n} - \cos v_1 \overleftarrow{b},$$

which $\overleftarrow{n}$ and $\overleftarrow{b}$ are the isotropic vectors, and by using the Galilean Frenet frame, one gets

$$x(w, v_1) = w + c; x_w = 1 = g_1; x_{v_1} = 0 = g_2;$$
$$g_{11} = 1, g_{12} = 0, g_{22} = 0; g^1 = 0, g^2 = \frac{-1}{A_1}; \tag{25}$$
$$h_{11} = 1, h_{12} = 0, h_{22} = A_1^2. \tag{26}$$

After the substitution of (25) and (26) into (10), the first fundamental form is written as

$$I = dw^2 + \varepsilon(dw^2 + A_1^2 dv_1^2) \tag{27}$$

or for $\varepsilon = 1$, one gets

$$I = 2dw^2 + A_1^2 dv_1^2$$

and for the second fundamental form of $\Omega(w, v_1)$, one has the following equations

$$\begin{aligned}\Omega_{ww} &= (2\kappa(w) + (w+c)\kappa'(w) - \tau'(w)(d + A_1 \sin v_1) - \tau^2(w) A_1 \cos v_1)\overleftarrow{n} \\ &\quad + (\tau(w)\kappa(w)(w+c) - \tau^2(w)(d + A_1 \sin v_1) + \tau'(w) A_1 \cos v_1)\overleftarrow{b}; \\ \Omega_{v_1 v_1} &= A_1(-\cos v_1 \overleftarrow{n} - \sin v_1 \overleftarrow{b});\ \ \Omega_{w v_1} = -\tau(w) A_1 \cos v_1 \overleftarrow{n} - \tau(w) A_1 \sin v_1 \overleftarrow{b}\end{aligned} \tag{28}$$

and from (13) and (24), (28) the coefficients of the second fundamental form are given as follows

$$\begin{gathered}L_{11} = \big(-2\kappa(w) + \tau'(w)d - \kappa'(w)(w+c)\big)\cos v_1 + \tau^2(w) A_1; \\ L_{22} = A_1;\ L_{12} = \tau(w) A_1.\end{gathered} \tag{29}$$

Thus, the Gaussian curvature $K$ and the mean curvature $H$ are expressed as

$$K = \frac{\cos v_1(\tau'(w)d - \kappa'(w)(w+c) - 2\kappa(w))}{A_1} = \frac{-\kappa(w)\cos v_1}{A_1}(\tau(w)d = \kappa(w)(w+c)); \tag{30}$$

$$H = \frac{1}{2A_1}. \tag{31}$$

Therefore, from the previous equation, one can write

$$A_1 = \frac{-\kappa(w)\cos v_1}{K} = \frac{1}{2H} \quad \text{or} \quad -2\kappa(w)\cos v_1 = \frac{K}{H}$$

and hence the following equation is satisfied

$$v_1 = \arccos\left(\frac{-K}{2\kappa(w)H}\right).$$

Furthermore, one can write the first fundamental form as follows

$$I = 2\dot{w}^2 + A_1^2\dot{v}_1^2 = 2\dot{w}^2 + \left(\frac{\kappa(w)\cos v_1}{K}\right)^2 \dot{v}_1^2 = 2\dot{w}^2 + \left(\frac{1}{2H}\right)^2 \dot{v}_1^2.$$

Since, $\tau \neq 0$, for $\frac{(w+c)\kappa(w)}{d} = \tau(w)$, the first fundamental form has two variable parameters and since the first fundamental form is diagonal the parametrization coordinates are orthogonal. Then, the Lagrangian equation is written as

$$L = 2\dot{w}^2 + \left(\frac{1}{2H}\right)^2 \dot{v}_1^2. \tag{32}$$

Then, a geodesic on the surface $\Omega(w, v_1)$ is expressed by using the Euler-Lagrangian equations

$$\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial L}{\frac{\partial w}{\partial s}}\right) = \frac{\partial L}{\partial w}; \quad \frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial L}{\frac{\partial v_1}{\partial s}}\right) = \frac{\partial L}{\partial v_1}. \tag{33}$$

1) For $\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial L}{\frac{\partial w}{\partial s}}\right) = \frac{\partial L}{\partial w} = 0$, one obtains $\frac{\partial L}{\frac{\partial w}{\partial s}} = 4\dot{w}$ =constant, which means

$$w = \frac{c_1}{4}s + d_1. \tag{34}$$

2) For $\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial L}{\frac{\partial v_1}{\partial s}}\right) = \frac{\partial L}{\partial v_1} = 0$, one can obtain $\frac{\partial}{\partial s}\left(2\left(\frac{1}{H}\right)^2 \dot{v}_1\right) = 0$, where $2\left(\frac{1}{H}\right)^2 \dot{v}_1$ is constant along the geodesic and leading to

$$v_1 = \frac{c_2}{2A_1^2}s + d_2 \quad \text{or} \quad v_1 = 2H^2c_2s + d_2 \tag{35}$$

and since $v_1 = \arccos\left(\frac{-K}{2\kappa(w)H}\right)$, one gets

$$\arccos\left(\frac{-K}{2\kappa(w)H}\right) = 2H^2c_2s + d_2.$$

Let $\alpha(w)$ be a geodesic on the surface of $\Omega(w, v_1)$ so it is given as $(w(s), v_1(s))$. In the mean time, the angle between the meridian $\dot{\alpha}$ and $N_w$ is $\theta$; the vector pointing along paralells of $\Omega$ is $N_{v_1}$. Hence, one can say that $\{N_w, N_{v_1}\}$ has orthonormal basis, and a unit vector $\dot{\alpha}$ tangent to $\Omega(w, v_1)$ can be written as,

$$\dot{\alpha} = N_w\cos\theta + N_{v_1}\sin\theta = \dot{w}\Omega_w + \dot{v}_1\Omega_{v_1} = \dot{w}N_w + \dot{v}_1\frac{1}{2H}N_{v_1}.$$

One can see that $\frac{1}{2H}\dot{v}_1 = \sin\theta$, and hence one can write $2\left(\frac{1}{2H}\right)^2\dot{v}_1 = \frac{1}{H}\sin\theta$ being a constant along $\alpha(w)$. On the contrary, $\alpha(w)$ is a rectifying curve with $2\left(\frac{1}{2H}\right)^2\dot{v}_1 = \frac{1}{H}\sin\theta$ which is a constant, by using the second Euler-Lagrange equation and by differentiating $L$ and by substituting this into the second equation, one gets the first Euler Lagrange equation

$$v_1 = \int \frac{\sin\theta}{A_1}ds \quad \text{or} \quad -\int \frac{K\sin\theta}{\kappa(w)\cos v_1}ds = 2\int H\sin\theta ds = v_1 \tag{36}$$

and since $v_1 = \arccos\left(\frac{-K}{2\kappa(w)H}\right)$, one has

$$\arccos\left(\frac{-K}{2\kappa(w)H}\right) = \int \frac{\sin\theta}{A_1}ds \Rightarrow \cos\left(2\int H\sin\theta ds\right) = \frac{-K}{2\kappa(w)H}$$

and hence, for the rectifying curve the curvatures of the curve can be written as

$$\kappa(w) = \frac{-K}{2H\cos(2\int H\sin\theta ds)};\ \ \tau(w) = -\frac{(w+c)K}{2dH\cos(v_1)}.$$

Furthermore, for $w = \frac{c_1}{4}s + d_1$, one can obtain $\dot{w} = \frac{c_1}{4}$. Also, since one gets $4\dot{w} = 4\cos\theta$ being a constant along $\alpha(w)$. If $\alpha(w)$ is a rectifying curve given as $4\cos\theta$ =constant, then from the first Euler Lagrange equation and the second Euler Lagrange equation, one has

$$w = \int \cos\theta ds \ (\text{ or } \ w = \int \cos\theta ds + c_8), \tag{37}$$

where $c_i, d_i \in \mathbb{R}_0$.

## 4. The Physics Approach on Tube Surfaces Generated by Rectifying Curves in $G_3$

In this section, one considers a geodesic movement by reaching the time-dependent parameter $w(s)$, from here one can clearly say that one will try to express some characterizations on surfaces with this path called the trajectory of the particle. Then, a parametrized curve $\Omega(w(s), v_1(s))$ is given as

$$\Omega(w(s), v_1(s)) = (w(s) + c)\overleftarrow{t} + \frac{1}{2H}\cos v_1(s)\overleftarrow{n} + (d + \frac{1}{2H}\sin v_1(s))\overleftarrow{b} \tag{38}$$

or

$$\Omega(w(s), v_1(s)) = (w(s)+c)\overleftarrow{t} + \frac{\cos v_1(s)}{2H}\overleftarrow{n} + (\frac{\kappa\big(w(s)\big)(w(s)+c)}{\tau(s)} + \frac{\sin v_1(s)}{2H})\overleftarrow{b}. \tag{39}$$

To calculate the derivative of this tangent vector along the curve using the chain rule, the tangent vector of the curve $\alpha(w)$ can be written as follows:

$$\frac{d\Omega(w(s), v_1(s))}{ds} = \frac{dw(s)}{ds}\Omega_w + \frac{dv_1(s)}{ds}\Omega_{v_1}, \tag{40}$$

$$\dot{\alpha} = N_w \cos\theta + N_{v_1}\sin\theta = \dot{w}\Omega_w + \dot{v_1}\Omega_{v_1} = \dot{w}N_w + \dot{v_1}\frac{1}{2H}N_{v_1}. \tag{41}$$

Since the velocity is tangent vector of the geodesic curve, one gets

$$\overleftarrow{V} = \frac{d\Omega(w(s), v_1(s))}{ds} = V^w\Omega_w + V^{v_1}\Omega_{v_1}.$$

One thinks that $V^{w^*} = \sqrt{2}V^w = V\cos\theta$ is the first axis, which is the radial velocity; since the horizontal angular velocity is $V^{v_1}$, $V^{v_1^*} = \frac{V^{v_1}}{2H} = V\sin\theta$ is the second axis which is the horizontal component of the velocity vector. One can also express the velocity with respect to polar coordinates in the tangent plane to find the slope and norm with respect to the given radial direction on the surface. Also, the angle $\theta$ expresses the side of the velocity relative to the side $\Omega_{w^*}$ in the same plane, and the speed is constant along the geodesic for parametrized geodesics. These features, which physically require energy and momentum, is given as follows.

$$\begin{aligned} E = \frac{V^2}{2} = \frac{\left(\left(\sqrt{2E}\cos\theta\right)^2 + \left(\sqrt{2E}\sin\theta\right)^2\right)}{2} &= \left(\frac{dw}{ds}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2H}\right)^2\left(\frac{dv_1}{ds}\right)^2 \\ &= \frac{1}{2}(V^2\cos^2\theta + V^2\sin^2\theta) \end{aligned} \tag{42}$$

from the right side of (42), both the specific energy and speed are constant along geodesic.

**Theorem 3.** Let $\Omega(w, v_1)$ be the tube surface generated by isotropic rectifying curve $\alpha(w)$, then the following statements hold:

• For the parameter $v_1 = 2c_2H^2s + d_2$ or $v_1 = 2H\int \sin\theta ds$, the specific angular momentum $\ell$ is given by

$$\ell = \frac{1}{2H}V\sin\theta = -\frac{\kappa(w)}{K}V\cos v_1\sin\theta$$

and the specific energy $E$ is written as

$$E = \frac{1}{2}\left(\frac{c_5}{2} + 4H^2\ell^2\right) = \cos^2\theta + 2H^2\ell^2 \quad \text{or} \quad \frac{2H^2\ell^2}{\sin^2\theta} = E$$

• For the parameter $w = \int \cos\theta ds$ (or $w = \frac{c_1}{4}s + d_1$), the specific angular momentum $\ell$ is given by

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}} V\cos\theta$$

and the specific energy $E$ is given by

$$E = 4\ell^2 + c_7 H^2 = \frac{1}{2}(8\ell^2 + \sin^2\theta) \quad \text{or} \quad \frac{\ell^2}{\cos^2\theta} = E,$$

where the curve $\alpha(w)$ is a geodesic on the surface Ω and $c_i \in \mathbb{R}_0$.

**Proof**. 1) For $v_1 = 2c_2H^2s + d_2$( $v_1 = 2H\int \sin\theta ds$) from circular movement around an axis with radius $\left\|\overleftarrow{R}\right\| = \frac{1}{2H}$ or $\overleftarrow{R} = \frac{1}{2H}\overleftarrow{e_1}$, that is to say the velocity $V^{v_1^*} = \frac{1}{2H}\frac{dv_1}{ds} = \frac{-\kappa(w)\cos v_1}{K}\frac{dv_1}{ds}$ in the angular side multiplied by the radius $\frac{1}{2H}$ of the circle. Physically, we can write the specific angular momentum $\ell$ as the following equations

$$\ell = \overleftarrow{e_3}.\left(\overleftarrow{R} \times_{G_3} \overleftarrow{V}\right) = \frac{1}{2H} V\sin\theta \quad \text{or} \quad \ell = \frac{-\kappa(w)\cos v_1}{K} V\sin\theta. \tag{43}$$

Also, since $V^{v_1^*} = V\sin\theta = \sqrt{2E}\sin\theta$, one gets $\left(\frac{1}{2H}\right)^2 \frac{dv_1}{ds} = \frac{1}{2H} V\sin\theta$, and since the specific angular momentum is constant along a geodesic, one has

$$\ell = \left(\frac{1}{2H}\right)^2 \frac{dv_1}{ds} \Rightarrow \frac{dv_1}{ds} = 4H^2\ell. \tag{44}$$

This expression can be rewritten in the form of the changeable angular velocity $dv_1/ds$ according to the specific energy formula where the constant angular momentum, the specific energy $E$ is expressed by the radial motion with another of the motion as

$$E = \left(\frac{dw}{ds}\right)^2 + 2H^2\ell^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{c_5}{2} + 4H^2\ell^2\right) = \cos^2\theta + 2H^2\ell^2 \quad \text{or} \quad \ell = \frac{1}{2H}\sqrt{2E}\sin\theta,$$

then, we get $\frac{2H^2\ell^2}{\sin^2\theta} = E$.

2) For the $w = \int \cos\theta ds$( $w = \frac{c_1}{4}s + d_1$) one writes $\frac{1}{\sqrt{2}}\dot{w} = \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\theta =$ constant along $\alpha(w)$, then from circular movement round an axis with radius $\left\|\overleftarrow{R}\right\| = \frac{1}{\sqrt{2}}$ or $\overleftarrow{R} = -\frac{1}{\sqrt{2}}\overleftarrow{e_2}$, that is to say the velocity $V^{w^*} = \frac{1}{\sqrt{2}}V^w = V\cos\theta = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{dw}{ds} = \sqrt{2E}\cos\theta$ in the angular direction is multiplied by the radius $\frac{1}{\sqrt{2}}$ of the circle. The first geodesic equation has the specific angular momentum, which is constant along a geodesic and hence, one can write it as follows

$$\ell = \overleftarrow{e_3}.\left(\overleftarrow{R} \times_{G_3} \overleftarrow{V}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} V\cos\theta. \tag{45}$$

Furthermore, since $\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{dw}{ds} = V\cos\theta$, one can write $\frac{1}{2}\frac{dw}{ds} = \frac{1}{\sqrt{2}}V\cos\theta$, and that the specific angular momentum is constant along a geodesic, one gets $2\ell = \frac{dw}{ds}$. Hence, from the changeable angular

velocity $dw/ds$ in the specific energy formula $E$ according to the constant angular momentum. Hence, $E$ is given by

$$E = \frac{1}{2}\left(\left(\frac{dw}{ds}\right)^2 + \left(\frac{1}{2H}\right)^2\left(\frac{dv_1}{ds}\right)^2\right) = 4\ell^2 + c_8H^2 = \frac{1}{2}(8\ell^2 + \sin^2\theta) \quad \text{or} \quad \ell = \sqrt{E}\cos\theta,$$

then, we get $\frac{\ell^2}{\cos^2\theta} = E$.

## 5. Discussion and Conclusion

In this paper, it is explored that the conditions of being geodesic, in which the curves can be chosen to be rectifying curves, allows one to constitute the specific energy and specific angular momentum. Also, the tube surfaces generated by rectifying curves are expressed and the some certain results of describing the rectifying geodesics are examined on the tubular surfaces in detail. Furthermore, the specific energy and the angular momentum are expressed on these tube surfaces in Galilean 3-space.

## Acknowledgements

The author wishes to express their thanks to the authors of literatures for the supplied scientific aspects and idea for this study.

## References

Ali, A. T. (2012). Position vectors of curves in the Galilean space $G_3$, *Matematicki Vesnik*, *64(249)*, 200-210.

Almaz, F., & Kulahci, M. A. (2020). Some characterizations on the special tubular surfaces in Galilean space. *Prespacetime Journal*, *11*(7), 626-636.

Almaz, F., & Kulahci, M. A. (2021). The notes on rotational surfaces in Galilean space, *International Journal of Geometric Methods in Modern Physics, 18(02)*, 2150017. https://doi.org/10.1142/S0219887821500171

Almaz, F., & Külahci, M. (2022). A survey on tube surfaces in Galilean 3-space. *Politeknik Dergisi*, *25*(3), 1133-1142. https://doi.org/10.2339/politeknik.747869

Dede, M. (2013). Tubular surfaces in Galilean space. *Mathematical Communications*, *18*(1), 209-217.

Kasap, E., & Akyildiz, F. T. (2006). Surfaces with common geodesic in Minkowski 3-space. *Applied Mathematics and Computation*, *177*(1), 260-270. https://doi.org/10.1016/j.amc.2005.11.005

Karacan, M. K., & Yayli, Y. (2008). On the geodesics of tubular surfaces in Minkowski 3-space. *Bulletin of the Malaysian Mathematical Sciences Society. Second Series*, *31*(1), 1-10.

Kuhnel, W. (2006). D*ifferential geometry curves-surfaces and manifolds*, (2nd ed.). Providence, RI, United States, American Math. Soc., 16.

Milin Šipuš, Ž., & Divjak, B. (2012). Surfaces of Constant Curvature in the Pseudo-Galilean Space. *International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences*, *2012*(1), 375264. https://doi.org/10.1155/2012/375264

Öztekin, H. B., & Tatlipinar, S. (2012). On some curves in Galilean plane and 3-dimensional Galilean space. *Journal of Dynamical Systems and Geometric Theories*, *10*(2), 189-196. https://doi.org/10.1080/1726037X.2012.10698620

Pressley, A. (2010). *Elementary differential geometry*, second edition. London, UK. Springer-Verlag London Limited.

Ro, J. S., & Yoon, D. W. (2009). Tubes of Weingarten types in a Euclidean 3-space. *Journal of the Chungcheong Mathematical Society*, *22*(3), 359-359.

Röschel, O. (1984). *Die Geometrie des Galileischen Raumes*, Bericht der Mathematisch Statistischen Sektion in der Forschungs-Gesellschaft Joanneum, Bericht Nr. 256, Habilitationsschrift, Leoben.

Röschel, O. (1986). *Die Geometrie des Galileischen Raumes*, Forschungszentrum Graz Research Centre, Austria.

Saad, A., & Low, R. J. (2014). A generalized Clairaut's theorem in Minkowski space, *Journal of Geometry and Symmetry in Physics, 35*, 103-111.

Walecka, J. D. (2007). *Introduction to general relativity*. World Scientific, Singapore.

Walecka, J. D. (2013). *Topics in modern physics*: *Theoretical foundations*. World Scientific.

Yaglom, I. M. (1979). *A simple non-Euclidean geometry and its physical basis.* Springer-Verlag, New York Inc.

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed

Research Article

# A Hybrid Technique for Detection and Handling Noise in Binary Classification

**Nur UYLAŞ SATI**

Muğla Sıtkı Koçman University, Bodrum Vocational High School, Department of Motor Vehicles and Transportation Technologies, 48100, Muğla, Türkiye,
Corresponding author e-mail: nursati@mu.edu.tr

**Abstract:** Binary classification is a widely utilized method in data mining. However, the presence of noise within the training dataset can significantly impact classification accuracy. Our aim in this study is to identify such noisy data by using polyhedral conic functions. Then the dataset is reconstructed by making the necessary changes to enhance the effectiveness of binary classification studies by improving the quality of the training data.

**Keywords:** Binary classification, Data mining, Mathematical optimization, Noisy data detection, Polyhedral conic functions

## İkili Sınıflandırmada Gürültünün Algılanması ve Ele Alınması için Hibrit Bir Teknik

**Öz:** İkili sınıflandırma, günümüzde veri madenciliği araştırmacıları tarafından sıkça kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde, eğitim kümesindeki verilerde saklı gürültü doğruluk değerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu çalışmada amacımız bu gürültü verilerini çok yüzlü konik fonksiyonlar yardımıyla belirlemek ve sonrasında gerekli değişiklikleri yaparak yeniden oluşturduğumuz eğitim veri kümesi ile ikili sınıflandırma çalışmalarında daha etkili sonuçlar elde etmektir.

**Anahtar Kelimeler:** Çok yüzlü konik fonksiyonlar, Gürültülü veri tespiti, İkili sınıflandırma, Matematiksel optimizasyon, Veri madenciliği

## 1. Introduction

With the progress of technological developments, the amount of data created today has notably increased. As a result, data mining frequently stands out in academic studies. Data mining is the process of extracting patterns from large datasets using techniques from machine learning, statistics, and database systems. There are many methods used in data mining applications (Bramer, 2020). In the real world there are so much concerning a specific domain and data mining applications can use these data for many different purposes. Data used as input for Data Mining algorithms in real-world scenarios are influenced by various factors, with noise being a critical one (Wang et al., 1995). Noise is an inherent issue that impacts both the data collection and preparation stages in Data Mining applications, where errors frequently arise. There are two primary sources of noise: implicit errors caused by measurement tools, such as different sensor types, and random errors introduced during batch processes or by experts during data gathering, as seen in document digitalization processes (Zhu & Wu, 2004).

Various studies have been conducted in the literature to reduce the impact of noisy datasets on classification processes for data mining. One common approach is the use of noise filtering techniques, which aim to detect and remove noisy instances before the application of machine learning algorithms. For instance, Szeghalmy and Fazekas (2024) presented a comprehensive review of noise filtering

Received: 04.02.2025
Accepted: 14.07.2025

**How to cite:** Uylaş Satı, N. (2025). A hybrid technique for detection and handling noise in binary classification. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 584-595. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1632877

methods, highlighting that filtering can significantly improve the performance of classifiers, especially when dealing with highly imbalanced or noisy datasets.

Another widely adopted method in the literature is the integration of robust algorithms that are designed to tolerate noise. Artificial Neural Network (ANN), Support Vector Machines (SVM) and Decision Trees, such as C4.5, have been frequently used due to their ability to handle noisy data effectively. Studies like those by Patil and Deshmukh (2011) and Kumar et al. (2005) have demonstrated that these algorithms, when combined with noise-handling mechanisms, perform well even in the presence of significant noise levels.

In addition to noise filtering and robust algorithms, ensemble learning methods have also been explored as a way to reduce the negative impact of noisy data on classification. Methods such as Bagging and Boosting, as demonstrated in the work of Blaszczynski and Stefanowski (2015), combine the predictions of multiple models to produce more accurate and stable results in noisy environments. The resilience of ensemble methods to noise makes them a popular choice in practical applications where noise is unavoidable.

More recent research has focused on hybrid techniques that combine noise detection, data cleaning, and robust classification models. For example, Segata et al. (2010) proposed a hybrid noise filtering method that incorporates both local and global noise detection mechanisms to enhance the robustness of classifiers. Their results indicated a significant improvement in classification accuracy across multiple noisy datasets.

Finally, deep learning approaches have gained increasing attention in handling noisy datasets. Although deep learning models are generally noise-sensitive, techniques such as data augmentation, dropout, and robust loss functions have been proposed to alleviate the noise impact. A study by Karimi et al. (2020) presented recommendations on methods that can be used to alleviate the effects of different types of label noise on deep models trained for medical image analysis.

These studies underscore the importance of addressing noise in data mining applications and highlight the diversity of methods available to handle this issue, from traditional noise filtering techniques to advanced machine learning algorithms and hybrid approaches.

In this paper, we used a hybrid technique that detects the noisy data by a single classifier learning method and fixes the labels correctly to increase the accuracy performance of the classification methods. A modified relaxed separation via polyhedral conic functions method is utilized in detecting the noise then their labels are corrected by exchanging 0-1.

The use of polyhedral conic functions (PCFs) in binary classification has gained attention due to their ability to represent flexible and robust decision boundaries. In contrast to traditional linear classifiers, PCF-based models use polyhedral surfaces to separate the data, offering better adaptability, especially in noisy or high-dimensional contexts. Early theoretical contributions, such as those by Mangasarian (2002) and Gasimov and Ozturk (2006), laid the foundation for conic separation methods. Further developments by Uylas (2013), Astorino et al. (2014), Ozturk and Çiftçi (2015), Uylas Sati (2015) and others have shown how such techniques can improve the robustness of classification. Thus, the integration of PCF-based separation into noise-handling frameworks can contribute to more effective and interpretable classification systems.

All used methods are explained in Section 2. In the Subsection 2.4, the hybrid learning algorithm is defined for detecting noisy data by combining the expressed methods after making some minor changes within. Section 3 gives the experimental results of the suggested algorithm. Comparisons with state-of-the-art classification algorithms according to the accuracy and running time performances are presented in tables. Moreover, finally Section 4 concludes the paper.

## 2. Materials and Methods

In this section, the used materials in the suggested algorithm, and utilized methods, clustering and classification with polyhedral conic functions, are explained in detail respectively. Finally the suggested hybrid algorithm that handles the noisy data is discussed and presented in a pseudo code.

### 2.1. Dataset descriptions

The datasets used in this study were selected based on their frequent usage in the literature for benchmarking classification and noise-handling techniques and obtained from UCI Machine Learning Repository (Brodley & Friedl, 1999; Zhu & Wu, 2004; Saez et al., 2016). They represent a range of real-world scenarios with varying levels of class imbalance, feature types (integer, float), number of attributes, and known issues with label or attribute noise. For example, the Pima Indians Diabetes dataset has been widely used in studies related to noisy data due to its known inconsistencies and missing values. The Vehicle and Ecoli datasets are also commonly used in noise filtering benchmarks because of their overlapping class structures. Table 1 provides a summary of the main properties of the datasets and also datasets' details are given below (Kelly et al., 2023):

- Pima Indians Diabetes Dataset:

Description: Contains medical data on Pima Indian women, including 8 numeric attributes related to health, and a binary outcome variable that indicates whether a patient is likely to develop diabetes (1) or not (0).
Noise: Known for missing values and possible inaccuracies in medical records.

- Breast Cancer Wisconsin (Original) Dataset:

Description: Contains data on breast cancer cases, with 10 numeric features derived from cell images, and a binary outcome (benign or malignant).
Noise: Contains missing values and potential mislabeling.

- Statlog (Heart) Dataset:

Description: Contains 13 numeric features related to heart disease diagnostics, with a binary outcome indicating the presence of heart disease.
Noise: Contains missing values and potential inaccuracies in medical data.

- Haberman's Survival Dataset:

Description: Contains data on the survival of patients who had undergone surgery for breast cancer, with 3 numeric features, and a binary outcome indicating survival status.
Noise: Includes inconsistencies in medical records and survival data.

- Liver Disorders (BUPA Liver Disorders Dataset):

Description: Contains data from blood tests that might be indicative of liver disorders in patients. There are 6 numeric features, such as mean corpuscular volume and alkaline phosphatase, and a binary outcome indicating whether a patient has liver disorders.
Noise: This dataset is known for variability and possible inaccuracies in medical test results, as well as missing values. This variability can introduce noise and make the dataset challenging for classification tasks.

- Ecoli Dataset (specifically Ecoli 0-1):

Description: Contains information about Ecoli proteins, with 7 numeric features representing properties like the protein's amino acid composition and its cellular location. The dataset has multiple classes, but it can be used for binary classification ("0" for cp (cytoplasm) and "1" for im (inner membrane)
Noise: This dataset can be noisy due to overlapping classes and errors in the experimental determination of protein properties, making it difficult to classify the proteins accurately.

- Vehicle Silhouettes Dataset:

Description: Contains features extracted from the silhouettes of four types of vehicles (bus, opel, saab, and van). There are 18 numeric features derived from images, such as compactness and circularity. For binary classification, one can distinguish between two specific vehicle types.
Noise: This dataset is noisy due to potential errors in feature extraction and the similarity between the shapes of different vehicle types. Variations in the quality and conditions of the original images can also contribute to noise.

Table 1. Dataset details

| No | Dataset Name | Feature Type(s) | Number of Instances | Number of Features | Class Type | Known Issues | Reference Examples |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Breast Cancer Wisconsin (Original) | Integer/Float | 699 | 10 | Binary | Missing values, class imbalance | Brodley & Friedl (1999) |
| 2 | Statlog (Heart) | Integer/Float | 270 | 13 | Binary | Class imbalance | Zhu & Wu (2004) |
| 3 | Haberman's Survival | Integer | 306 | 3 | Binary | Strong class imbalance | Sáez et al. (2016) |
| 4 | Liver Disorders (BUPA) | Float | 345 | 6 | Binary | Attribute noise, no clear class def. | Zhu & Wu (2004) |
| 5 | Ecoli (0–1 subset) | Float | 143 | 7 | Binary | Class overlap | Brodley & Friedl (1999) |
| 6 | Vehicle Silhouettes | Integer/Float | 846 | 18 | Multiclass* | High dimensionality, feature noise | Sáez et al. (2016) |

* Vehicle dataset originally has 4 classes; it was binarized for the experiments.

### 2.2. Clustering

Clustering is an important unsupervised learning method in data mining since it deals with unlabeled data. The meaningful grouping of such unlabeled data is regarded as data clustering. The goal is to group unlabeled data so that the data objects whose characteristics and attributes are similar are together in a cluster such that the similarities of data objects within the same clusters are higher when compared with other clusters' data objects (Ikotun et al., 2023). The most popular clustering method is *k*-means method that partitions the dataset into *k* groups (Bagirov & Mardaneh, 2006).

In our algorithm we are dealing with labeled datasets as opposed to clustering, which typically involves unlabeled data. We will just use the *k*-means method, commonly used clustering method, as a preliminary step in our proposed hybrid algorithm to determine central points in initialization of the classification phase. It will be mentioned in the pseudo code of Algorithm 2 given in Section 2.4.

### 2.3. Classification via polyhedral conic functions

Separation with Polyhedral conic functions (PCFs) have been defined in 2006 by Gasimov and Öztürk with the aim of classification of binary datasets (Gasimov & Ozturk, 2006). Conic separation's through proofs and analyses can also be found in Kasımbeyli (2010) and Astorino et al. (2014).

Polyhedral conic functions are defined as follows in Gasimov & Ozturk (2006):

$$g_{(w,\varepsilon,\gamma,a)}: R^n \to R = w'(x-a) + \varepsilon\|x-a\|_1 - \gamma, \quad (1)$$

where $w, a \in R^n, \varepsilon, \gamma \in R, w'x = w_1x_1 + \cdots + w_nx_n$, and $\|x\|_1 = |x_1| + \cdots + |x_n|$.
The first defined PCF classification algorithm's pseudo code is given below :

Algorithm 1: (Classification via polyhedral conic functions (PCFs))

Let A and B sets as given below:
$A = \{a^i \epsilon R^n, i \epsilon I\}, B = \{b^j \epsilon R^n, j \epsilon J\}$ where $I = \{1, \dots, m\}, J = \{1, \dots, p\}$ .
Step 0. (Initialization step) Let $l$=1, $I_l$=I, $A_l$=A and go to step 1.
Step 1. Let $a_l$ be an arbitrary point of A. Solve subproblem ($P_l$)

$$(P_l) \ \min \left(\frac{y' e_m}{m}\right), \tag{2}$$

$$w(a^i - a^l) + \varepsilon \left\| a^i - a^l \right\|_1 - \gamma + 1 \leq y_i, i \epsilon I_l \tag{3}$$

$$-w(b^j - a^l) - \varepsilon \left\| b^j - a^l \right\|_1 + \gamma + 1 \leq 0, j \epsilon J \tag{4}$$

$$y = (y_1, \dots, y_m) \epsilon R_+^m, w \epsilon R^n, \varepsilon \epsilon R, \gamma \geq 1$$

Let $w_l, \varepsilon_l, \gamma_l, y_l$, a solution of $P_l$ .
Let $g_l(x) = g_{(w_l, \varepsilon_l, \gamma_l, a_l)}(x)$.
Step 2. Let $I_{l+1} = \{i \epsilon I_l : g_l(a^i) + 1 > 0\}, A_{l+1} = \{a_i \epsilon A_l : i \epsilon I_{l+1}\}$ , $l$=$l$+1. If $A_l \neq \emptyset$ go to Step 1.
Step 3. Define the function g(x) (separating the sets A and B) as

$$g(x) = \ \min \ g_l(x), \tag{5}$$

and stop.

In this study the developed one of this method will be used to detect the noisy points. It will be explained in Subsection 2.4.

### 2.4. Suggested algorithm for handling noisy data

There are many pcf algorithms defined in the literature (Gasimov & Ozturk, 2006; Uylas, 2013; Uylas Sati, 2015; Ozturk & Ciftci, 2015). The Algorithm 1 in subsection 2.3 can seperate the classes with an accuracy of %100 (Gasimov & Ozturk, 2006). The aim in this study, is to find the noisy points, therefore relaxed one in Uylas Sati (2015) is preferred. The suggested algorithm for detecting and handling the noisy data is presented below in pseudo code.

Algorithm 2: (Detecting and Handling noisy data)

Input: A (majority dataset)= $\{a^i \epsilon A, i = 1, \dots, n\}$, and B (minority dataset)= $\{b^j \epsilon B, j = 1, \dots, m\}$

% PCF Algorithm for Relaxed Separation

Step 0. (Initialization step) Implement clustering algorithm on the set of A. Let s be the number of clusters and $k$=1. $I_k$=I.

Step 1. Let $a_k$ be the center of $k$ th cluster. Solve subproblem $P_k$

$$(P_k) \ \min \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} y_i + C \frac{1}{p} \sum_{j=1}^{p} z_j, \tag{6}$$

$$w(a^i - a_k) + \varepsilon \left\| a^i - a_k \right\|_1 - \gamma + 1 \leq y_i, \forall i \epsilon I_k \tag{7}$$

$$-w(b^j - a_k) - \varepsilon \left\| b^j - a_k \right\|_1 + \gamma - 1 \leq z_j, \forall j \epsilon J \tag{8}$$

$$y_i, z_j \geq 0, C \geq 1, w \epsilon R^n, \varepsilon \epsilon R, \gamma \geq 1$$

Let $w_s, \varepsilon_s, \gamma_s, y_s$, a solution of ($P_k$ ).
Let $g_k(x) = g_{(w_k, \varepsilon_k, \gamma_k, a_k)}(x)$.
Step 2. If $k < s$, let $k$=$k$+1. $I_k = \{i \epsilon I_{k-1} : g_{k-1}(a^i) > 0\}$. And go to Step 1.
Step 3. Determine the function g(x) (separating the sets A and B) as follows:

$$g(x) = \min g_k(x). \quad (9)$$

%Determining the noisy points

Step 4: Determine the noisy A points as nsyA={$a_i$: g($a_i$)>0} set, number of the noisy A points is $(nsyA)_s$=NA.
Step 5: Determine the noisy B points as nsyB={$b_i$: g($b_i$)<0} set, number of the noisy B points is $(nsyB)_s$=NB.

% Correction of noisy data labels

Step 6: Relabel every nsyA points as B and relabel every nsyB points as A.

Firstly, clustering is applied on one of the given class in the dataset with a defined "*k"* number, to find the center points to use in defining the separator polyhedral conic functions. Then by the defined "C" parameter, a relaxed classification is done. The term relaxed classification refers to a strategy where strict class separability constraints are softened, allowing for a degree of overlap or margin violation in the classification boundary. This approach is particularly useful in noisy datasets, where a hard-margin classifier may fail to generalize (Liu et al., 2024). After the classification, the wrong classified ones are obtained by a control function. These data are called as noisy data. In the continuation of the process, the labels of the noisy data were modified to be correct in order to handle them and improve accuracy in classification tasks. Since we are working with a binary labeled dataset, this adjustment is easily made by exchanging the label values "0" and "1".

In the suggested algorithm defining the number of the clusters "k" and the "C" penalty parameter is the most important part since the chosen numbers directly effects the number of the noisy data found. If the number of the separator polyhedral conic functions increases since a great number of cluster is chosen, the algorithm tends to a better separation with a good accuracy and it can also miss out the noisy ones.

In the suggested Algorithm 2, Step 0 to Step 3 is same as the algorithm defined in Uylas Sati, (2015) and Ozturk & Ciftci, (2015). Step 4 and Step 5 are the processes to detect the noisy data by the use of the separating pcfs and Step 6 is applied for handling the noisy data to increase the accuracy of classification.

## 3. Results and Discussion

To facilitate the comprehension of the proposed Algorithm 2 with visual graphics, a synthetic dataset (15×3) was created and the Algorithm 2 was implemented on this dataset. The synthetic data' labels (last column) and attributes (second and third columns) are given in the Table 2. Label "1" corresponds to the instances belonging to class A, while Label "0" corresponds to those belonging to class B.

Table 2. Synthetic noisy dataset (15×3)

| No | Feature 1 | Feature 2 | Label |
|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 2 | 2 | 1 |
| 3 | 3 | 3 | 1 |
| 4 | 5 | 5 | 1 |
| 5 | 8 | 3.5 | 1 |
| 6 | 10 | 1.5 | 1 |
| 7 | 12 | 2.5 | 1 |
| 8 | 15 | 4 | 1 |
| 9 | 16 | 5 | 1 |
| 10 | 4 | 4 | 0 |
| 11 | 5 | 1 | 0 |
| 12 | 6 | 2 | 0 |
| 13 | 7 | 2.5 | 0 |
| 14 | 8 | 4 | 0 |
| 15 | 14 | 3.5 | 0 |

The suggested Algorithm 2 was implemented on Intel(R) Core(TM) i5-8250U CPU @ 1.60GHz 1.80 GHz, 4 Gb Ram, 64 bit operating system. The codes were written in MATLAB R2016a.

Obtained function graphs after the relaxed classification is given in the Figure 1 in two and three dimensional space. As can be seen from the Figure 1, since "*k*" was defined as 2 in *k*-means clustering method in the initialization step, two functions were generated. In the Figure 1 and Figure 2, circles and crosses represents A (label "1") and B (label "0") point respectively.

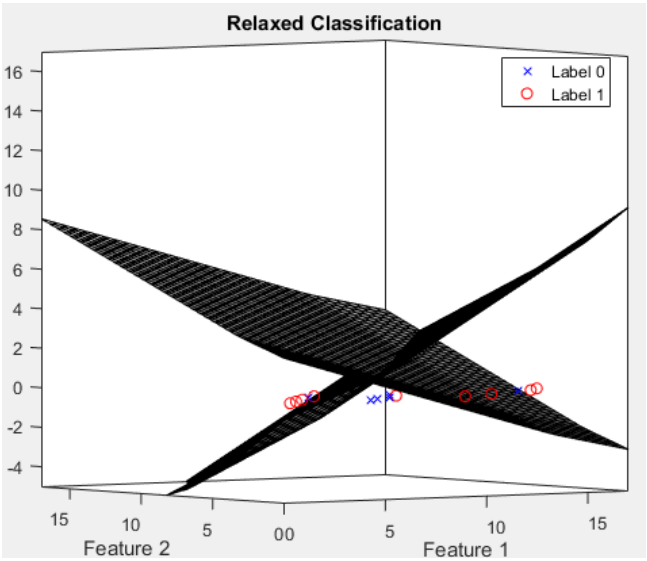



Figure 1. Visualization of the relaxed classification in 3D space.

The plot in Figure 1 demonstrates the distribution of data points from two classes (Label "0" and Label "1") in a 3D feature space, along with the separating surfaces obtained via the relaxed polyhedral conic classification method. The relaxed separation allows a soft margin between the classes, accommodating possible noise or overlap.

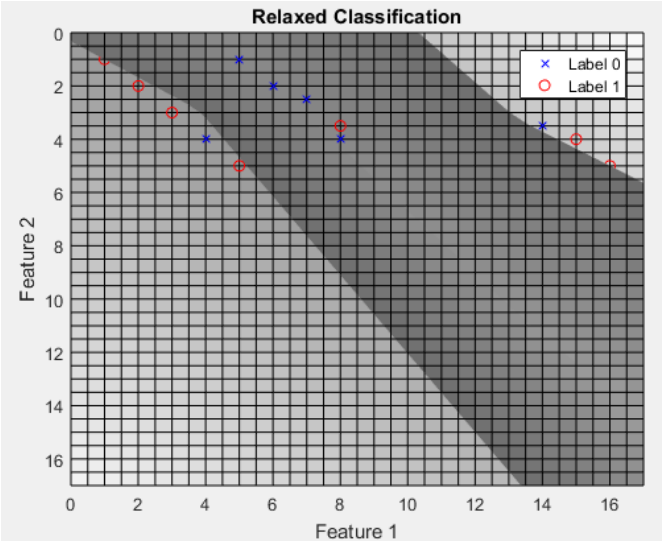



Figure 2. Visualization of the relaxed classification in 3D space.

2D projection in Figure 2, shows the same dataset with the decision boundaries shaded according to classification confidence or separability. The darker region indicates higher certainty for one class over the other, highlighting the effect of relaxed separation on a noisier or overlapping dataset.

Three noisy data, ([8; 3.5] from A and [4; 4], [14; 3.5] from B) detected in Algorithm 2 Steps 4 and 5. After detecting these three noisy data, they were relabeled by exchanging the labels in Algorithm 2 Step 6 as can be seen from the matrices in Figure 3. The first matrix represents the original dataset, while the second matrix corresponds to the new (noise-processed) version. In both matrices, each row denotes a data instance and each column corresponds to a feature, with the last column indicating the class label. The label-exchanged data points are highlighted in bold in the second matrix.

15x3 double

| | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 2 | 2 | 1 |
| 3 | 3 | 3 | 1 |
| 4 | 5 | 5 | 1 |
| 5 | 8 | 3.5000 | 1 |
| 6 | 10 | 1.5000 | 1 |
| 7 | 12 | 2.5000 | 1 |
| 8 | 15 | 4 | 1 |
| 9 | 16 | 5 | 1 |
| 10 | 4 | 4 | 0 |
| 11 | 5 | 1 | 0 |
| 12 | 6 | 2 | 0 |
| 13 | 7 | 2.5000 | 0 |
| 14 | 8 | 4 | 0 |
| 15 | 14 | 3.5000 | 0 |

15x3 double

| | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 2 | 2 | 1 |
| 3 | 3 | 3 | 1 |
| 4 | 5 | 5 | 1 |
| 5 | **8** | **3.5000** | **0** |
| 6 | 10 | 1.5000 | 1 |
| 7 | 12 | 2.5000 | 1 |
| 8 | 15 | 4 | 1 |
| 9 | 16 | 5 | 1 |
| 10 | **4** | **4** | **1** |
| 11 | 5 | 1 | 0 |
| 12 | 6 | 2 | 0 |
| 13 | 7 | 2.5000 | 0 |
| 14 | 8 | 4 | 0 |
| 15 | **14** | **3.5000** | **1** |

Figure 3. Original and new (noise-processed) datasets with label-exchanged instances highlighted in bold.

To evaluate the proposed Algorithm 2, seven real-world binary noisy datasets from the UCI Machine Learning Repository were utilized (Kelly et al., 2023). The datasets' details are presented in Section 2.1 in Table 1.

Initially, the suggested Algorithm 2 was implemented on these datasets by utilizing MATLAB as custom code development is required. The resulting new datasets were then applied to state-of-the-art classification algorithms, including Naive Bayes, Logistics, Classification via Regression(ClssfVReg), and J48, using the WEKA machine learning software. For comparison, both

the original datasets' and new datasets' (obtained after Algorithm 2) accuracy, cross-validation (CrossVld) and running time results are given in Table 3.

Table 3. Cross validation (%), accuracy (%) and running time (sec.) results of the classification algorithms on the original and corrected datasets

| **Algorithms** | **Performance Metrics** | | **Breast Cancer** | **Ecoli 01** | **Haber man** | **Hearth** | **Liver** | **Pima** | **Vehicle** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Naive Bayes | Accuracy | Original | 93.84 | 97.72 | 75.81 | 85.18 | 56.81 | 76.30 | **65.72** |
| | | New | **96.13** | **98.63** | **87.58** | **95.55** | **75.36** | **83.46** | 64.18 |
| | CrossVld | Original | 92.97 | 97.27 | 74.50 | 83.70 | 55.36 | 76.30 | **66.07** |
| | | New | **94.90** | **98.18** | **86.60** | **93.70** | **75.94** | **82.29** | 64.53 |
| | Running Time | Original | 0.01 | 0.01 | 0 | 0 | 0 | 0.01 | 0.02 |
| | | New | **0** | **0.01** | **0** | **0** | **0** | **0.01** | **0.01** |
| ClssfVReg | Accuracy | Original | 98.41 | **99.09** | 74.50 | 85.15 | 77.97 | 77.34 | **99.05** |
| | | New | **99.47** | 98.63 | **94.44** | **97.77** | **95.65** | **96.22** | 98.81 |
| | CrossVld | Original | 94.02 | **98.63** | 71.24 | 80 | 72.46 | 76.69 | 95.5 |
| | | New | **97.01** | 97.72 | **92.48** | **91.11** | **89.27** | **89.19** | **96.09** |
| | Running Time | Original | 0.11 | 0.1 | 0.17 | 0.27 | 0.1 | 0.33 | 0.26 |
| | | New | **0.04** | **0.03** | **0.03** | **0.03** | **0.04** | **0.05** | **0.07** |
| Logistics | Accuracy | Original | 100 | 98.64 | 74.83 | 85.55 | 70.43 | 78.25 | 97.99 |
| | | New | **100** | **100** | **87.25** | **100** | **89.27** | **91.53** | **100** |
| | CrossVld | Original | 93.84 | **98.18** | 74.83 | 83.70 | 68.11 | 77.25 | 97.16 |
| | | New | **97.53** | 97.27 | **86.92** | **95.55** | **89.27** | **90.49** | **99.05** |
| | Running Time | Original | 0.11 | 0.1 | 0.01 | 0.27 | 0.01 | 0.05 | 0.08 |
| | | New | **0.1** | 1.55 | **0** | **0** | **0** | **0.01** | **0.06** |
| J48 | Accuracy | Original | 99.12 | 99.09 | 77.12 | 91.48 | 84.63 | 84.11 | **98.69** |
| | | New | **99.64** | **99.54** | **98.03** | **97.40** | **97.39** | **97.78** | 98.22 |
| | CrossVld | Original | 93.32 | **98.63** | 71.56 | 76.66 | 68.69 | 73.82 | **93.26** |
| | | New | **96.48** | 97.72 | **94.77** | **92.22** | **82.31** | **86.06** | 93.02 |
| | Running Time | Original | 0.07 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.02 | 0.05 | 0.08 |
| | | New | **0.01** | **0** | **0** | **0** | **0.01** | **0.02** | **0.04** |

When we analyze the results given in Table 3 according to accuracy values of classification algorithms, it is seen that the new datasets' results are better than the original ones mostly. The best results are shown in bold font. Just the original Ecoli and Vehicle datasets' accuracies are better in some classification results. This may be attributed to the structural characteristics of these datasets. For instance, the Ecoli dataset contains a relatively small number of instances with multiple overlapping classes and continuous features with skewed distributions, which may reduce the effectiveness of the relaxed separation approach. Similarly, the Vehicle dataset includes a mix of correlated numeric features and complex class boundaries, which might not benefit as much from the applied transformation. Additionally, the fixed parameter values used in relaxed separation may not be optimal for such datasets. Although fixed values of $k = 2$ and $C = 10$ were used in the experiments based on their consistently strong performance across the selected datasets, a more comprehensive sensitivity analysis exploring different parameter settings is recommended for future studies to better understand the generalizability and robustness of the proposed method according to the fixed parameters.

In Table 4 the paired t-test results comparing classification accuracy on original vs. new (noise-processed) datasets are presented to strength the reliability and robustness of our findings. The results indicate statistically significant improvements across all classifiers: Naive Bayes ($p = 0.0381$), regression-based classifier ($p = 0.0322$), Logistic Regression ($p = 0.0209$), and J48 ($p = 0.0492$). These findings further validate the effectiveness of the proposed hybrid noise-handling method.

Table 4. Paired t-test results on original vs. new (noise-processed) datasets

| Classifier | t-statistic | p-value | Interpretation |
|---|---|---|---|
| Naive Bayes | –2.648 | 0.0381 | **Significant** ($p < 0.05$) |
| Classifier w/ Reg | –2.774 | 0.0322 | **Significant** ($p < 0.05$) |
| Logistic Regression | –3.110 | 0.0209 | **Significant** ($p < 0.05$) |
| J48 | –2.459 | 0.0492 | **Significant** ($p < 0.05$) |

When we analyze the results according to the running times, it is seen that classification tasks performed on the new (noise-processed) datasets generally exhibit lower runtime values compared to those performed on the original datasets. This suggests that the preprocessing step not only improves classification performance but also enhances computational efficiency during the classification phase. However, it should be noted that these runtime values do not include the time spent on the initial noise-handling process implemented in MATLAB, which introduces an additional computational cost. Moreover, as the number of instances and especially the dimensionality of the dataset increases, the matrix operations required by the proposed algorithm such as distance computations, centroid calculations, and classification function construction are expected to lead to longer processing times. Thus, while the approach is computationally feasible for small to mid-sized datasets, applying it to large-scale or high-dimensional data may require further optimization or the use of dimensionality reduction and parallel computing techniques. We consider this a valuable direction for future research.

To assess the effectiveness of the proposed noise-handling approach, we compared the classification performance of four widely-used classifiers on both the original and the new (noise-processed) datasets. Rather than performing a direct algorithm-to-algorithm comparison with existing noise filtering techniques, we focused on evaluating how our method improves data quality in terms of classification accuracy. This evaluation strategy aims to demonstrate the practical benefits of the algorithm in real-world classification scenarios.

Although a direct comparison with popular noise filtering techniques is not included in this study, we acknowledge the importance of such comparisons. Future work may involve benchmarking our approach against these established methods to further validate its effectiveness and identify contexts where it performs best.

## 4. Conclusion

In this paper, we aim to handle the noisy data in binary datasets. We utilize the defined pcf separation algorithm to detect the noise in the dataset. Rather than removing noisy instances, as done in

noise filtering techniques, we propose exchanging the labels, given that the study focuses on binary datasets. It prevented a reduction in the number of data, which is of great importance in classification. At the same time, we achieved efficient results in terms of both accuracy and runtime in the classification algorithms on the new (noise processed) datasets.

However, we acknowledge some limitations of the proposed method. The fixed parameters (k and C) used in Algorithm 2 may not generalize well across all datasets, and the computational cost of matrix operations may become significant as dataset size increases. To address scalability and generalizability, future research could focus on optimizing these parameters dynamically, incorporating dimensionality reduction techniques, or developing distributed implementations to handle high-dimensional or large-scale data more efficiently. Furthermore Algorithm 2 can be extended for multi-class datasets by implementing a more comprehensive procedure (e.g., re-identifying the classes of noisy instances from scratch using alternative techniques) instead of simply exchanging the 0–1 labels.

## References

Astorino, A., Gaudioso, M., & Seeger, A. (2014). Conic separation of finite sets I. The homogeneous case. *Journal of Convex Analysis, 21*(1), 1-28.

Bagirov, A. M., & Mardaneh, K. (2006). Modified global *k*-means algorithm for clustering in gene expression data sets. *In Proceedings of The 2006 Workshop on Intelligent Systems for Bioinformatics*, 73-82. https://dl.acm.org/doi/10.5555/1274172.1274176

Blaszczynski, J., & Stefanowski, J. (2015). Neighbourhood sampling in bagging for imbalanced data. *Neurocomputing, 150*, 529-542. https://doi.org/10.1016/j.neucom.2014.07.064

Bramer, M. (2020). *Principles of data mining*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4471-7493-6

Brodley, C. E., & Friedl, M. A. (1999). Identifying mislabeled training data. *Journal of Artificial Intelligence Research, 11*, 131–167. https://doi.org/ 10.1613/jair.606

Gasimov, R. N., & Ozturk, G. (2006). Separation via polyhedral conic functions. *Optimization Methods and Software, 21*(4), 527-540. https://doi.org/10.1080/10556780600723252

Ikotun, A. M., Ezugwu, A. E., Abualigah, L., Abuhaija, B., & Heming, J. (2023). K-means clustering algorithms: A comprehensive review, variants analysis, and advances in the era of big data. *Information Sciences, 622*, 178-210. https://doi.org/10.1016/j.ins.2022.11.139

Karimi, D., Dou, H., Warfield, S. K., & Gholi, A. (2020). Deep learning with noisy labels: Exploring techniques and remedies in medical image analysis. *Medical Image Analysis, 65*, 101759. https://doi.org/10.1016/j.media.2020.101759

Kasimbeyli, R. (2010). A nonlinear cone separation theorem and scalarization in nonconvex vector optimization. *SIAM Journal on Optimization, 20*(3), 1591-1619. https://doi.org/10.1137/070694089

Kelly, M., Longjohn, R., & Nottingham, K. (2023). *UCI machine learning repository*, University of California, School of Information and Computer Science. Erişim tarihi: 28.01.2025. http://archive.ics.uci.edu/ml

Kumar, R., Jayaraman, V. K., & Kulkarni, B. D. (2005). A SVM classifier incorporating simultaneous noise reduction and feature selection: Illustrative case examples. *Pattern Recognition, 38*(1), 41-49. https://doi.org/10.1016/j.patcog.2004.06.002

Liu, J., Huang, L-W., Shao, Y-H., Chen, W-J. & Li, C-N. (2024). A nonlinear kernel SVM classifier via L0/1 soft-margin loss with classification performance. *Journal of Computational and Applied Mathematics, 437*, 115471. https://doi.org/10.1016/j.cam.2023.115471

Mangasarian, O. L. (2002). A finite Newton method for classification. *Journal of Machine Learning Research*, 3, 887–911. https://doi.org/10.1080/1055678021000028375

Ozturk, G., & Ciftci, M. (2015). Clustering based polyhedral conic functions algorithm in classification. *Journal of Industrial and Management Optimization, 11*(3), 921-932. https://doi.org/10.3934/jimo.2015.11.921

Patil, S. B., & Deshmukh, S. R. (2011, November). *Use of support vector machine, decision tree and naive Bayesian techniques for wind speed classification. In* International Conference on Power and Energy Systems (ICPES). https://doi.org/10.1109/ICPES.2011.6156687

Saez, J. A., Galar M., Luengo, J., & Herrera, F. (2016). INFFC: An iterative class noise filter based on the fusion of classifiers with noise sensitivity control. *Information Fusion, 27*, 19–32. https://doi.org/10.1016/j.inffus.2015.04.002

Segata, N., Blanzieri, E., Delany, S. J., & Cunningham, P. (2010). Noise reduction for instance-based learning with a local maximal margin approach. *Journal of Intelligent Information Systems, 35*(2), 245-264. https://doi.org/10.1007/s10844-009-0101-z

Szeghalmy, S., & Fazekas, A. (2024). A comparative study on noise filtering of imbalanced data sets. *Knowledge-Based Systems, 301*, 112236. https://doi.org/10.1016/j.knosys.2024.112236

Uylas Sati, N. (2015). A binary classification algorithm based on polyhedral conic functions. *Düzce University Journal of Science and Technology, 3*(1), 152-161.

Uylas, N. (2013). *Methods based on mathematical optimization for data classification*. (PhD), Ege University, Institute of Natural and Applied Science, Izmir, Turkey.

Wang, R. Y., Storey, V. C., & Firth, C. P. (1995). A framework for analysis of data quality research. *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering, 7*(4), 623-640. https://doi.org/10.1109/69.404034

Zhu, X., & Wu, X. (2004). Class noise vs. attribute noise: A quantitative study. *Artificial Intelligence Review, 22*(3), 177-210. https://doi.org/10.1007/s10462-004-0751-8

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed

Research Article

# A New Method for Determining the Number of Clusters Without Clustering

**Duygu Selin TURAN**

Ege University, Faculty of Science, Department of Mathematics, 35100, Izmir, Türkiye
*Corresponding author e-mail: duygu.selin.balli@ege.edu.tr

**Abstract:** Clustering methods are essential for identifying patterns in data, and the number of clusters significantly impacts the quality of results. Determining the optimal number of clusters is challenging, particularly for large datasets, as traditional methods can be computationally expensive. Developing efficient techniques to determine the number of clusters is crucial for improving both the accuracy and scalability of clustering, especially in large-scale applications. In this study, a new approach for determining the number of clusters is presented. The proposed method aims to find the number of clusters based solely on the distances between data points, without performing clustering. Similar to the Elbow method, the elbow point is found for the distances between data points, and the number of clusters is determined using this elbow point. The proposed algorithm was compared with the Elbow method using 11 real-world datasets and 4 performance metrics. The results demonstrate that the proposed method is particularly advantageous in terms of time complexity, especially as the dataset size increases.

**Keywords:** Clustering, Comparative analysis, Cluster validity index

## Kümeleme Yapmadan Küme Sayısını Belirlemek için Yeni Bir Yöntem

**Öz:** Kümeleme yöntemleri, verilerdeki örüntüleri belirlemek için önemlidir ve küme sayısı, sonuçların kalitesini önemli ölçüde etkiler. Optimal küme sayısının belirlenmesi, özellikle büyük veri setlerinde zorlu bir görevdir, çünkü geleneksel yöntemler hesaplama açısından maliyetli olabilir. Küme sayısını belirlemek için verimli tekniklerin geliştirilmesi, özellikle büyük ölçekli uygulamalarda, kümelemenin doğruluğu ve ölçeklenebilirliğini iyileştirmek için kritik öneme sahiptir. Bu çalışmada, küme sayısını belirlemek için yeni bir yaklaşım sunulmuştur. Önerilen yöntem, kümeleme yapmadan sadece veri noktaları arası uzaklıkları temel alarak küme sayısını bulmayı amaçlar. Dirsek yöntemine benzer şekilde, veri noktaları arası uzaklıklar için dirsek noktası bulunup, bu dirsek noktası yardımıyla küme sayısı belirlenir. Önerilen algoritma, Dirsek yöntemiyle 11 veri seti ve 4 performans metriği kullanılarak karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, önerilen yöntemin özellikle veri seti boyutu arttıkça zaman karmaşıklığı açısından daha avantajlı olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Karşılaştırmalı analiz, Kümeleme, Küme geçerlilik indeksi

## 1. Introduction

Clustering is a fundamental technique in unsupervised machine learning, widely used to discover hidden patterns in data. It involves grouping data points into clusters, where items within the same cluster are more similar to each other than to those in other clusters. This method is crucial for a variety of applications, such as market segmentation, fraud detection, document categorization, and pattern recognition. By organizing data into meaningful clusters, machine learning models can reveal underlying structures, enabling more effective analysis and informed decision-making (Jain, 2010).

A key challenge in clustering tasks is determining the optimal number of clusters. Unlike supervised learning, unsupervised learning does not provide predefined labels or ground truth, meaning the number of clusters must be determined based on the inherent structure of the data itself. Selecting

Received: 03.01.2025
Accepted: 13.05.2025

**How to cite:** Turan, D. S. (2025). A new method for determining the number of clusters without clustering. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 596-607. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1612608

the right number of clusters is crucial—too few clusters may fail to capture important patterns, while too many could lead to overly complex models that suffer from overfitting and poor generalization (Halkidi & Vazirgiannis, 2001).

Several methods have been proposed to determine the ideal number of clusters. Among the most widely used are the elbow method, silhouette score, and gap statistics. Each of these approaches has its advantages, and the choice of method depends on the specific dataset and task. These techniques generally assess how well the data is grouped, focusing on factors such as compactness, separation, and the overall quality of the clusters (Halkidi & Vazirgiannis, 2001).

One of the most commonly used techniques for determining the optimal number of clusters is the elbow method. This approach involves running a clustering algorithm (such as K-means) for a range of cluster values $k$ and calculating the corresponding within-cluster sum of squares (WCSS) or sum of squared errors (SSE). A plot is then created, showing SSE against the number of clusters. The "elbow" point on the curve indicates the optimal number of clusters, where the rate of SSE reduction slows considerably, suggesting that adding more clusters no longer significantly improves the model's performance (Thorndike, 1953; Halkidi & Vazirgiannis, 2001).

While the elbow method is both simple and effective, it does have some limitations. In certain cases, the plot may not exhibit a clear elbow, making it difficult to determine the ideal number of clusters. In such situations, alternative techniques, like the silhouette score or gap statistics, can provide further insights (Thorndike, 1953).

The silhouette score measures how well an object fits within its assigned cluster compared to other clusters. A higher silhouette score indicates that the clusters are well-defined, compact, and distinct. By calculating the silhouette score for different values of $k$, the optimal number of clusters can be identified by selecting the value that maximizes this score, ensuring that the clusters are both cohesive and well-separated. The gap statistic compares the clustering performance of the actual data with the expected performance of random clustering. It measures the difference, or gap between the clustering quality for a specific $k$ and the expected quality from random clustering. A larger gap suggests that the clustering structure is significant and not due to random chance. This method is particularly useful for identifying the optimal number of clusters in datasets with complex or unclear structures (Halkidi & Vazirgiannis, 2001).

There are several well-established methods for determining the optimal number of clusters, such as the Davies-Bouldin index, the Dunn index, and the silhouette score. While these approaches are widely used and offer useful insights, they each have their own limitations, such as sensitivity to noise or difficulty in handling complex data distributions. As datasets become increasingly large and intricate, especially in high-dimensional spaces, traditional methods may struggle to provide reliable results. This underscores the need for developing new techniques that can more effectively handle diverse and challenging data structures, leading to more accurate and scalable solutions for selecting the optimal number of clusters. By doing so, we can ensure more precise cluster identification and improve the quality of clustering outcomes (Li et al., 2016).

Kothari and Pitts proposed a novel method for determining the number of clusters by minimizing a regularized cost function that accounts for both the distances of data points from cluster centers and the distances between neighboring cluster centers. Their approach identifies the optimal number of clusters based on persistence across varying values of a scale parameter, with simulations demonstrating its effectiveness (Kothari & Pitts, 1999).

Jung et al. propose a novel decision criterion for determining the optimal number of clusters in hierarchical clustering. They introduce a method that analyzes the stability of cluster solutions by examining the effect of different cut levels in the dendrogram, helping to identify the most appropriate number of clusters based on where the clustering structure shows the most significant changes (Jung et al., 2003).

Pakhira proposed a method for determining the number of clusters before performing clustering by using internal validation criteria based on the characteristics of the data set. The approach involves analyzing the data set and calculating metrics such as inertia or silhouette score to identify the optimal number of clusters. The method is demonstrated through simulations, showing that it effectively identifies the correct number of clusters for various data sets, improving the accuracy of clustering algorithms (Pakhira, 2012).

Akogul and Erisoglu proposed a method for determining the optimal number of clusters in model-based clustering using BIC and AIC criteria, balancing model accuracy and complexity. Their approach was tested through simulations, showing it provides more accurate and reliable clustering results compared to traditional methods (Akogul & Erisoglu, 2017).

Karna and Gibert proposed a general criterion to automatically determine the number of clusters in hierarchical clustering by performing a dendrogram cut, using six original criteria based on the Calinski-Harabasz index. The methodology was tested on 95 real-life dendrograms, showing significant reduction in CPU time and minimizing the reliance on human expertise to determine the number of clusters. Applied to 3D printer sensor data, the method enabled automatic clustering in real-time industrial applications, supporting the development of an Intelligent Decision Support System for monitoring and anomaly detection (Karna & Gibert, 2022).

Wiroonsri proposed a new cluster validity index based on the correlation between the actual distance between data points and the centroid distance of their respective clusters, overcoming the limitation of traditional indices that provide only one optimal cluster number. The proposed index offers more flexibility and better results, presenting multiple valid cluster numbers across different datasets in comparison to well-known indices (Wiroonsri, 2024).

In the paper by Doan and Nguyen, statistical and mathematical metrics such as the silhouette score, Davies-Bouldin index, and within-cluster sum of squares are used to determine the appropriate number of clusters. These measures help assess the quality of clustering by evaluating the cohesion and separation of clusters, and the method is validated through simulations (Doan & Nguyen, 2018).

In this paper, a new approach is developed to determine the appropriate number of clusters before performing the clustering process. This approach utilizes the distance matrix of data points in datasets to assist in finding determine the appropriate number of clusters. The distribution of data points in the dataset is obtained through the distance matrix. A prediction about the number of clusters is made at the point where the distributions of the data differ.

## 2. Material and Methods

In this section, the datasets used, the proposed algorithm, the Elbow method, and the metrics used for comparison are introduced.

### 2.1. Datasets

In this study, 8 real-world data sets from UCI Machine Learning Repository have been used to evaluate the performance of the proposed algorithm (Dua & Graff, 2019). The number of points of data sets ranges from 150 to 10992, the number of attributes of data points in data sets ranges from 3 to 63 and the number of classes of data sets ranges from 2 to 10. These datasets, which consist only of numerical attributes and have no missing values, are sufficiently large to assess the performance of the algorithms. A brief description of the datasets is provided in Table 1.

Table 1. A brief description of the dataset

| **Datasets** | **The number of data ($N$)** | **The number of attributes ($n$)** | **The number of classes ($n_C$)** |
|---|---|---|---|
| Iris | 150 | 4 | 3 |
| Wine | 178 | 13 | 3 |
| Heart Disease | 297 | 13 | 2 |
| Ionosphere | 351 | 34 | 2 |
| Breast Cancer | 569 | 33 | 2 |
| Pima | 768 | 8 | 2 |
| Vehicle Silhouette | 846 | 18 | 4 |

Table 1. A brief description of the dataset (continued)

| **Datasets** | **The number of data ($N$)** | **The number of attributes ($n$)** | **The number of classes ($n_C$)** |
|---|---|---|---|
| Image Segmentation | 2310 | 19 | 7 |
| Page Blocks | 5473 | 10 | 5 |
| Optical Recognition of Handwritten Digits | 5620 | 64 | 10 |
| Pen Based Recognition of Handwritten Digits | 10992 | 16 | 10 |

The Interquartile Range (IQR) method (Vinutha et al., 2018) was used to examine whether the datasets were noisy. According to the results, 7 out of 11 datasets were found to be noisy (wine, heart disease, breast cancer, pima, vehicle silhouette, page blocks, image segmentation). Therefore, it was possible to evaluate the performance of the method on noisy datasets as well.

### 2.2. The Elbow method

The Elbow Method is a technique used in cluster analysis, particularly for identifying the optimal number of clusters in K-means clustering. It works by calculating the within-cluster sum of squares (WCSS) for different values of $k$ (the number of clusters). The method identifies the elbow point on a graph of WCSS against $k$, where the inertia starts to decrease at a slower rate, suggesting the optimal number of clusters. This method was introduced by Thorndike in 1953 for hierarchical clustering but became widely used for K-means clustering. Its main advantage is its simplicity, making it easy to implement without complex assumptions about the data. However, it can be ambiguous when the elbow is not clear, and it may be sensitive to noise and outliers, potentially leading to an unclear optimal $k$. Despite these drawbacks, the Elbow Method remains popular due to its computational efficiency and ease of use (Thorndike, 1953; Kaufman & Rousseeuw, 2009). The pseudocode of Elbow method is given in Algorithm 1 (Thorndike, 1953).

**Algorithm 1:** The Elbow method
**Input:** The dataset, the number of maximum number of clusters $\max_k$
**Output:** The number of clusters

Step 1 Initialize a list to store the sum of squared errors (SSE) for each $k$ value
Step 2 **for** $k = 1$ **to** $\max_k$ **do**
Step 3 Apply the clustering algorithm (e.g., K-means) to the dataset with $k$ clusters
Step 4 Calculate the sum of squared errors (SSE) for the current $k$
Step 5 Store the SSE value in the list.
Step 6 **end**
Step 7 Plot the SSE values against the number of clusters ($k$).
Step 8 Identify the elbow point in the plot, where the SSE starts to decrease at a slower rate.
Step 9 The optimal number of clusters is the value of $k$ at the elbow point.
Step 10 Return $k$

The steps of the elbow method algorithm are as follows: First, incrementally increase the value of k from 1 to a specified maximum. For each value of $k$, apply a clustering algorithm (such as K-means) to divide the data into $k$ clusters. Then, calculate the sum of squared errors (SSE) for each $k$ value, which measures the compactness of the clusters. Next, plot the SSE values against the number of clusters ($k$) to create a graph. Finally, identify the "elbow" point on the graph, where the rate of decrease in SSE slows down, to determine the optimal number of clusters ($k$).

The elbow method is a heuristic to determine the number of clusters. Since it finds an appropriate number of clusters using a clustering algorithm like k-means, its complexity depends on the used clustering algorithm. In this paper, the k-means algorithm is used for the elbow method. The k-means

algorithm has a complexity of $O(nkdi)$, where $n$ is the number of data points, $k$ is the number of clusters, $d$ is the number of attributes (features), $i$ is the number of iterations until convergence (Hartigan & Wong, 1979; Arthur & Vassilvitskii, 2007).

Since the elbow method runs the k-means for $k_{max}$ times, the complexity of the method is $O(k_{max}nkdi)$ where $k_{max}$ is the maximum number of clusters (Tibshirani et al., 2001).

The Elbow method runs the k-means algorithm $k_{max}$ times, and since a dataset consisting of $n$ data points can have at most $n$ clusters, $k_{max}$ can be at most $n$. In this case, the worst-case time complexity of the method is $O(n^3di)$.

### 2.3. The proposed algorithm

Most of the methods in the literature determine the optimal number of clusters by using clustering algorithms. While these methods can find the optimal number of clusters, they are not suitable for large-scale datasets due to their time complexity. Therefore, it is critical to develop methods that can determine the appropriate number of clusters without performing the clustering process. In this study, a new method without clustering has been proposed, and its pseudocode is resented by Algorithm 2.

**Algorithm 2:** Finding the appropriate number of clusters
**Input:** The dataset $A$ and the distance function $d$
**Output:** The number of clusters $k$

*Step 1.* $p \leftarrow 0$
*Step 2.* **for** $i = 1$ **to** $|A| - 1$ **do**
*Step 3.* **for** $j = i + 1$ **to** $|A|$ **do**
*Step 4.* $M[p] \leftarrow [i, j, d(a^i, a^j)]$
*Step 5.* $p \leftarrow p + 1$
*Step 6.* **end**
*Step 7.* **end**
*Step 8.* Sort the $M$ corresponding to last column in ascending order
*Step 9.* Find the value where the maximum difference between consecutive values of last column in sorted $M$ occurs and keep the value at $t$
*Step 10.* $k \leftarrow 0$
*Step 11.* **for** $i = 1$ **to** $t$ **do**
*Step 12.* **if** ($M[i][0]$ is not assigned) **then**
*Step 13.* **if** ($M[i][1]$ is not assigned) **then**
*Step 14.* $k \leftarrow k + 1$
*Step 15.* Assign $M[i][0]$ and $M[i][1]$ to $k$
*Step 16.* **else**
*Step 17.* Assign $M[i][0]$ to $M[i][1]$
*Step 18.* **else**
*Step 19.* Assign $M[i][1]$ to $M[i][0]$
*Step 20.* **end**
*Step 21.* Return $k$

The algorithm takes the dataset $A = \{a^1, \dots, a^n\}$ and the distance function $d: A \times A \rightarrow \mathbb{R}$ as inputs and outputs the number of clusters $k$. In Step 1-7, a matrix $M$ is calculated by given distance function $d$. The size of the matrix $M$ is $\frac{(n-1)(n-2)}{2} \times 3$, where $n$ is the number of data points in $A$. The last column of any row in the matrix stores the distance between the elements $a^i$ and $a^j$, while the first column stores the value $i$ and the second column stores the value $j$. In Step 8, the array $M$ is sorted corresponding to 3rd column in ascending order. The differences between the values of the last column are calculated for consecutive elements of the sorted array $M$. The elements with the maximum difference are identified and this value is stored in the variable $t$. Starting from the first element of the sorted $M$ array and up to the $t$-th element, assignments are made for the elements with indices $M[i][0]$

and $M[i][1]$, and the number of clusters is determined, in Step 12-20. If neither of the two elements has been assigned to a cluster, a new cluster is created in Step 14, and these elements are assigned to the new cluster. If one of the elements is already assigned to a cluster, the other element is also assigned to the same cluster. Finally, in Step 21, the determined number of clusters $k$ is presented as the output.

The proposed algorithm uses the distances between data points in the dataset to return an appropriate number of clusters and uses the Euclidean distance metric for $d$ distance function. As mentioned, the distance is calculated $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$ times, the distances are sorted in increasing order, and the elbow point, where the distance values start to increase at a slower rate, is identified. Considering the operation of the algorithm, it has a time complexity of $O(n^2 d)$, where $n$ is the number of data points and $d$ is the number of attributes.

In terms of complexity, compared to the Elbow method, it is observed that the proposed method is more advantageous when the dataset is larger and the maximum number of clusters for the Elbow method increases.

### 2.4. The k-Means algorithm

The k-Means algorithm is a widely used unsupervised machine learning technique for clustering data into $k$ distinct groups based on their similarities. The goal of the algorithm is to minimize the variance within each cluster by assigning data points to the cluster whose centroid is closest. Initially, $k$ centroids are chosen, which can be done randomly or using advanced methods such as k-Means++. The algorithm proceeds iteratively with two primary steps: assigning each data point to the nearest centroid and recalculating the centroids based on the mean of the points in each cluster. This process is repeated until convergence, which occurs when the centroids no longer change significantly. The number of clusters, $k$, must be predefined, which can be challenging if the optimal number of clusters is not known beforehand. k-Means is computationally efficient and works well for large datasets, making it suitable for a wide range of applications, such as customer segmentation and image compression. However, it has several limitations, including sensitivity to the initial placement of centroids, which can result in suboptimal clustering. It is also sensitive to outliers, which can heavily distort the positions of centroids and lead to poor clustering results. k-Means performs poorly when clusters have irregular shapes or when the variance within clusters is unequal. Despite these drawbacks, k-Means remains a popular clustering technique because of its simplicity, ease of implementation, and scalability. It is often used as a baseline algorithm in clustering tasks. The algorithm's ability to partition data into meaningful groups with minimal computational cost is one of the reasons for its widespread adoption in many fields (MacQueen, 1967; Arthur & Vassilvitskii, 2007). The pseudocode of the k-Means algorithm is presented in Algorithm 3 (MacQueen, 1967).

**Algorithm 3:** The k-Means algorithm
**Input:** Dataset $X$ ($n$ data points), number of clusters $k$
**Output:** $k$ centroids and cluster assignments

*Step 1.* Randomly initialize $k$ centroids.
*Step 2.* Repeat until convergence:
*Step* 3. Assign each data point $x_i$ to the nearest centroid.
*Step 4.* Recalculate the centroids by averaging all data points in each cluster.
*Step 5.* Return the final centroids and the cluster assignments.

### 2.5. Performance measures

The performance of the proposed method is compared with performance of the Elbow method. During this comparison, the Silhouette Index, Davies-Bouldin Index, Calinski-Harabasz Index, WCSS (Within-Cluster Sum of Squares) index, and the execution time of the algorithms are used. The Silhouette Index, introduced by Rousseeuw (1987), measures how well each data point fits within its assigned cluster compared to other clusters. A higher Silhouette score indicates that the data points are

well-clustered, with values close to +1 showing strong clustering, and values near -1 suggesting misclassified points (Rousseeuw, 1987). The Davies-Bouldin Index, proposed by Davies and Bouldin (1979), is a measure of cluster separation, where a lower value indicates better clustering. It is computed by evaluating the ratio of within-cluster distances to between-cluster distances, with smaller values representing more distinct clusters (Davies & Bouldin, 1979). The Calinski-Harabasz Index, introduced by Calinski and Harabasz (1974), is a measure of cluster validity that evaluates the ratio of between-cluster dispersion to within-cluster dispersion. A higher value suggests better-defined and well-separated clusters (Calinski & Harabasz, 1974). WCSS, a concept introduced in the context of K-means clustering by Lloyd (1982), measures the compactness of clusters by calculating the sum of squared distances between each data point and its cluster centroid. Minimizing WCSS helps achieve compact and cohesive clusters (Lloyd, 1982). Execution time refers to the duration an algorithm requires to process and complete tasks like clustering. This metric is key to evaluating the efficiency, performance, and scalability of clustering algorithms, especially when handling large datasets (Kaufman & Rousseeuw, 2009). Reducing execution time is essential for ensuring that clustering algorithms remain practical and efficient when applied to large-scale real-world data.

## 3. Results

Computational experiments are carried out on a laptop with Intel(R) Core(TM) i7-8550U CPU 1.80 GHz and RAM 8 GB. To illustrate the performance of the proposed algorithm, we compare the performance of the algorithm with elbow method presented in Subsection 2.2. Performance measures in Subsection 2.4 are used for comparison. The results are given in Tables 2 and 3.

The Elbow method and the proposed method is applied for each dataset and the algorithms output the number of clusters. The $max_k$ value for the Elbow method is taken as the number of data in the dataset. The outputs are listed in Table 2. Additionally, the execution time of methods to determine the number of clusters (in seconds) is calculated and listed in Table 2. The best time is highlighted using bold font. Looking at the execution times in Table 2, the proposed method has a lower execution time in 9 out 11 problems.

Table 2. The number of clusters obtained using the Elbow and the proposed methods

| **Datasets** | **The number of clusters using the Elbow method $k_e$** | **Execution time of the Elbow method (seconds)** | **The number of clusters using the proposed method $k_p$** | **Execution time of the proposed method (seconds)** |
|---|---|---|---|---|
| Iris | 7 | **0.41** | 3 | 1.47 |
| Wine | 11 | 0.52 | 54 | **0.24** |
| Heart Disease | 14 | 0.99 | 75 | **0.59** |
| Ionosphere | 6 | **0.53** | 46 | 0.86 |
| Breast Cancer | 10 | 3.45 | 161 | **2.20** |
| Pima | 10 | 4.10 | 192 | **3.93** |
| Vehicle Silhouette | 7 | 5.83 | 215 | **5.05** |
| Image Segmentation | 8 | 70.25 | 688 | **38.46** |
| Page Blocks | 4 | 492.35 | 1456 | **194.98** |
| Optical Recognition of Handwritten Digits | 9 | 283.99 | 2564 | **83.48** |
| Pen Based Recognition of Handwritten Digits | 12 | 1614.17 | 688 | **352.30** |

In Table 2, $k_e$ refers to the number of clusters obtained by the Elbow method and $k_p$ refers to the number of clusters obtained using the proposed algorithm. Considering the number of clusters $k_e$ and $k_p$, the k-means algorithm is used for each dataset for clustering using 5-fold cross validation. As a result of the clustering operations, the Silhouette Index, Davies-Bouldin Index, Calinski-Harabasz Index, and WCSS (Within-Cluster Sum of Squares) index values are listed in Table 3.

Table 3. Comparison of algortihms using the Silhouette Index (Sil), Davies-Bouldin Index (DB), Calinski-Harabasz Index (CH), and WCSS

| Datasets | The number of clusters $k$ | Sil | DB | CH | WCSS |
|---|---|---|---|---|---|
| Iris | $k_e = 7$ | 0.32 | 1.06 | 410.08 | **37.40** |
| | $k_p = 3$ | **0.55** | **0.66** | **560.40** | 78.94 |
| Wine | $k_e = 11$ | **0.50** | 0.57 | 1406.65 | 206407.83 |
| | $k_p = 54$ | 0.42 | **0.52** | **2960.55** | **13891.61** |
| Heart Disease | $k_e = 14$ | **0.23** | 1.04 | **123.28** | 161539.25 |
| | $k_p = 75$ | 0.21 | **0.90** | 76.00 | **40871.67** |
| Ionosphere | $k_e = 6$ | **0.22** | 1.58 | **50.25** | 1876.56 |
| | $k_p = 46$ | 0.16 | **1.04** | 19.53 | **835.43** |
| Breast Cancer | $k_e = 10$ | **0.47** | 0.66 | 1751.32 | 879153.81 |
| | $k_p = 161$ | 0.27 | **0.58** | **3682.13** | **177634.86** |
| Pima | $k_e = 10$ | **0.31** | 1.01 | **864.68** | 1030991.60 |
| | $k_p = 192$ | 0.17 | **0.91** | 302.95 | **114491.25** |
| Vehicle Silhouette | $k_e = 7$ | **0.37** | **0.92** | **2412.25** | 1681107.34 |
| | $k_p = 215$ | 0.16 | 1.08 | 571.72 | **157426.48** |
| Image Segmentation | $k_e = 8$ | 0.34 | 1.00 | 1066.36 | 12253938.93 |
| | $k_p = 688$ | **0.37** | **0.61** | **1108.80** | **110461.22** |
| Page Blocks | $k_e = 4$ | **0.81** | 0.54 | 11504.56 | 21494584016.27 |
| | $k_p = 1456$ | 0.21 | **0.42** | **247619.28** | **1753775.90** |
| Optical Recognition of Handwritten Digits | $k_e = 9$ | **0.19** | 1.78 | **548.89** | 379437.65 |
| | $k_p = 1107$ | 0.08 | **1.48** | 27.02 | **892805.30** |
| Pen Based Recognition of Handwritten Digits | $k_e = 12$ | **0.27** | 1.48 | **2462.57** | 47154835.47 |
| | $k_p = 2564$ | 0.14 | **1.06** | 187.45 | **2818511.28** |

According to Table 3, when clustering is performed using the number of clusters obtained from the proposed method and the Elbow method, the proposed method provided better results in 10 out of 11 problems according to the DB index. Looking at the WCSS values, better results were obtained with the proposed method in 82% of the problems. In contrast, for 9 out of 11 problems, the Elbow method provided better results according to the silhouette index, and for 6 problems, it performed better according to the CH index.

The Wilcoxon signed-rank test (with p-value = 0.05) was applied to evaluate whether the metric values obtained by the proposed method and the elbow method are significant. For the Silhouette index, the Wilcoxon test statistic was 12.0, and the p-value was 0.0674, indicating that no significant difference was observed between the two methods. For the DB index, the Wilcoxon test statistic was 6.0, and the p-value was 0.0137, indicating that a significant difference was observed between the two methods. For the CH index, the Wilcoxon test statistic was 33.0, and the p-value was 1.0, indicating that no significant difference was observed between the two methods. Finally, for WCSS, the Wilcoxon test statistic was 6.0, and the p-value was 0.0137, indicating that a significant difference was observed between the two methods.

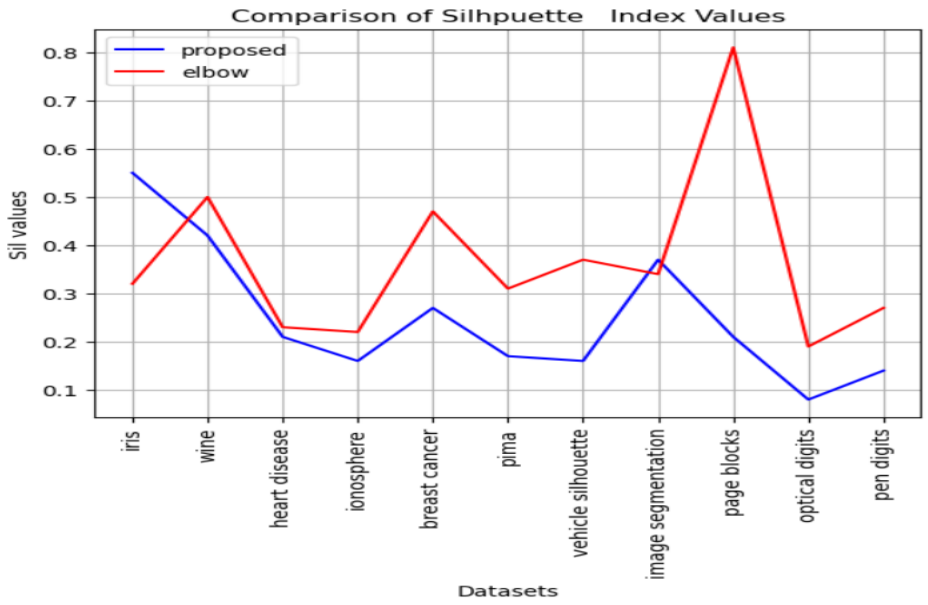



Figure 1. Graph of Silhouette scores.

When the Silhouette score is to be used to compare multiple clustering results, a higher value is considered better. According to the Wilcoxon signed-rank test, there is no significant difference in the Silhouette score values; however, when looking at Figure 1, it can be seen that the Elbow method has better scores.

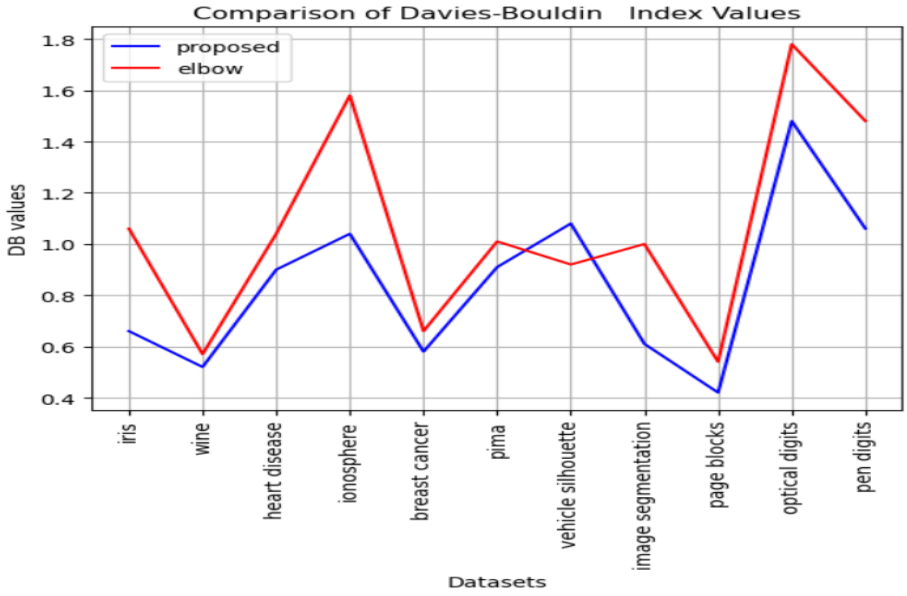



Figure 2. Graph of Davies-Bouldin scores.

According to the Davies-Bouldin index, a lower DB score indicates better clustering for multiple clustering results. In Figure 2, it can be seen that the proposed method has better DB scores in all datasets except for the vehicle silhouette dataset. Since the Wilcoxon signed-rank test found the differences in DB scores to be significant, this is an important comparison for evaluating the effectiveness of the proposed method.

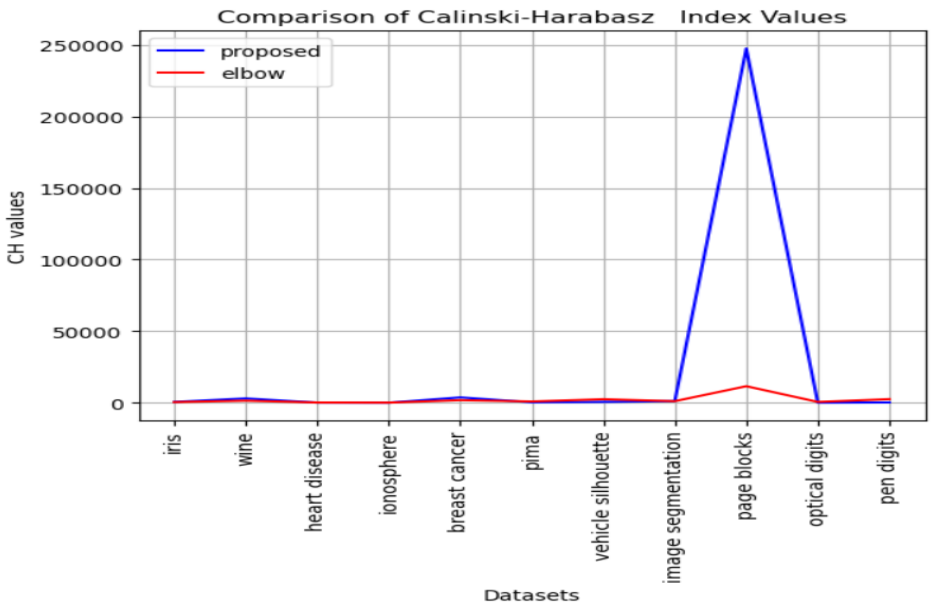



Figure 3. Graph of Calinski-Harabasz scores.

According to the Wilcoxon signed-rank test, no significant result was found in the Calinski-Harabasz scores. Additionally, when analyzing the CH values in Figure 3, although the Elbow method was found to be successful in 6 out of 11 problems and the proposed method in 5, comparing the methods based on the CH index is not appropriate.

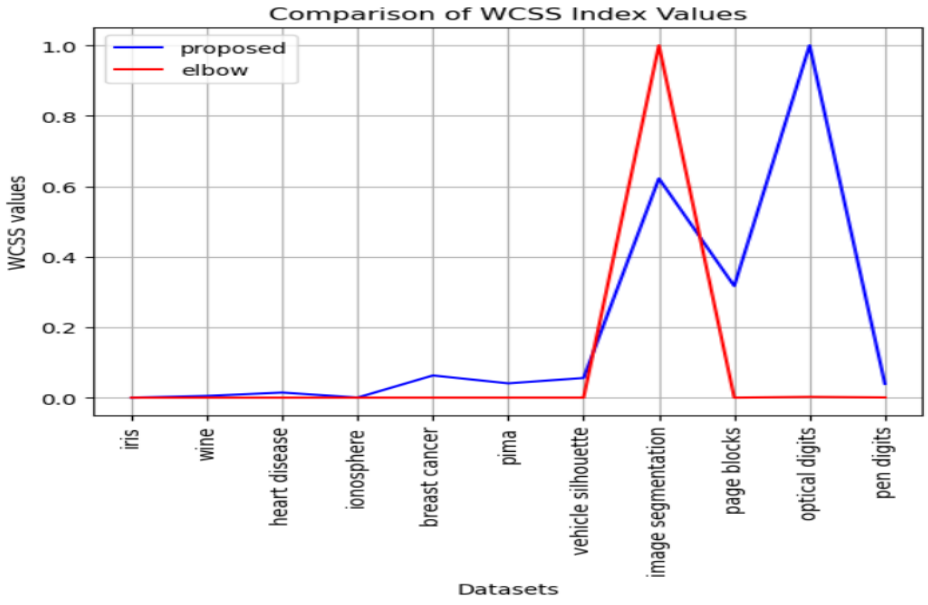



Figure 4. Graph of WCSS scores.

Although the Wilcoxon signed-rank test showed a significant result in the WCSS scores, the scores were too large to create a graph. Therefore, a 0-1 normalization was applied, and the graph was generated. When looking at Figure 4, it can be observed that the proposed algorithm has better index values.

According to the results obtained from computational experiments and datasets, it was found that the proposed method is not significantly affected by noisy data points. However, it causes over-segmentation in datasets where the natural cluster structure is not clearly defined.

## 4. Discussion and Conclusion

Clustering is a technique that groups similar data points together based on shared characteristics, without using predefined labels. Its primary goal is to uncover hidden patterns and structures within datasets. By organizing data into meaningful clusters, clustering makes complex datasets more interpretable and useful for decision-making. Determining the optimal number of clusters in clustering is essential for capturing the underlying patterns in data. If the number of clusters is too low or too high, it can lead to oversimplification or excessive fragmentation. Methods like the Elbow method or Silhouette scores can help, but they are often time-consuming and computationally expensive, particularly for large datasets. The complexity of these methods increases as the dataset size grows, making it challenging to apply them efficiently in real-world scenarios. Therefore, while useful, current techniques for determining the optimal cluster count have limitations in terms of time complexity and scalability. Therefore, it is important to develop methods with lower time complexity. To address this, a new approach has been developed in this study. The proposed algorithm determines an appropriate number of clusters without performing clustering on the dataset, instead using only the distances between data points.

The proposed algorithm was compared with the Elbow method using 11 datasets and 4 different metrics, and the results were presented in tables and graphs. Additionally, the execution times of the methods were also compared. Upon reviewing the results, it was observed that as the dataset size increased, better metrics could be achieved for the proposed algorithm according to Davies-Bouldin and WCSS indices, and the algorithm exhibited a more reasonable execution time across all considered datasets.

## References

Akogul, S., & Erisoglu, M. (2017). An approach for determining the number of clusters in a model-based cluster analysis. *Entropy*, *19*(9), 452. https://doi.org/10.3390/e19090452

Arthur, D., & Vassilvitskii, S. (2007). *k-means++: The advantages of careful seeding*. Proceedings of the Eighteenth Annual ACM-SIAM Symposium on Discrete Algorithms, in New Orleans, Louisiana.

Calinski, T., & Harabasz, J. (1974). A dendrite method for cluster analysis. *Communications in Statistics - Theory and Methods*, *3*(1), 1-27. https://doi.org/10.1080/03610927408827101

Davies, D. L., & Bouldin, D. W. (1979). A cluster separation measure. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1*(2), 224-227. https://doi.org/10.1109/TPAMI.1979.4766909

Doan, H., & Nguyen, D. (2018). A method for finding the appropriate number of clusters. *Int. Arab J. Inf. Technol.*, *15*(4), 675-682.

Dua, D., & Graff, C. (2019). UCI machine learning repository. Access date: 10.12.2024 https://archive.ics.uci.edu/datasets

Halkidi, M., & Vazirgiannis, M. (2001, November). Clustering validity assessment: Finding the optimal partitioning of a data set. In *Proceedings 2001 IEEE international conference on data mining* (pp. 187-194). IEEE. https://doi.org/10.1109/ICDM.2001.989517

Hartigan, J. A., & Wong, M. A. (1979). Algorithm AS 136: A k-means clustering algorithm. *Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)*, *28*(1), 100–108. https://doi.org/10.2307/2346830

Jain, A. K. (2010). Data clustering: 50 years beyond K-means. *Pattern Recognition Letters*, *31*(8), 651-666. https://doi.org/10.1016/j.patrec.2009.09.011

Jung, Y., Park, H., Du, D. Z., & Drake, B. L. (2003). A decision criterion for the optimal number of clusters in hierarchical clustering. *Journal of Global Optimization*, *25*(1), 91-111. https://doi.org/10.1023/A:1021394316112

Karna, A., & Gibert, K. (2022). Automatic identification of the number of clusters in hierarchical clustering. *Neural Computing and Applications*, *34*(1), 119-134. https://doi.org/10.1007/s00521-021-05873-3

Kaufman, L., & Rousseeuw, P. J. (2009). *Finding groups in data: An introduction to cluster analysis*. Wiley-Interscience.

Kothari, R., & Pitts, D. (1999). On finding the number of clusters. *Pattern Recognition Letters*, *20*(4), 405-416. https://doi.org/10.1016/S0167-8655(99)00008-2

Li, H., Zhang, S., Ding, X., Zhang, C., & Dale, P. (2016). Performance evaluation of cluster validity indices (CVIs) on multi-/hyperspectral remote sensing datasets. *Remote Sensing, 8*(4), 295. https://doi.org/10.3390/rs8040295

Lloyd, S. (1982). Least squares quantization in PCM. *IEEE Transactions on Information Theory, 28*(2), 129-137. https://doi.org/10.1109/TIT.1982.1056489

MacQueen, J. (1967). Some methods for classification and analysis of multivariate observations. *Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*, Volume 1: Statistics. University of California Press.

Pakhira, M. K. (2012). Finding number of clusters before finding clusters. *Procedia Technology*, *4*, 27-37. https://doi.org/10.1016/j.protcy.2012.05.004

Rousseeuw, P. J. (1987). Silhouettes: A graphical aid to the interpretation and validation of cluster analysis. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, *1*(2), 53-65. https://doi.org/10.1016/0377-0427(87)90125-7

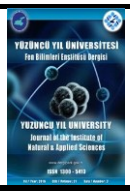
Thorndike, R. L. (1953). Who belongs in the family?. *Psychometrika*, *18*(4), 267-276. https://doi.org/10.1007/BF02289263

Tibshirani, R., Walther, G., & Hastie, T. (2001). Estimating the number of clusters in a data set via the gap statistic. *Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Statistical Methodology)*, *63*(2), 411–423. https://doi.org/10.1111/1467-9868.00293

Vinutha, H. P., Poornima, B., & Sagar, B. M. (2018). Detection of outliers using interquartile range technique from intrusion dataset. In *Information and decision sciences: Proceedings of the 6th international conference on ficta* (pp. 511-518). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7563-6_53

Wiroonsri, N. (2024). Clustering performance analysis using a new correlation-based cluster validity index. *Pattern Recognition*, *145*, 109910. https://doi.org/10.1016/j.patcog.2023.109910

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed



Research Article

# Drone Classification with a Hybrid Deep Learning Approach Based on Mel-Spectrogram Representation

**Nida KUMBASAR[1,3], Rabiye KILIÇ[*2,3], Emin Argun ORAL[3], Ibrahim Yucel OZBEK[3,4]**

[1]TÜBİTAK BİLGEM, Informatics and Information Security Research Center, 41470, Kocaeli, Türkiye
[2]Ataturk University, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, 25240, Erzurum, Türkiye
[3] Ataturk University, Faculty of Engineering, Department of Electrical and Electronics Engineering, 25240, Erzurum, Türkiye
[4]Ataturk University, Faculty of Engineering, Department of Artificial Intelligence and Data Engineering, 25240, Erzurum, Türkiye
*Corresponding author e-mail: rabiyekilic@atauni.edu.tr

**Abstract:** With technological advancements, the use of drones has become increasingly widespread in both civilian and military sectors in recent years. There is a need for technologies that can detect and identify the presence, type, or flight mode of a drone with remote sensing signals in situations that pose a security threat. This study is based on the classification of radio frequency (RF) signals from various drones under different flight modes using Mel-spectrogram representations. Within the scope of the study, the VGG19 deep learning model is used as both a classifier and a feature extractor for the SVM classifier. On the other hand, the study compares the performance of RF signals in low and high frequency bands separately and in concatenated versions. In the results obtained in the experimental studies, the VGG19+SVM hybrid model showed the highest performance over the Mel-spectrogram of the concatenated low and high (L+H) frequencies. The accuracy performances were 100% in the 2-Class problem where drone presence was detected (drone -no drone), 90.78% in the 4-Class problem where drone types were classification (Bebop-AR-Phantom-no drone), and 86.6% in the 10-Class problem where drone modes were obtained.

**Keywords:** Drone classification, Hybrid model, Mel-spectrogram, RF signal

# Mel-Spektrogram Temsiline Dayalı Hibrit Derin Öğrenme Yaklaşımı ile Drone Sınıflandırması

**Öz:** Teknolojik gelişmelerle birlikte son yıllarda hem sivil hem de askeri sektörde dron kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Güvenlik tehdidi oluşturan durumlarda uzaktan algılama sinyalleriyle bir dronun varlığını, türünü veya uçuş modunu tespit edip tanımlayabilen teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışma, Mel-spektrogram gösterimleri kullanılarak farklı uçuş modları altında çeşitli dronlardan gelen radyo frekans (RF) sinyallerinin sınıflandırılmasına dayanmaktadır. Çalışma kapsamında, VGG19 derin öğrenme modeli hem bir sınıflandırıcı hem de SVM sınıflandırıcısı için bir özellik çıkarıcı olarak kullanılmıştır. Öte yandan çalışma, RF sinyallerinin düşük ve yüksek frekans bantlarındaki performansını ayrı ayrı ve birleştirilmiş versiyonlarda karşılaştırmaktadır. Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlarda, VGG19+SVM hibrit modeli, birleştirilmiş düşük ve yüksek (L+H) frekansların Mel-spektrogramı üzerinde en yüksek performansı göstermiştir. dron varlığının tespit edildiği 2-Sınıf problemde (dron var - dron yok) doğruluk performansları %100, dron tiplerinin sınıflandırıldığı 4-Sınıf problemde (Bebop-AR-Phantom-dron yok) %90.78 ve dron modlarının elde edildiği 10-Sınıf problemde ise %86.6 olarak gerçekleşmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Drone sınıflandırma, Hibrit model, Mel-spektrogram, RF sinyal

Received: 29.12.2024
Accepted: 16.05.2025

**How to cite:** Kumbasar, N., Kılıç, R., Oral, E. A., & Özbek, I., Y. (2025). Drone classification with a hybrid deep learning approach based on mel-spectrogram representation. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 608-620. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1609294

## 1. Introduction

Unmanned aerial vehicles (UAVs), commonly known as drones, have seen a significant rise in popularity in recent years, being used extensively in various civil, commercial, and military sectors. They also pose a number of threats that can cause serious disruptions to airspace security (Taha & Shoufan, 2019). The potential for illegal airspace invasions, privacy violations, and security threats has increased the importance of examining the presence of drones in the air and determining the category of drones.

Due to their cost-efficiency, ease of operation, long-range capabilities, high mobility, and ability to carry payloads, drones have become essential tools in multiple industries.

Despite these benefits, their extensive deployment has introduced significant challenges concerning the security, privacy, and safety of operational environments. The electronic components within unmanned aerial vehicles (UAVs) emit electromagnetic energy that can be detected using radio frequency (RF) sensors. This capability allows RF-based technologies to identify and monitor UAV activity by capturing and analyzing wireless communication signals. Specifically, UAV detection can be achieved by intercepting the RF signals exchanged between the drone and its ground control station, providing a reliable method for identifying unauthorized aerial activities in sensitive areas (Seidaliyeva et al., 2023).

In drone detection and classification with machine learning (ML), pattern recognition can be performed using RFs, optical, and acoustic signals that are completely imperceptible to humans. Recent research has demonstrated the effectiveness of deep learning (DL) techniques in classifying drones using RF signals (Zhang et al., 2023).

DL is a state-of-the-art approach to achieving satisfactory results in computer vision and pattern recognition. Drone detection and classification based on visual data with convolutional neural networks (CNN)s is still in its infancy. The requirement for extensive labeled data to develop robust DL models, combined with the limited availability of public datasets, hampers progress in this field. To address this challenge, researchers have turned to transfer learning.

In recent years, an increasing amount of research has been focused on UAV detection, tracking, and classification, utilizing various sensor types, including radar sensors (Yousaf et al., 2022; Narayanan et al., 2023; Yan et al., 2023a), RF sensors (Kılıç et al., 2022; Kumbasar et al., 2022; Mandal & Satija, 2023), audio sensors (Anwar et al., 2019; Al-Emadi et al., 2021; Utebayeva et al., 2023), and camera sensors (Singha & Aydin, 2021; Zhao et al., 2022; Aydin & Singha, 2023). In addition, bimodal and multimodal sensor fusions are also an emerging methodology in this field (Seidaliyeva et al., 2023).

Although recent studies have explored the use of DL and time-frequency representations for RF-based drone classification, most approaches either focus on a limited number of drone types or do not combine low and high frequency information effectively. This study addresses this gap by proposing a hybrid architecture that enhances classification performance across different frequency bands and problem complexities (2-Class, 4-Class, and 10-Class), thus contributing to more robust and accurate drone detection and classification systems.

### 1.1. Related work

The widespread adoption of high-performance computing units and the rapid growth of data have led to the increasing popularity of DL-based methods, reducing reliance on the quality of manually crafted features. Leveraging the success of DL techniques in extracting features from 2D data, the transformation of signals from the time domain to the time-frequency domain has gained traction (Ezuma et al., 2019; Alam et al., 2023). This approach aims to minimize the impact of noise outside the signal's frequency band, thereby enhancing the model's ability to identify patterns accurately.

In recent years, with the rapid increase in drone usage across different sectors, significant attention has been paid to developing techniques for detecting and classifying drones. Ezuma et al. (2019) explored 15 statistical features, including mean, standard deviation, and entropy, and used neighbor component analysis (NCA) to reduce the dimensionality of these features. The reduced feature set was then analyzed using three machine learning (ML) algorithms: discriminant analysis (DA), support vector machine (SVM), and neural network (NN). Alam et al. (2023) proposed a model for signal detection and classification by processing time-domain RF signals using a 1D-based SqueezeNet

architecture. Basak et al. (2021) applied the short-time Fourier transform (STFT) to convert RF drone signals into time-frequency (TF) representations, which were then used in a ResNet model to evaluate detection performance under varying signal-to-noise ratios (SNRs). Medaiyese et al. (2022) utilized wavelet transformations to represent drone signals in the time-frequency domain and compared the performance of discrete wavelet transform (DWT), continuous wavelet transform (CWT), and wavelet scattering transform (WST). They concluded that WST combined with SqueezeNet yielded the best signal identification results. Yan et al. (2023b) introduced a hybrid transformer model that integrates a CNN-based architecture for generating time-frequency features and incorporates self-attention mechanisms to improve the classification of drone RF signals. Mohammed et al. (2023) converted drone RF signals into Mel-spectrograms and utilized the YAMNet neural network for effective drone detection and classification. The requirement for extensive labeled data to develop robust DL models, combined with the limited availability of public datasets, hampers progress in this field. To address this challenge, researchers have turned to transfer learning. Compared to camera images, Mel-spectrograms allow detection in dark environments regardless of visual conditions. Due to disadvantages such as background noise affecting the spectrogram representation, gathering information about drones from Mel-spectrograms alone may be insufficient.

For this purpose, this study aims to extract features from Mel-spectrogram images with the help of CNN architectures and classify them with SVM. The general framework of the study consists of combining low and high frequencies of drone RF signals in the time domain, creating segment-based Mel-spectrograms, using the VGG19 robust classifier network as a feature extractor and finally feeding it to SVM. In each of these steps, it is aimed to increase the drone classification performance by valorizing the information.

Although DL techniques have been used in RF-based drone classification in recent literature, most approaches rely solely on end-to-end learning and often focus on a limited number of classes or signal types. In contrast, this study introduces a hybrid classification framework that combines the strength of pre-trained CNN architectures for feature extraction with the generalization ability of classical machine learning algorithms. The approach is further enhanced by the use of fused low and high-frequency RF signals in the form of Mel-spectrograms.

The main contributions of this study can be summarized as follows:

- A hybrid DL model is proposed that integrates VGG19 for feature extraction with SVM for classification of drone RF signals.
- The study utilizes Mel-spectrogram representations of both low and high frequency RF signals, including their concatenated (L+H) forms, to enhance the robustness of classification.
- A comprehensive evaluation is conducted using the DroneRF dataset, addressing binary (2-Class), multi-class (4-Class), and fine-grained (10-Class) drone classification problems.
- The proposed method achieves state-of-the-art performance, particularly in the 10-Class problem, demonstrating significant improvement over existing approaches in the literature.

The structure of the paper is as follows: Section 2 outlines the dataset utilized in the study, the data preprocessing steps, and the development of the model. Section 3 presents the experimental setting, performance metrics, and experimental results, as well as a comparison between the models. In Section 4, a comparison with the literature on the same dataset is used, and the importance of the study is emphasized. Finally, conclusions and future work are presented in Section 5.

## 2. Material and Methods

This section describes the materials and methods used in drone detection and classification.

### 2.1. DroneRF database

In this study, the DroneRF dataset introduced to the literature by Allahham et al. (2019) is used. The DroneRF dataset consists of a total of 454 records containing AR, Bebop, and Phantom drone signals at low and high frequencies, as well as background information. The dataset is about 40 GB in size and consists of 10.25 seconds of RF drone recordings for each flight mode and about 5.25 seconds for RF background activities.

Table 1. Definitions of drone modes

| Definition | Mode |
|---|---|
| Drone mode on | Mode 1 |
| Drone hovering | Mode 2 |
| Drone recording video | Mode 3 |
| Drone not recording | Mode 4 |

The DroneRF dataset was created by recording the drones in different modes, as shown in Table 1. The Bebop and AR drones were recorded in four different modes: open, hovering, video recording, and flying, while the Phantom drone was recorded in only one mode. Table 2 shows the number of segments in the low and high frequency bands from each drone in different modes.

Table 2. Number of dataset records

| Dataset Records | Low | High |
|---|---|---|
| B. mode 1 | 21 | 21 |
| B. mode 2 | 21 | 21 |
| B. mode 3 | 21 | 21 |
| B. mode 4 | 21 | 21 |
| AR mode 1 | 21 | 21 |
| AR mode 2 | 21 | 21 |
| AR mode 3 | 21 | 21 |
| AR mode 4 | 18 | 18 |
| P. mode 1 | 21 | 21 |
| No Drone (Background) | 41 | 41 |
| **Total** | **227** | **227** |

Figure 1 presents a visual description of the 2-Class, 4-Class, and 10-Class problems considered in this study.

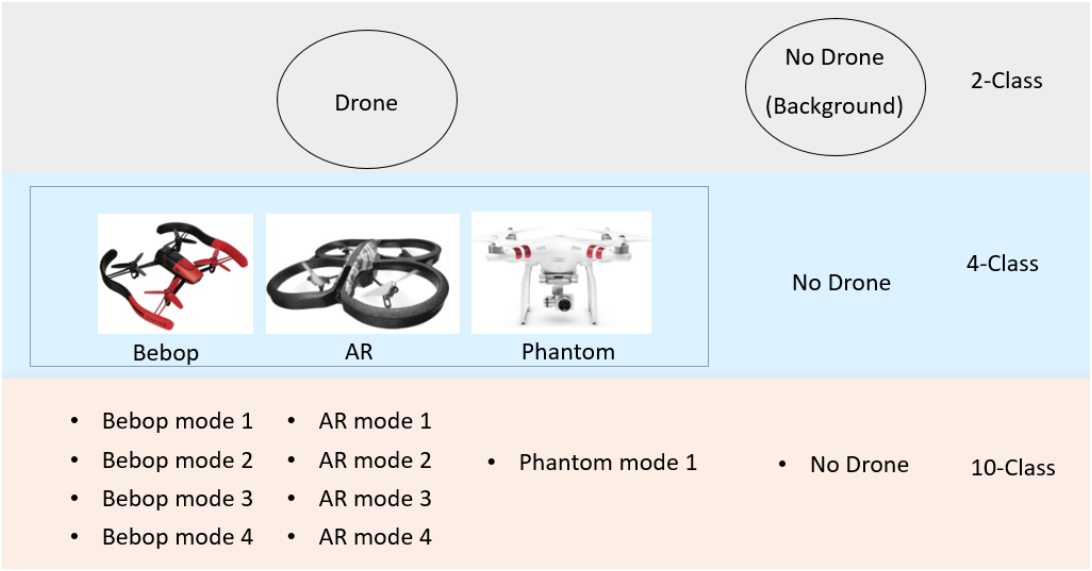



Figure 1. Details of DroneRF dataset.

The RF signals at each frequency in the data set were divided into 100 segments with 75% overlap to increase the number of data and to solve the classification problem based on shorter duration signal information. On the other hand, the low and high signals are concatenated as in Equation 1 to utilize the information of both signals at the same time.

$$\mathbf{z}_l=[x_1,x_2,x_3...x_n]$$
$$\mathbf{z}_h=[y_1,y_2,y_3....y_n] \quad (1)$$
$$\mathbf{z}_l=\text{concat}[\mathbf{z}_l,\mathbf{z}_h]=[x_1,x_2,x_3...x_n,y_1,y_2,y_3....y_n]$$

where is the representation of the low signal and $\mathbf{z}_h$ is the representation of the high signal in time.

### 2.2. Mel-Spectrogram

In audio signal analysis, spectrograms offer valuable insight into the distribution of frequency energy over time (Allahham et al., 2019). While general spectrograms capture extensive information about the frequency content of the data, Mel-spectrograms are specifically based on the Mel scale, which aligns with human auditory perception. As a result, Mel-spectrograms provide an effective representation of frequencies that are most relevant to human hearing.

The stability of Mel-spectrograms despite variations in audio signals underscores their effectiveness as a feature extraction method for audio data (Alam et al., 2023). By applying the Mel scale transformation, acoustic features are captured more efficiently, allowing for a better focus on the most meaningful aspects of the signal. The Mel scale frequency is mathematically calculated as shown in Equation 2.

$$f_{mel} = 2595 log_{10}\left(1+\frac{f_{Hz}}{700}\right) \quad (2)$$

where $f_{Hz}$ is the frequency of the received signal and $f_{mel}$ is the corresponding frequency in Mel scale. The Mel-spectrum involves the application of a Mel filter bank to the frequency domain of the signal. Each filter in the Mel filter bank consists of triangular window functions $H_k$ centered at a specific point in the frequency domain (Equation 3). These filters divide the signal into different frequency bands.

$$H_k(m) = \begin{cases} 0 & for\ m < f(k-1) \\ \frac{m-f(k-1)}{f(k)-f(k-1)} & for\ f(k-1) \le m \le f(k) \\ \frac{f(k+1)-m}{f(k+1)-f(k)} & for\ f(k) < m \le f(k+1) \\ 0 & for\ m > f(k+1) \end{cases} \quad (3)$$

where $H_k(m)$ is the triangular window function, $m$ is the number of filters and $k$ ranges from 0 to $(m-1)$.

The Mel-spectrum is then obtained by squaring the discrete Fourier transform (DFT) coefficients as shown in Equation 4 and applying the corresponding triangular window functions from the Mel filter set.

$$X_{Mel}(x) = \sum_{m=0}^{N-1}[|X(m)|^2 H_k(m)] \quad (4)$$

Figure 2 shows the Mel-spectrogram representations of the RF signals of the DroneRF dataset in the low and high frequency bands.

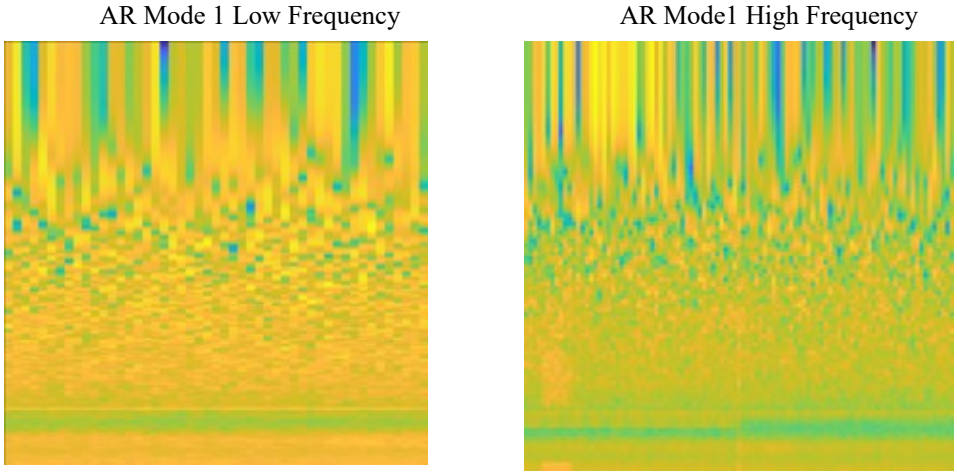



Figure 2. Mel-spectrogram equivalent of an example AR mode 1 RF signal.

### 2.3. VGG19+SVM hybrid model

This study proposes a hybrid DL model that combines the VGG19 network's feature extraction capabilities with the classification power of SVM to analyze drone RF Mel-spectrograms. The model is designed to enhance both the accuracy and robustness of drone detection and classification tasks by integrating these complementary techniques.

The VGG19 network (Simonyan & Zisserman, 2014), a deep CNN developed by the Visual Geometry Group, garnered widespread recognition for its outstanding performance in the 2014 ImageNet Large Scale Visual Recognition Competition (ILSVRC). Comprising 19 layers, VGG19 includes convolutional, max-pooling, and fully connected layers. Its convolutional and fully connected layers are equipped with trainable parameters, enabling adaptability during training, while its max-pooling layers reduce input data dimensions by retaining only the most critical features. Due to its exceptional performance in tasks such as image classification, object detection, and segmentation, VGG19 has become a widely adopted model for transfer learning, making it highly effective in extracting relevant features from drone RF signals.

SVM, introduced by (Cortes & Vapnik, 1995), offer a robust approach to classification by determining an optimal hyperplane that separates data into distinct categories. The placement of this hyperplane maximizes the margin between data points closest to it, known as support vectors. These vectors play a crucial role in defining the hyperplane's orientation and position, ensuring the classifier achieves high accuracy. By focusing on maximizing the margin, SVM generalizes effectively to unseen data, making it particularly useful for high-dimensional datasets such as drone RF signals.

The proposed hybrid model, shown in Figure 3, processes RF signals by generating their Mel-spectrogram representations, which capture the time-frequency characteristics of the signals. These spectrograms, derived from various frequency bands, including low-frequency, high-frequency, and a combination of both, are fed into the VGG19 network. Within VGG19, convolutional and fully connected layers extract critical features from the input data. These feature vectors are subsequently passed to the SVM classifier, which performs the final classification, differentiating between various drone types based on their RF Mel-spectrogram characteristics. By integrating VGG19's advanced feature extraction capabilities with SVM's robust classification approach, this hybrid model provides an effective solution for analyzing complex RF signals. The approach not only improves classification accuracy but also demonstrates substantial potential for practical applications, particularly in security and surveillance domains where reliable drone detection is essential. This combination of techniques underscores the potential of hybrid DL models in addressing challenges associated with drone RF signal analysis while maintaining accuracy and efficiency.

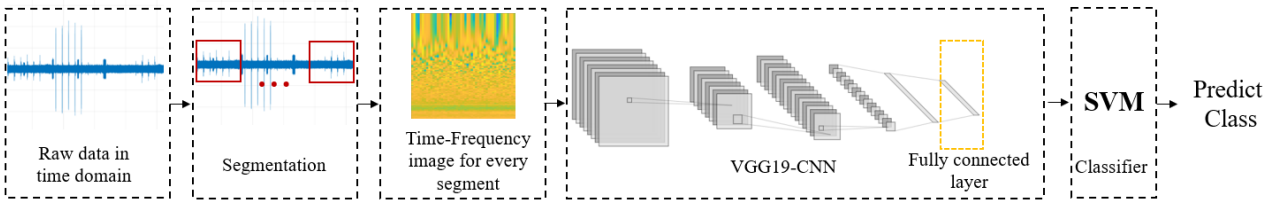



Figure 3. The proposed model diagram.

In the Mel-spectrogram generation phase, each RF segment was processed using a Hamming window of 1024 samples with a hop size of 512 and 128 Mel bands. The resulting time-frequency images were resized to fit the input dimensions of the pre-trained CNN models. For training, we used a batch size of 32, learning rate of 0.0001, and 20 epochs. The CNN's last fully connected layer (prior to classification) was used to extract 4096-dimensional feature vectors, which were then input to the SVM classifier with an RBF kernel.

## 3. Results

In this section, evaluation criteria of experimental studies, experimental setup, and experimental results are explained.

### 3.1. Evaluation criteria

In this study, accuracy is used to evaluate the performance of the proposed methods by measuring the proportion of correct predictions, both positive and negative, made by the model. It provides an overall assessment of the model's classification capability.

Confusion matrix (Figure 4) provides four key components to evaluate the model's prediction performance: True Positive (TP), True Negative (TN), False Positive (FP), and False Negative (FN). True Positive represents cases where the model correctly predicts a positive outcome, such as accurately detecting the presence of a drone. True Negative refers to instances where the model correctly identifies a negative case, such as determining that no drone is present. On the other hand, False Positive occurs when the model incorrectly predicts a positive outcome, mistaking a non-drone situation for a drone presence. False Negative represents cases where the model fails to identify an existing drone, incorrectly predicting it as absent. These components are crucial for calculating performance metrics like accuracy, precision, and recall, offering a comprehensive understanding of the model's strengths and weaknesses. Equations 5, 6, 7 and 8 present the definition of Accuracy, Precision Recall and F1 score metrics with TP, TF, FN, FP respectively (Kılıç et al., 2022).

$$Accuracy = \frac{TP+TN}{TP+TN+FP+FN} \tag{5}$$

$$Precision = \frac{TP}{TP+FP} \tag{6}$$

$$Recall = \frac{TP}{TP+FP} \tag{7}$$

$$F1\ score = 2\left(\frac{precision\ x\ recall}{precision + recall}\right) \tag{8}$$

| | | Positive | Negative |
|---|---|---|---|
| Output Class | Positive | True Positive (TP) | False Positive (FP) |
| | Negative | False Negative (FN) | True Negative (TN) |
| | | Target Class | |

Figure 4. Confusion matrix of a classification model.

### 3.2. Experimental setup

The experimental studies were conducted using an i9-7900X central processing unit paired with two GeForce RTX 2080Ti GPUs to optimize the execution of matrix multiplication and convolution operations. All algorithms were developed and executed on the MATLAB® 2019b platform, running on the Ubuntu 18.04.4-LTS Linux operating system.

### 3.3. Experimental results

In this section, drone classification results with 2-4-10 classes are presented in two separate tables.

Table 3 shows the VGG19 classification results based on Mel-spectrogram images in low and high frequency bands. When the results in Table 3 are analyzed, the highest results for 2-Class are 99.77%, 99.71%, and 98.44% in High (H), Low+High (L+H), and Low (L) frequency bands, respectively, and the highest results for 4 Class are 87.51%, 77.51%, and 74.64% in (L+H), High (H), and Low (L) frequency bands, respectively. For 10 Class, and 84.45%, 76.94%, and 71.53% for the Low+High (L+H), High (H), and Low (L) frequency bands, respectively.

Table 3. VGG19 experimental results (accuracy %)

| Classification Mode | L band | H band | L+H band |
|---|---|---|---|
| 2-Class | 98.44 | **99.77** | 99.71 |
| 4-Class | 74.64 | 77.51 | **87.51** |
| 10-Class | 71.53 | 76.94 | **84.45** |

Upon analyzing the results of the VGG19+SVM hybrid model in Table 4, it is evident that the performance is enhanced when Mel-spectrograms are input into the VGG19 network, and the features extracted from the fully connected layer are classified using the SVM. In the 2-Class classification, the accuracy improvement with the L band is 0.10%, with the H band is 0.02%, and with the L+H band is 0.29%. For the 4-Class classification, the improvement with the L band is 3.00%, with the H band is 2.04%, and with the L+H band is 3.70%. In the 10-Class classification, the L band shows an improvement of 0.88%, the H band shows a slight improvement of 0.03%, and the L+H band provides a notable improvement of 2.55%. These results highlight the varying degrees of improvement across different bands and classification tasks, with the L+H band generally offering the highest accuracy gains.

Table 4. VGG19+SVM hybrid model experimental results (accuracy %)

| Classification Mode | L band | H band | L+H band |
|---|---|---|---|
| 2-Class | 98.54 | 99.79 | **100** |
| 4-Class | 76.87 | 79.09 | **90.78** |
| 10-Class | 72.16 | 76.96 | **86.6** |

Table 5 presents the weighted by the number of data average Precision Recall and F1 score values of the VGG19+SVM hybrid model for concatenated L+H.

Table 5. VGG19+SVM hybrid model experimental results for L+H band (%)

| Classification Mode | Accuracy | Precision | Recall | F1 score |
|---|---|---|---|---|
| 2-Class | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 4-Class | 90.78 | 81.20 | 75.40 | 73.60 |
| 10-Class | 86.60 | 78.70 | 79.60 | 82.00 |

Figures 5-6-7 show the performance comparisons of VGG19 and VGG19+SVM models according to the Accuracy metric for 2-Class, 4-Class, 10-Class respectively.

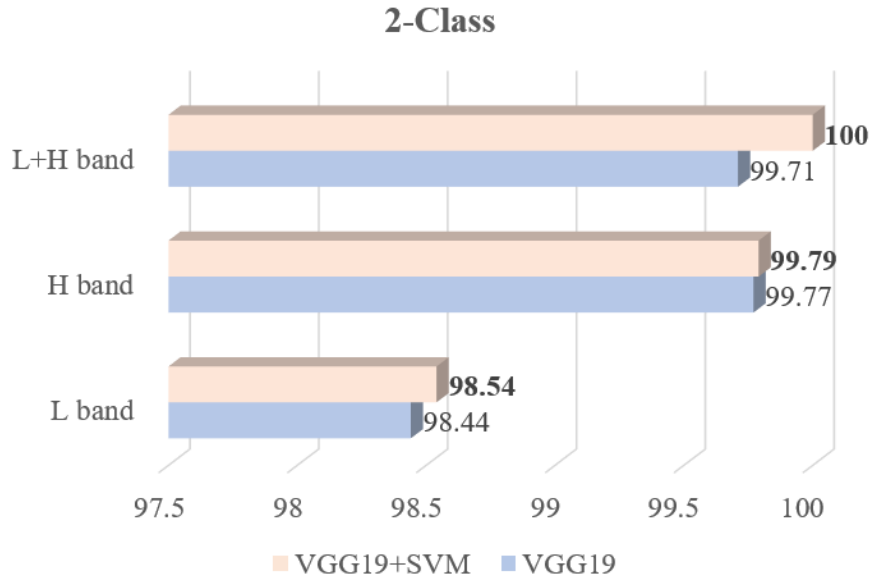



Figure 5. Drone detection classification performance.

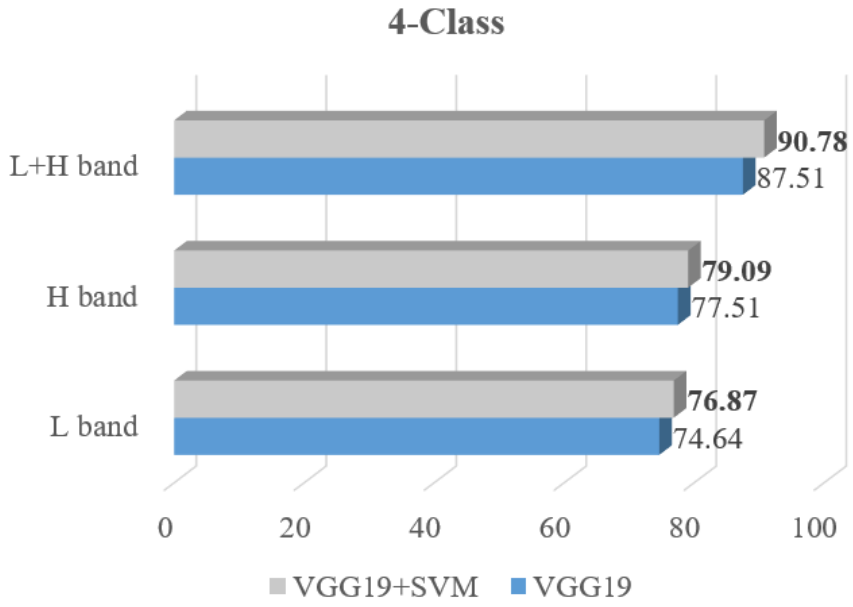



Figure 6. Drone type classification performance.

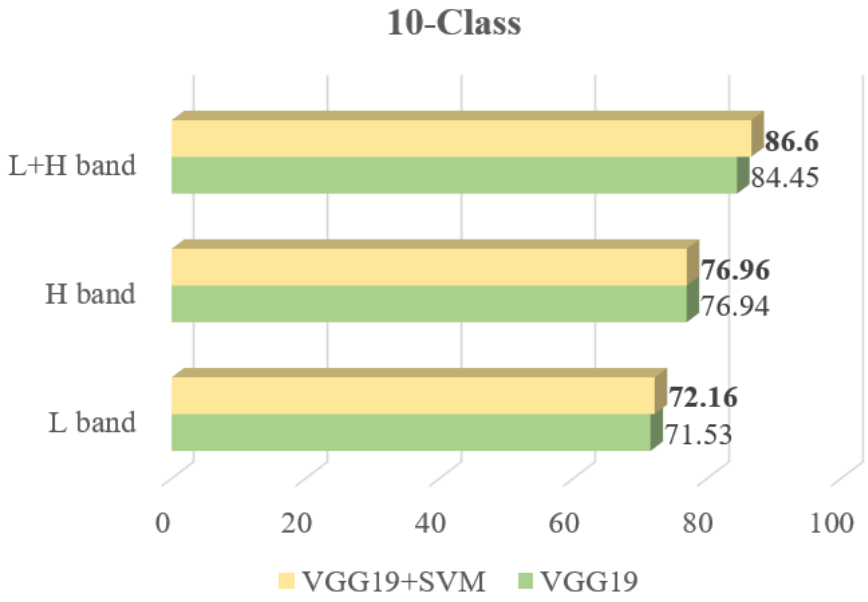



Figure 7. Drone mode classification performance.

This study addresses key limitations in the existing literature by expanding the classification to multiple drone types (AR, Bebop, Phantom) and their respective flight modes. The proposed model is evaluated in three classification settings: (i) drone presence detection (2-Class), (ii) drone type classification (4-Class), and (iii) drone type and mode recognition (10-Class). The experimental results show that the hybrid model achieved 100% accuracy for drone detection, 90.78% for drone type classification, and 86.6% for drone type+mode classification. These results demonstrate the robustness of our approach across both hardware (drone variety) and operational diversity (flight modes).

## 4. Discussion

The increasing prevalence of unmanned aerial vehicles (UAVs) has accelerated the development of RF-based detection and classification systems. Most UAVs operate in the 2.4 GHz ISM band, emitting characteristic radio frequency (RF) signals that can be passively intercepted and analyzed to determine drone presence, type, or operational mode (Taha & Shoufan, 2019). In this study, a hybrid classification approach was proposed, combining Mel-spectrogram representations of RF signals with DL-based feature extraction and SVM-based classification. To evaluate the effectiveness of the proposed method, comprehensive experiments were conducted on the publicly available DroneRF dataset, which includes RF recordings from multiple drones (AR, Bebop, Phantom) under various flight modes. The classification tasks were structured in three levels of complexity: binary classification (drone vs. no drone), multi-class classification (drone types), and fine-grained classification (drone types with flight modes), corresponding to 2-Class, 4-Class, and 10-Class problems, respectively.

Table 6 presents a comparison of classification accuracy achieved by the proposed method and several state-of-the-art approaches from the literature. Al-Sa'd et al. (2019) employed a deep neural network (DNN) based on power spectrum features derived from DFT magnitudes, achieving 99.7%, 84.5%, and 46.8% accuracy for 2-, 4-, and 10-Class tasks, respectively. Al-Emadi and Al-Senaid (2020) developed a 1D-CNN tailored to raw signal input, slightly improving the 2-Class and 4-Class performances and significantly outperforming previous models in the 10-Class task with 59.2% accuracy. Medaiyese et al. (2021) applied XGBoost models on wavelet-transformed RF data, achieving 99.96% (2-Class), 90.73% (4-Class), and 70.09% (10-Class) accuracy, which until now represented the best performance on the dataset for the most complex task.

Table 6. Comparative accuracy (%) of the proposed method and related studies on DroneRF dataset

| Literature | 2-Class | 4-Class | 10-Class |
|---|---|---|---|
| (Al-Sa'd et al., 2019) | 99.70 | 84.50 | 46.80 |
| (Al-Emadi & Al-Senaid, 2020) | 99.80 | 85.80 | 59.20 |
| (Medaiyese et al., 2021) | 99.96 | 90.73 | 70.09 |
| **The proposed method** | **100** | **90.78** | **86.60** |

In contrast, the proposed method introduces several improvements over prior work. First, the concatenation of low- and high-frequency RF signals captures a broader spectrum of temporal and spectral patterns. Second, the use of Mel-spectrograms transforms RF signals into image-like representations, which are more compatible with convolutional architectures and robust to noise. Finally, the hybrid architecture combines deep CNN-based feature extraction with SVM, leveraging the strengths of both methods. The experimental results demonstrate that the proposed approach achieves 100% accuracy in the 2-Class task, 90.78% in the 4-Class task, and 86.6% in the 10-Class task—surpassing all previously reported results on the same dataset, particularly with a 16.5 percentage point improvement in the 10-Class problem over the closest competing method.

These findings suggest that the hybrid use of time-frequency representations (via Mel-spectrograms) and classical machine learning classifiers, in combination with pre-trained DL architectures, can provide a highly effective solution for drone detection and classification. The consistent improvement across all task complexities confirms the generalizability and robustness of the proposed method.

## 5. Conclusion

The increasing prevalence of drones has highlighted the need for improved security measures, making drone detection and classification more critical than ever. Various techniques, including optical, radar, thermal, acoustic, and RF signal processing, are employed for effective detection. This study uses Mel-spectrogram representations of RF signals in both the low and high-frequency bands from the DroneRF dataset, processed separately and in combination.

For classification tasks involving drone presence (2-Class), drone type (4-Class), and both drone type and mode (10-Class), Mel-spectrograms of RF signals from both frequency bands are input into the VGG19 network. The features extracted by the VGG19 network are then classified using SVM. The experimental results show that the proposed data representation and hybrid model approach achieve high classification accuracy. Specifically, for the 2-Class classification, the model achieved an accuracy of 100%, for the 4-Class classification, the accuracy was 90.78%, and for the 10-Class classification, it reached 86.60%. These results suggest that the proposed method is promising for practical, real-world drone detection applications.

Future research will focus on developing transformer-based multimodal models, incorporating multiple input sources and diverse drone data types. Additionally, utilizing various RF drone datasets for both training and testing is expected to yield more generalized and robust results, enhancing the model's performance across different scenarios.

## References

Alam, S. S., Chakma, A., Rahman, M. H., Bin Mofidul, R., Alam, M. M., Utama, I. B. K. Y., & Jang, Y. M. (2023). RF-enabled deep-learning-assisted drone detection and identification: An end-to-end approach. *Sensors*, *23*(9), 4202. https://doi.org/10.3390/s23094202

Al-Emadi, S., Al-Ali, A., & Al-Ali, A. (2021). Audio-based drone detection and identification using deep learning techniques with dataset enhancement through generative adversarial networks. *Sensors*, *21*(15), 4953. https://doi.org/10.3390/s21154953

Al-Emadi, S., & Al-Senaid, F. (2020). Drone detection approach based on radio-frequency using convolutional neural network. *2020 IEEE International Conference on Informatics, IoT, and Enabling Technologies (ICIoT)*, 29–34. https://doi.org/10.1109/iciot48696.2020.9089489

Allahham, M. S., Al-Sa'd, M. F., Al-Ali, A., Mohamed, A., Khattab, T., & Erbad, A. (2019). DroneRF dataset: A dataset of drones for RF-based detection, classification and identification. *Data in Brief*, *26*, 104313. https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104313

Al-Sa'd, M. F., Al-Ali, A., Mohamed, A., Khattab, T., & Erbad, A. (2019). RF-based drone detection and identification using deep learning approaches: An initiative towards a large open source drone database. *Future Generation Computer Systems*, *100*, 86–97. https://doi.org/10.1016/j.future.2019.05.007

Anwar, M. Z., Kaleem, Z., & Jamalipour, A. (2019). Machine learning inspired sound-based amateur drone detection for public safety applications. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, *68*(3), 2526–2534. https://doi.org/10.1109/tvt.2019.2893615

Aydin, B., & Singha, S. (2023). Drone detection using YOLOv5. *Engineering*, *4*(1), 416–433. https://doi.org/10.3390/eng4010025

Basak, S., Rajendran, S., Pollin, S., & Scheers, B. (2021). Drone classification from RF fingerprints using deep residual nets. *2021 International Conference on COMmunication Systems & NETworkS (COMSNETS)*, 548–555. https://doi.org/10.1109/comsnets51098.2021.9352891

Cortes, C., & Vapnik, V. (1995). Support-vector networks. *Machine Learning*, *20*, 273–297. https://doi.org/10.1007/BF00994018

Ezuma, M., Erden, F., Anjinappa, C. K., Ozdemir, O., & Guvenc, I. (2019). Detection and classification of UAVs using RF fingerprints in the presence of Wi-Fi and Bluetooth interference. *IEEE Open Journal of the Communications Society*, *1*, 60–76. https://doi.org/10.1109/ojcoms.2019.2955889

Kılıç, R., Kumbasar, N., Oral, E. A., & Ozbek, I. Y. (2022). Drone classification using RF signal based spectral features. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, *28*, 101028. https://doi.org/10.1016/j.jestch.2021.06.008

Kumbasar, N., Kılıç, R., Oral, E. A., & Ozbek, I. Y. (2022). Comparison of spectrogram, persistence spectrum and percentile spectrum based image representation performances in drone detection and classification using novel HMFFNet: Hybrid model with feature fusion network. *Expert Systems with Applications*, *206*, 117654. https://doi.org/10.1016/j.eswa.2022.117654

Mandal, S., & Satija, U. (2023). Time–frequency multiscale convolutional neural network for RF-based drone detection and identification. *IEEE Sensors Letters*, *7*(7), 1–4. https://doi.org/10.1109/lsens.2023.3289145

Medaiyese, O. O., Ezuma, M., Lauf, A. P., & Guvenc, I. (2022). Wavelet transform analytics for RF-based UAV detection and identification system using machine learning. *Pervasive and Mobile Computing*, *82*, 101569. https://doi.org/10.1016/j.pmcj.2022.101569

Medaiyese, O. O., Syed, A., & Lauf, A. P. (2021). Machine learning framework for RF-based drone detection and identification system. *2021 2nd International Conference On Smart Cities, Automation & Intelligent Computing Systems (ICON-SONICS)*, 58–64. https://doi.org/10.1109/icon-sonics53103.2021.9617168

Mohammed, K. K., Abd El-Latif, E. I., El-Sayad, N. E., Darwish, A., & Hassanien, A. E. (2023). Radio frequency fingerprint-based drone identification and classification using Mel spectrograms and pre-trained YAMNet neural. *Internet of Things*, *23*, 100879. https://doi.org/10.1016/j.iot.2023.100879

Narayanan, R. M., Tsang, B., & Bharadwaj, R. (2023). Classification and discrimination of birds and small drones using radar micro-doppler spectrogram images. *Signals*, *4*(2), 337–358. https://doi.org/10.3390/signals4020018

Seidaliyeva, U., Ilipbayeva, L., Taissariyeva, K., Smailov, N., & Matson, E. T. (2023). Advances and challenges in drone detection and classification techniques: A state-of-the-art review. *Sensors*, *24*(1), 125. https://doi.org/10.3390/s24010125

Simonyan, K., & Zisserman, A. (2014). Very deep convolutional networks for large-scale image recognition. *arXiv preprint* arXiv:1409.1556

Singha, S., & Aydin, B. (2021). Automated drone detection using YOLOv4. *Drones*, *5*(3), 95. https://doi.org/10.3390/drones5030095

Taha, B., & Shoufan, A. (2019). Machine learning-based drone detection and classification: State-of-the-art in research. *IEEE Access*, *7*, 138669–138682. https://doi.org/10.1109/access.2019.2942944

Utebayeva, D., Ilipbayeva, L., & Matson, E. T. (2023). Practical study of recurrent neural networks for efficient real-time drone sound detection: A review. *Drones*, *7*(1), 26. https://doi.org/10.3390/drones7010026

Yan, J., Hu, H., Gong, J., Kong, D., & Li, D. (2023a). Exploring radar micro-doppler signatures for recognition of drone types. *Drones*, *7*(4), 280. https://doi.org/10.3390/drones7040280

Yan, X., Han, B., Su, Z., & Hao, J. (2023b). SignalFormer: Hybrid transformer for automatic drone ıdentification based on drone RF signals. *Sensors*, *23*(22), 9098. https://doi.org/10.3390/s23229098

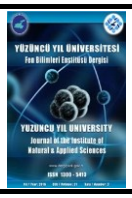
Yousaf, J., Zia, H., Alhalabi, M., Yaghi, M., Basmaji, T., Shehhi, E. A., Gad, A., Alkhedher, M., & Ghazal, M. (2022). Drone and controller detection and localization: Trends and challenges. *Applied Sciences*, *12*(24), 12612. https://doi.org/10.3390/app122412612

Zhang, H., Li, T., Li, Y., Li, J., Dobre, O. A., & Wen, Z. (2023). RF-based drone classification under complex electromagnetic environments using deep learning. *IEEE Sensors Journal*, *23*(6), 6099–6108. https://doi.org/10.1109/jsen.2023.3242985

Zhao, J., Zhang, J., Li, D., & Wang, D. (2022). Vision-based anti-UAV detection and tracking. *IEEE Transactions on Intelligent Transportation Systems*, *23*(12), 25323–25334. https://doi.org/10.1109/tits.2022.3177627

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi

# Makine Öğrenmesi Algoritmaları ile Malatya ilinde $PM_{10}$ ve $SO_2$ Konsantrasyonlarının Tahmini

**Ayşegül DEMİR YETİŞ*[1], Nagehan İLHAN[2], Songül KARAKUŞ[3]**

[1]Bitlis Eren Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, 13000, Bitlis, Türkiye
[2]Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, 63300, Şanlıurfa, Türkiye
[3]Bitlis Eren Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, 13000, Bitlis, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: guldem83@gmail.com

**Öz:** Çalışma, Malatya ilinin 2020-2024 yılları arası $PM_{10}$ ve $SO_2$ parametrelerine ait hava kalitesinin değerlendirilmesi ve tahmin edilmesini amaçlamaktadır. Bu kapsamda veriler, Ulusal Hava Kalitesi İzleme Ağı'ndan temin edilmiştir. Veriler ulusal ve uluslararası mevzuattaki sınır değerlerle mukayese edilerek değerlendirilmiştir. 2020-2023 yıllarının verileri kullanılarak, 2024 yılının $PM_{10}$ ve $SO_2$ kirletici konsantrasyonları lineer regresyon (LR), rastgele orman (RF), XGBoost, LightGBM, destek vektör regresyonu (SVR), k-en yakın komşu (k-NN) ve yapay sinir ağları (ANN) olmak üzere 7 farklı makine öğrenmesi (ML) algoritması ile tahmin edilmiştir. Model geliştirme aşaması 2024 yılı için tekrarlanarak, algoritmaların ürettiği sonuçlar gerçek sonuçlarla karşılaştırılmış, algoritmaların performansları ve hata oranları belirlenmiştir. Sonuç olarak; 2020 yılından 2023 yılına kadar $PM_{10}$ ve $SO_2$ kirletici parametreleri için değerlerde bir artış, 2024 yılında ise düşüş görülmektedir. Hava kalitesinin değerlendirilmesi kapsamında $PM_{10}$ parametresi için 2023 yılında 24 saatlik ortalama süre sınır değeri %79 oranla, yıllık ortalama süre sınır değeri ise %91 oranla aşılmıştır. $SO_2$ parametresi için ise 2021 yılında sadece yıllık ortalama süre sınır değeri %21'lik oranla aşılmıştır. Performans metrikleri değerlendirildiğinde, $PM_{10}$ ve $SO_2$ tahminlerinde en yüksek doğruluk XGBoost ve LightGBM algoritmaları ile elde edilmiş; Random Forest ve ANN modelleri de yüksek başarı göstermiştir. Linear Regression ve SVR ise daha mütevazı ancak dengeli performans sunarken, k-NN orta düzeyde bir başarı sağlamıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Hava kirliliği, Makine öğrenmesi, Malatya, $PM_{10}$, $SO_2$, Yapay zeka

# Predicting $PM_{10}$ and $SO_2$ Concentrations in Malatya Province with Machine Learning Algorithms

**Abstract:** The study aims to evaluate and predict the air quality of Malatya province regarding $PM_{10}$ and $SO_2$ parameters between 2020-2024. In this context, the data 2020-2024 have been obtained from the National Air Quality Monitoring Network. The data have been evaluated by comparing the limit values in national and international legislation. Using data from 2020 to 2023, $PM_{10}$ and $SO_2$ pollutant concentrations for 2024 have been estimated with 7 different machine learning (ML) algorithms such as linear regression (LR), random forest (RF), XGBoost, LightGBM, support vector regression (SVR), k-nearest neighbor (k-NN) and artificial neural network (ANN). The model development phase has been repeated for 2024, the results produced by the algorithms have been compared with the actual results, and the performances and error rates of the algorithms have been determined. As a result; there is an increase in the values for $PM_{10}$ and $SO_2$ pollutant parameters from 2020 to 2023, and a decrease in 2024. Within the scope of air quality assessment, the 24-hour average time limit value for the $PM_{10}$ parameter has been exceeded by 79% in 2023, and the annual average time limit value has been exceeded by 91%. For $SO_2$, only the annual average limit was exceeded in 2021, at a rate of 21%. In terms of performance metrics, the highest accuracy in predicting $PM_{10}$ and $SO_2$ was achieved with XGBoost and

Gönderilme Tarihi: 18.02.2024
Kabul Tarihi: 09.05.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Demir Yetiş, A., İlhan, N., & Karakuş, S. (2025). Makine öğrenmesi algoritmaları ile Malatya ilinde PM10 ve SO2 konsantrasyonlarının tahmini. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 621-635. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1642106

LightGBM algorithms, while the Random Forest and ANN models also demonstrated strong performance. Linear Regression and SVR provided more modest but balanced results, and k-NN achieved moderate performance.

**Keywords:** Air pollution, Artificial intelligence, Malatya, Machine learning, $PM_{10}$, $SO_2$

## 1. Giriş

Günümüzde iş, eğitim, sosyal ve kültürel yaşama ulaşma kolaylığı gibi birçok nedenden dolayı insanların büyük bir kısmı nüfusun yoğun olduğu şehirlerde yaşamaktadır (Bozdağ ve ark., 2020; Mao ve ark., 2021). Bu durum da kentleşmenin artmasına paralel olarak hava kirliliği gibi çevre ve insan sağlığını tehdit eden sorunları beraberinde getirmektedir. Sanayi Devrimi ile başlayan makineleşme ve yeni fabrikaların işletmeye alınması, kentlerdeki nüfus artışı ile birleşerek bu sorunu daha da ciddi seviyelere taşımış ve iklim değişikliği açısından büyük bir endişe kaynağı haline gelmiştir (Yağmur, 2022; Rakholia ve ark., 2023).

Hava kirliliği; havanın doğal olarak bileşiminde yer alan katı, sıvı ve gaz gibi maddelerin insan sağlığına, canlı yaşamına ve ekolojik dengeye zarar verebilecek konsantrasyon ve sürede bulunması olarak tanımlanabilmektedir (Tırıs ve ark., 1993). Hava kirliliğine sebep olan parametreler; partikül madde (PM), azot oksitler (NOx), ozon ($O_3$), kükürt oksitler (SOx), karbonmonoksit (CO), hidrokarbonlar (HC), uçucu organik bileşikler (VOC) ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi kirleticilerdir (Müezzinoğlu, 2005; Öztürk & Bayram, 2019). Hava kirliliğinin kaynakları doğal ve antropojenik nedenlerdir. Doğal nedenler; orman yangınları, çöl tozları ve yanardağların çevresinde oluşan gaz ve toz bulutları; antropojenik (insandan kaynaklı) nedenler ise çoğunlukla ısınma, ulaşım ve sanayi kaynaklarından oluşmaktadır (Kırımhan, 2006; Behcet & Yakın, 2020).

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) verileri; dünya nüfusunun neredeyse tamamının hava kirleticileri için belirlenen limit değerleri aştığını ve yüksek düzeyde kirleticileri içeren havayı soluduğunu ortaya çıkarmıştır. WHO'ya göre düşük ve orta gelirli ülkelerde yaşayan insanların 10 kişiden 9'u yüksek düzeyde hava kirleticilerine maruz kalmaktadır (Aladag, 2023; WHO, 2025). Ayrıca WHO hava kirliliğinden kaynaklı her yıl 8 milyon insanın erken öldüğü; bunun 4.2 milyonunun dış ortam (sanayi, trafik ve ısınma gibi) ve 3.8 milyonunun ise iç ortam (evlerde ısınma ve yemek amaçlı kullanılan yakıtlar gibi) hava kirliliği nedeniyle gerçekleştiğini bildirmiştir (WHO, 2024; WHO, 2025). Temiz Hava Hakkı Platformu'nun (THHP) 2024 yılı raporuna göre Türkiye'de nüfusun yüzde 92'sinden fazlası WHO standartlarına göre kirli hava solumaktadır (THHP, 2024).

Hava kirleticilerinin atmosferdeki farklı bileşimleri insan sağlığı üzerinde çok çeşitli etkilere neden olmaktadır. Bu etkiler maruz kalınan kirleticinin türü ve süresine göre değişmektedir. Ayrıca etkilenen kişinin yaşı, beslenme durumu, sağlık durumu ve genetik yatkınlığı gibi çeşitli duyarlılık faktörlerine göre etkilenme düzeyi değişmektedir. Bunlara ek olarak, hava kirliliğine kısa veya uzun vadeli maruziyetler azalan yaşam süresi ile ilişkilendirilmiştir (Bozdağ ve ark., 2020; Akgün & Barlık, 2023). Daha düşük sosyoekonomik gruplar, yaşlılar, çocuklar ve önceden bir sağlık sorunu olanlar hava kirleticilerine karşı daha duyarlıdır (WHO, 2024). 18 yaş altı kişilerde her yıl 1 200'den fazla ölümün hava kirliliğinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir (EEA, 2024).

Partikül madde (PM), toz, kir, is, duman ve sıvı damlacıkları dahil olmak üzere havada asılı kalan ve solunabilen partiküllerdir. Dizel araçlar ve kömürle çalışan elektrik santralleri ve endüstriler, fosil yakıtların yanması, tarım ve ikincil kimyasal reaksiyonlar gibi kaynaklardan ileri gelmektedir. $PM_{10}$; çapı 10 mikrometreden küçük olan partiküller, solunabildikleri ve solunum sisteminde birikebildikleri için astım gibi solunum yolu hastalıkları, felç ve kalp rahatsızlıklarına neden olan ciddi sağlık sorunları oluştururlar (Cekim, 2020; Mao ve ark., 2021; WHO, 2024). Partikül maddelere kısa süreli maruz kalma akciğer hastalıklarına neden olur ve düşük konsantrasyonlara uzun süreli maruz kalma kansere ve bebek ölümlerine yol açar. WHO'ya göre $PM_{10}$ miktarı 24 saatlik ortalama 50 $\mu g/m^3$'ü geçmemelidir. Ayrıca $PM_{10}$ düzeyindeki 10 $\mu g/m^3$'teki artışın her yaş için ölüm oranlarında artışa neden olduğu ifade edilmektedir Yine önerilen seviyelerin üzerindeki partikül maddeye maruz kalmanın 2022'de tahmini olarak 239.000 kişinin erken ölümüne neden olduğunu bildirmiştir (Bozdağ ve ark., 2020; Akgün & Barlık, 2023; EEA, 2024).

Kükürt dioksit ($SO_2$); kükürt oranı yüksek malzemelerin ve fosil yakıtların (özellikle kömür) yakılması ve kükürt oranı yüksek olan metallerin eritilmesiyle ortaya çıkmaktadır. Ayrıca ısınmada,

sanayide ve trafikte oluşan bir kirletici olup, insan sağlığına ve ekolojiye zarar vermektedir (Rakholia ve ark., 2023; Mutlu & Atahanlı, 2024; Utku & Can, 2024).

Sağlık sorunlarının yanı sıra, hava kirliliği artan sağlık hizmetleri maliyetleri, azalan yaşam beklentisi ve sektörler arası iş günü kayıpları nedeniyle ekonomiyi önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Ayrıca bitki örtüsüne ve ekosistemlere, su ve toprak kalitesine ve yerel ekosistemlere zarar vermektedir (Mutlu & Atahanlı, 2024; EEA, 2024). Hava kirliliği, insan sağlığı üzerinde zararlı olmasının yanında insan hayatını ve faaliyetlerini de olumsuz yönde etkilemektedir. Yoğun hava kirliliği, trafikte görüş mesafesini azaltarak trafik kazası olasılığını artırmakta, pus oluşumuna neden olarak insanların normal seyahatlerini geciktirebilmektedir. Diğer olumsuz etkilerini ise, asit yağmurları, ozon tabakasının incelmesi, küresel ısınma olarak sıralamak mümkündür. Tüm bu olumsuz etkileri önlemek ve daha sağlıklı, sürdürülebilir yaşam alanları oluşturabilmek için hava kirliliğine neden olan faktörler incelenmeli ve gerekli önlemler alınmalıdır (Ünaldı & Yalçın, 2022; Yağmur, 2022; Oğuz & Pekin 2022).

Şehirlerde hava kalitesinin izlenmesi amacıyla çeşitli noktalarda hava kalitesi izleme istasyonları kurulmuştur. Bu istasyonların kurulması yüksek maliyet ve sonrasında ise pahalı bakım masrafları gerektirebilmektedir. Bu nedenle, hava kirliliğine ait tahmin çalışmalarının önemi artmıştır. Hava kirliliğinin tahminine yönelik literatürde yer alan çalışmalarda, yapay zeka (AI) teknolojileri kullanılmıştır (Bozdağ ve ark., 2020; Ünaldı & Yalçın, 2022). AI'nın gelişmesiyle birlikte, tahmin hedefi ile dış değişkenler arasındaki doğrusal olmayan ilişkiyi hesaba katan yapay sinir ağı modelleri (ANN), makine öğrenmesi (ML), derin öğrenme (DL) algoritmalarının uyarlanabilirlikleri ve sağlamlıkları nedeniyle tahmin görevlerinde mükemmel performansa sahiptir (Mao ve ark., 2021). ML bilgisayar sistemlerinin açıkça programlanmadan belirli bir görevi gerçekleştirmek için kullanıldığı ve bilgisayarın doğrudan verilerden bilgi edinme ve böylece problemleri çözmeyi öğrenme yollarını içeren algoritmaların ve istatistiksel modellerin kullanıldığı bir AI uygulamasıdır (Mahesh, 2020; Aylak ve ark., 2021). AI yöntemleri, sensörler aracılığıyla elde edilen karmaşık ve büyük miktardaki verilerdeki desenleri çıkarabilir (Utku & Can, 2024).

Son zamanlarda literatürde hava kalitesi ile ilgili Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS)'ne dayalı istatistiksel analizlerin (Righini ve ark., 2014; Demirarslan & Akıncı, 2018; Kalıpcı & Başer, 2019; Jia, 2019; Vural, 2021; Verma ve ark., 2023) yanında tahmin modellerine dayalı çeşitli (LASSO Regresyonu, Destek Vektör Makineleri (SVM), Rastgele Orman (RF) ve k-en yakın komşu (k-NN) algoritmaları gibi) ML yaklaşımlarının kullanıldığı (Cekim, 2020; Bozdağ ve ark., 2020; Ay & Ekinci, 2022; Çevik ve ark., 2022; Gökçek ve ark, 2022; Oğuz & Pekin, 2022; Kumar & Pande, 2023; Akgün & Barlık, 2023; Aladağ, 2023; Moezzi ve ark., 2024) çalışmaların yapıldığı görülmüştür.

Literatürdeki çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada iki kirleticiye ait güncel verilere ML yaklaşımının uygulanması çalışmanın önemini artırmaktadır. Çünkü birden fazla ve farklı hava kirleticileri için çeşitli tahmin modelleri oluşturmak daha uzun sürmektedir. Ayrıca her kirleticiye ait ML hattı oluşturmak daha fazla çalışmayı gerektirmekte ve modelleri dağıtmak, sürdürmek ve izlemek için etkili bir model performansı gerekmektedir.

Çalışma kapsamında Malatya ilinin 2020-2024 yıllarına ait $PM_{10}$ ve $SO_2$ verileri Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'nın Ulusal Hava Kalitesi İzleme Ağı (UHKİA)'ndan temin edilmiştir. 2020-2023 yıllarının verileri kullanılarak, 2024 yılının $PM_{10}$ ve $SO_2$ kirletici konsantrasyonları lineer regresyon (LR), RF, XGBoost, LightGBM, destek vektör regresyonu (SVR), k-NN ve ANN olmak üzere 7 farklı ML algoritması ile tahmin edilmiştir. Model geliştirme aşaması 2024 yılı için tekrarlanarak, algoritmaların ürettiği sonuçlar gerçek sonuçlarla karşılaştırılmış, algoritmaların performansları ve hata oranları belirlenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Çalışma alanı

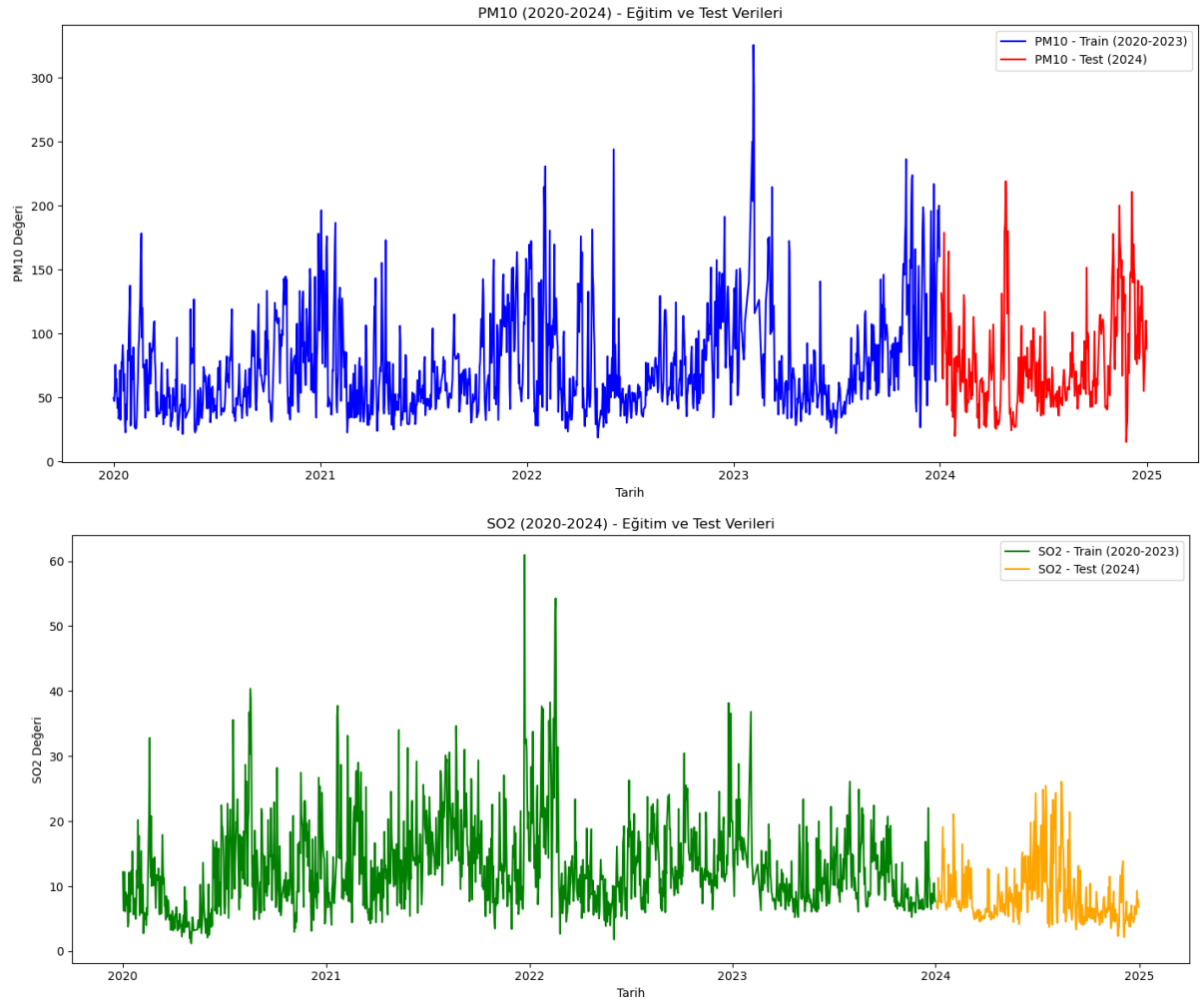
Malatya ili, Doğu Anadolu Bölgesi'nin Yukarı Fırat havzasında 35°34′ - 39°03′ K enlemleri ile 38°45′ - 39°08′ D boylamları arasında yer almaktadır (Karabaş, 2019). İl 12.313 $km^2$'lik yüzey alanına, 900 m rakıma ve 800 165 nüfusa sahiptir. Malatya, Doğu, Güneydoğu ve Orta Anadolu arasında yer alan bir ova olup, kuzeyden güneye doğru hafif bir eğimi vardır (ÇŞİB, 2022). İl, kayısı üretimi bakımından ülkemiz için önemli bir merkezdir. Meyvecilik, hayvancılık, mermer-madencilik, tekstil ve

sağlık sektörleri açısından öne çıkmaktadır. İlde, ortalama yıllık sıcaklık 13.6 ˚C ve ortalama yıllık yağış miktarı 376 mm'dir. İklim özellikleri; kışları soğuk ve yağışlı, yazları ise sıcak ve kuraktır (Varol ve ark., 2021).

## 2.2. Veri seti ve veri önişleme

Bu çalışmada, Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı'nın UHKİA'dan temin edilen Malatya ili için 1 Ocak 2020 ile 31 Aralık 2024 yılları arası olmak üzere toplam 5 yıllık günlük $PM_{10}$ ve $SO_2$ kirletici verilerine ait veri seti kullanılmıştır (UHKİA, 2025). Veri seti tarih, $PM_{10}$ ve $SO_2$ alanlarından oluşmaktadır. Veri setinde toplam 1827 adet veri yer almaktadır. Temin edilen verilerden 74 tanesinin çeşitli nedenlerden dolayı ölçümler sırasında eksik/ kayıp olduğu tespit edilmiştir. ML algoritmalarından daha sağlıklı sonuçlar alabilmek için eksik veriye bir önişlem uygulanması gerekmektedir. Önişlem için kullanılan yöntemlerden biri eksik ve kayıp verilerin ortalama değerler yoluyla tamamlanmasıdır. Yağmur (2022), Kumar & Pande (2023) tarafından yapılan çalışmalarda olduğu gibi eksik verileri tamamlamak için öncelikle ilgili ayların ortalamaları hesaplanmıştır. Elde edilen ortalama değerler ilgili aydaki eksik olan yerlere eklenmiştir. Çalışmada Python programlama dili kullanılmıştır. Veri ön işleme ve analiz için pandas ve numpy, makine öğrenmesi modellerinin uygulanması için scikit-learn, xgboost ve lightgbm, görselleştirmeler için matplotlib ve seaborn kütüphaneleri kullanılmıştır. Tüm analizler Jupyter Notebook ortamında gerçekleştirilmiştir.

Sonraki aşamada 2020-2023 yıllarına ait olan veriler eğitim için, 2024 yılına ait olan veriler ise test için ayrılmıştır. Şekil 1'de, 2020-2023 yılları eğitim dönemi olarak mavi ($PM_{10}$) ve yeşil ($SO_2$) renklerle; 2024 yılı test dönemi ise kırmızı ($PM_{10}$) ve turuncu ($SO_2$) renklerle gösterilmiştir.




Şekil 1. Eğitim ve test verilerinin zamana bağlı değerleri.

Çalışmada kullanılan $PM_{10}$ ve $SO_2$ değişkenlerine ilişkin sırasıyla ortalama, medyan, minimum, maksimum, standart sapma, çarpıklık, basıklık ve Jarque-Bera normallik testi gibi betimleyici istatistikler hesaplanmış ve Çizelge 1'de sunulmuştur. $PM_{10}$ değişkeninde ortalama 74.76, medyan 63.84, minimum 15.13 ve maksimum 325.53 olarak hesaplanmıştır. $SO_2$ değişkeninde ise ortalama 12.10, medyan 10.49, minimum 1.20 ve maksimum 60.94'tür. Standart sapma değerleri $PM_{10}$ için 38.59 ve $SO_2$ için 6.71 bulunmuştur; bu durum $PM_{10}$ değişkeninde $SO_2$'ye göre daha yüksek varyasyon olduğunu göstermektedir.

Çarpıklık değerleri $PM_{10}$ için 1.45 ve $SO_2$ için 1.58 olup her iki serinin de sağa çarpık (pozitif çarpık) dağıldığını göstermektedir. Basıklık değerleri $PM_{10}$ için 2.86 ve $SO_2$ için 4.37 bulunmuştur. Bu da özellikle $SO_2$ serisinde sivri uçlu bir dağılım eğilimi olduğunu göstermektedir. Jarque-Bera normallik testi sonuçlarına göre, her iki seri de 0.00 p-değerine sahip olmakta ve bu durum serilerin normal dağılıma uymadığını göstermektedir.

Çizelge 1. Betimleyici istatistikler

| | **$PM_{10}$** | **$SO_2$** |
|---|---|---|
| Ortalama | 74.76 | 12.10 |
| Medyan | 63.84 | 10.49 |
| Minimum | 15.13 | 1.20 |
| Maksimum | 325.53 | 60.94 |
| Standart Sapma | 38.59 | 6.71 |
| Çarpıklık (Skewness) | 1.45 | 1.58 |
| Basıklık (Kurtosis) | 2.86 | 4.37 |
| Jarque-Bera p-değeri | 0.00 | 0.00 |

### 2.3. ML algoritmaları

Çalışmada, 2020-2023 yıllarına ait günlük $PM_{10}$ ve $SO_2$ verileri kullanılarak 2024 yılının $PM_{10}$ ve $SO_2$ değerlerini tahmin etmek için LR, RF, XGBoost, LightGBM, SVR, k-NN ve ANN algoritmaları kullanılmıştır.

ML algoritmalarından biri olan LR algoritması, değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek için kullanılan bir tahmin yöntemidir. İki değişken arasındaki ilişkiyi regresyon doğrusunu verilere uydurarak tanımlamaktadır. Bu iki değişkenden biri bağımlı değişken diğeri ise bağımsız değişkendir. Modelleme yapmadan önce bağımlı ve bağımsız değişken arasında bir ilişki olduğundan emin olmak gerekmektedir. Bunun için de saçılım grafiği kullanılarak değişkenler arasındaki ilişkinin gücüne bakılabilir (Denklem 1) (Sravani & Bala, 2020).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_n x_n + \varepsilon \quad (1)$$

RF algoritması hem sınıflandırma hem de regresyon problemleri için kullanılan bir topluluk öğrenmesi algoritmasıdır (Singh ve ark., 2021). Bu algoritmanın temelini karar ağaçları oluşturmaktadır. Algoritma ile giriş parametreleri kümesinden rastgele parametreler seçilerek çok sayıda karar ağacı oluşturulmaktadır. Bu karar ağaçlarından elde edilen sonuçlar kullanılarak algoritmanın sınıflandırma çıktısı hesaplanmaktadır (Denklem 2) (Bozdağ ve ark., 2020).

$$\hat{y} = (1/M)\ \Sigma_{m=1}\text{^}M\ T_m(x) \quad (2)$$

XGBoost algoritması gradyan destekli karar ağaçları kullanılarak hız ve performans için tasarlanmıştır (Dhaliwal ve ark., 2018). Bu algoritma eğitim verilerinin kullanıldığı denetimli öğrenme problemleri için kullanılmaktadır ve tüm senaryolarda ölçeklenebilirdir (Denklem 3) (Wang ve ark., 2017).

$$\hat{y}_i = \Sigma_{k=1}\text{^}K\ f_k(x_i),\ f_k \in F \quad (3)$$

LightGBM algoritması, birden fazla karar ağacı kullanarak daha güçlü bir model oluşturan bir yöntemdir ve regresyon, sıralama vb. birçok ML uygulamalarında kullanılmaktadır. LightGBM karar ağacı algoritmasına dayandığı için en uygun yaprak bazlı stratejiyi kullanmaktadır. Daha hızlı eğitim, daha düşük bellek ve büyük veri işleme yeteneği gibi özelliklere sahiptir (Li, 2018).

SVR algoritması, doğrusal olmayan problemlerin çözümünde yaygın olarak kullanılmaktadır. 1995 yılında Vapnik ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Hong ve ark., 2015; Tien ve ark., 2017). SVR'de veri seti; uyum sağlayan örnekler ve tahmin edilen örnekler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Bu algoritma verileri, yüksek boyutlu bir özellik uzayına dönüştürülerek karmaşık olan ilişkileri daha iyi modelleyebilmektedir. Modelin performansını değerlendirmek için doğrulama örnekleri kullanılmaktadır (Denklem 4) (Jiang ve ark., 2020).

$$f(x) = \langle w, \varphi(x) \rangle + b \tag{4}$$

k-NN algoritması parametrik olmayan bir öğrenme algoritması olup regresyon ve sınıflandırma problemlerinde kullanılmaktadır (Suguna & Thanushkodi, 2010; Zhang ve ark., 2018; Demirezen ve ark., 2021; Ataş ve ark., 2022). k-NN algoritması sınıfı bilinen örnekler, örnekler arası mesafenin hesaplanmasında kullanmak için bir uzaklık metriği ve en yakın komşu sayısını ifade eden k parametresinden oluşmaktadır (Denklem 5) (Gök, 2017).

$$\hat{y}(x) = (1/k)\ \Sigma_{i \in N_k(x)}\ y_i \tag{5}$$

ANN ise insan beyninin çalışma şeklinden yola çıkılarak geliştirilen ve yapay nöronlardan oluşan bir makine öğrenmesi yöntemidir (Demir Yetiş ve ark., 2021; İlhan ve ark., 2022). Bir nöron ağırlıklarla çarpılmış girdiler ve çıktılardan oluşmaktadır. Yapay sinir ağları temelde girdi katmanı, gizli katman ve çıktı katmanı olmak üzere üç katmandan oluşmaktadır. Girdi katmanı giriş verilerinin alındığı ilk katmandır. Gizli katman ise verilerin işlendiği ve özelliklerin çıkarıldığı katmandır. Çıktı katmanı da modelin tahmin veya sınıflandırma sonuçlarının üretildiği katman olarak bilinmektedir. Aşağıda yer alan formülasyon (Denklem 6) yoluyla hesaplanmaktadır.

$$a_j = \sigma(\Sigma_i\ w_{ij}\ a_i + b_j) \tag{6}$$

Burada $a_i$ önceki katmandan gelen çıktılar, $w_{ij}$ ağırlıklar, $b_j$ bias terimi ve $\sigma$ aktivasyon fonksiyonudur.

Bu çalışmada RF için 50 karar ağacı, XGBoost ve LightGBM için 0,1 öğrenme oranı, SVR için radyal tabanlı fonksiyon kullanılarak C=100 ve gamma parametresi 0,1, k-NN için komşu sayısı 5 ve ANN için her birinde 3 nöron bulunan 3 gizli katman kullanılmış, aktivasyon fonksiyonu olarak relu, iterasyon sayısı 500 ve ağırlık optimizasyonu için Adam (Adaptive Moment Estimation) algoritması seçilmiştir.

### 2.4. Performans metrikleri

Çalışmada kullanılan modellerin performansını test edebilmek için dört metrik kullanılmıştır. Bu metrikler korelasyon katsayısı ($R^2$), ortalama karesel hata (MSE), kök ortalama karesel hata (RMSE), ortalama mutlak hata (MAE)'dır. $R^2$ eğitim verileri ile hazırlanan modelin test verileri üzerindeki başarımını gösteren bir metriktir. $R^2$ değerinin 1'e yakın olması oldukça başarılı olduğunu göstermektedir. MSE ve RMSE, hata karelerinin ortalaması ve karekökünü temsil eder; bu değerlerin sıfıra yaklaşması modelin doğruluğunun arttığını ve tahminlerin gözleme daha yakın olduğunu gösterir. MAE, tahmin ve gerçek değerler arasındaki mutlak farkların ortalamasını verir ve yine sıfıra yakın değerler daha iyi performansı işaret eder. MAPE ise yüzde cinsinden hata oranını hesaplar; düşük MAPE değerleri modelin yüksek doğrulukla tahmin yaptığını gösterir. Denklem 7- 10'da kullanılan performans metriklerine yer verilmiştir. Denklem 7- 10'da yer alan y gerçek değeri, $\hat{y}$ y'nin tahmin edilen değerini, $\bar{y}$ y değerlerinin ortalamasını ve n ise örnek sayısını ifade etmektedir (Demir Yetiş ve ark., 2024).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y}_i)^2} \tag{7}$$

$$MSE = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (8)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (9)$$

$$MAE = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|y_i - \hat{y}_i| \quad (10)$$

## 3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada, Malatya ili için UHKİA'dan elde edilen 2020-2024 yıllarına ait $PM_{10}$ ve $SO_2$ verilerinin ulusal ve uluslararası mevzuata göre kalite değerlendirmesi yapılmıştır. Ayrıca bu parametrelerin 2020- 2023 verileri kullanılarak 2024 yılı tahminine yönelik ML tekniklerinden LR, RF, XGBoost, LightGBM, SVR, k-NN ve ANN algoritmalarının $R^2$, MSE, RMSE ve MAE metriklerine göre alınan sonuçlar karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir.

Çalışma kapsamında hava kalitesi parametreleri $PM_{10}$ ve $SO_2$ için 2020-2024 arası yıllara ait tanımlayıcı istatistiksel değerler Çizelge 2'de görülmektedir. Buna göre bütün yıllar baz alındığında $PM_{10}$ için minimum (min) değer 2024 yılında 15.13 µg/m$^3$ ve maksimum (mak) değer 2023 yılında 325.53 µg/m$^3$ olarak ölçülmüştür. $SO_2$ değeri için ise min değer 2020 yılında 1.20 µg/m$^3$ ve mak değer 2021 yılında 60.94 µg/m$^3$ olarak ölçülmüştür. Yine Çizelge 2'de min, mak ve ortalama (ort) değerleri yıl bazlı değerlendirildiğinde 2020 yılından itibaren 2023 yılına kadar $PM_{10}$ ve $SO_2$ için genel bir artış gözlemlenirken, 2024 yılında düşüş görülmektedir. Karabekiroğlu ve ark. (2023) tarafından Malatya'da yapılan çalışmada da hava kirleticileri ($PM_{10}$ ve $SO_2$) için 2018 yılından itibaren 2022 yılına kadar topoğrafya ve meteorolojik şartların yanında fabrikalar, ulaşım ve ısınma kaynaklı oluşan kirleticilere bağlı olarak değişebilmesine rağmen değerlerde hep bir artış gözlenmiştir. Ayrıca çizelgede görüldüğü üzere 6 Şubat 2023 yılında yaşanan büyük deprem felaketinin yıkıcı etkisi nedeniyle hava kirleticilerinde de büyük oranda artış olmuştur. 2024 yılında gözlemlenen azalma ise, deprem sonrası yaşanan ölümlere ve ilden göçlerin artışı nedeniyle hava kalitesinde iyileşmeye bağlanabilir. Benzer şekilde Avrupa Çevre Ajansı (EEA) (2024) hava kirliliği emisyonlarında son yirmi yılda dünya genelinde azalma yaşandığın, ancak bu iyileşmeye rağmen, hava kirliliğinin Avrupa'daki en büyük çevresel sağlık riski olmaya devam ettiğini bildirmiştir.

Çizelge 2. Malatya ilinin 2020-2024 yıllarına ait $PM_{10}$ ve $SO_2$'nin min, mak ve ort değerleri

| Yıl | $PM_{10}$ (µg/m$^3$) | | | $SO_2$ (µg/m$^3$) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Min | Mak | Ort | Min | Mak | Ort |
| 2020 | 21.4 | 178.31 | 66.75 | 1.20 | 40.38 | 10.99 |
| 2021 | 22.62 | 196.29 | 70.66 | 3.42 | 60.94 | 14.98 |
| 2022 | 18.64 | 243.97 | 75.39 | 1.82 | 54.26 | 14.18 |
| 2023 | 21.96 | 325.53 | 88.57 | 5.24 | 36.84 | 11.53 |
| 2024 | 15.13 | 219.08 | 75.99 | 2.17 | 26.09 | 8.2 |

Hava kalitesini değerlendirmeye yönelik "Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği" (HKDYY, 2008), Dünya Sağlık Örgütü'nün Hava Kalitesi Rehberi - Global Air Quality Guidelines (WHO, 2021) ve Avrupa Birliği Direktifi'nin Avrupa Hava Kalitesi Durumu - Europe's Air Quality Status (EU, 2024) gibi ulusal ve uluslararası mevzuatta yeralan ortalama süreye göre $PM_{10}$ ve $SO_2$ kirleticileri için sınır değerler Çizelge 3'de gösterilmiştir. Çizelgede $PM_{10}$ parametresi için EU ve Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği (HKDYY)'nin izin verdiği 24 saatlik ortalama sürede sınır değerler 50 µg/ m$^3$ ve yıllık ortalama sürede 40 µg/ m$^3$'tür. Çizelge 4'te sınır değerlerini aşan gün sayısına göre; 24 saatlik ortalama süreye ait sınır 50 µg/m$^3$ değeri en düşük 2020 yılında % 64 oranında (231 gün), en yüksek ise 2023 yılında %78 (263 gün) oranında aşılmıştır. Yıllık ortalama

süreye ait sınır 40 µg/m$^3$ değeri en düşük 2020 yılında % 81 oranında (291 gün), en yüksek ise 2023 yılında % 90 oranında (303 gün) aşılmıştır. Çizelge 3'te sınır değerlerini aşan gün sayısına göre; $SO_2$ parametresi için ise, 24 saatlik ortalama sürede EU ve HKDYY'nin izin verdiği 125 µg/m$^3$, yıllık ortalama sürede de sadece HKDYY'nin izin verdiği 20 µg/m$^3$ sınır değerleri verilmiştir. Saatlik ve 24 saatlik ortalama süreye ait sınır değerler olan 350 µg/m$^3$ ve 125 µg/m$^3$ değerleri bütün yıllarda aşılmamış olup, yıllık ortalama 20 µg/m$^3$ sınır değerleri 2021 yılında % 22'lik oranla 78 gün aşılmıştır. Yılmaz (2022) tarafından yapılan çalışmada da 2021 yılına ait yıllık ortalama $SO_2$ konsantrasyonları benzer şekilde HKDYY (2008)'de yer alan sınır değeri (20 µg/m$^3$) aşmamıştır. Ancak Sari ve Esen (2019) tarafından yapılan çalışmada ise HKDYY'de yer alan bu sınır değerin birçok ilde aşıldığı bildirilmiştir. Hava kirleticilerinin; emisyonları, kimyasal bileşimleri, parçalanma süreleri, reaksiyon özellikleri, kısa ve uzun mesafelere ulaşımı ve yayılma yetenekleri birbirinden farklı olduğu için kirletici kaynakların baskısı altında olmayan illerde bile mevzuat değerleri aşılmakta veya çeşitli etkilerle tam tersi durumlar da yaşanabilmektedir (Akgün & Barlık, 2023).

Çizelge 3. $PM_{10}$ ve $SO_2$ için ulusal ve uluslararası mevzuatta kirletici sınır değerleri

| Kirletici | Ortalama süre | WHO (2021) | EU (2024) | HKDYY (2008) |
|---|---|---|---|---|
| $PM_{10}$ | 24 saatlik | 45 µg/m$^3$ | 50 µg/m$^3$ | 50 µg/m$^3$ |
| | Yıllık | 15 µg/m$^3$ | 40 µg/m$^3$ | 40 µg/m$^3$ |
| $SO_2$ | Saatlik | - | 350 µg/m$^3$ | 350 µg/m$^3$ |
| | 24 saatlik | 40 µg/m$^3$ | 125 µg/m$^3$ | 125 µg/m$^3$ |
| | Yıllık | - | - | 20 µg/m$^3$ |

Çizelge 4. $PM_{10}$ ve $SO_2$ parametrelerinin yıl bazlı ulusal ve uluslararası mevzuatlara göre müsaade edilen sınır değerlerini aşan gün sayısı

| Yıl | Veri alınan gün sayısı | | $PM_{10}$ (µg/m$^3$) | $SO_2$ (µg/m$^3$) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $PM_{10}$ (µg/m$^3$) | $SO_2$ (µg/m$^3$) | 24 saat için ortalama sürenin aşıldığı yüzdeler ve gün sayısı (50 µg/m$^3$) | Yıllık için ortalama sürenin aşıldığı yüzdeler ve gün sayısı (40 µg/m$^3$) | Yıllık için ortalama sürenin aşıldığı yüzdeleri ve gün sayısı (20 µg/m$^3$) |
| 2020 | 361 | 344 | 64 (231) | 81 (291) | 10 (33) |
| 2021 | 362 | 361 | 65 (235) | 83 (302) | 22 (78) |
| 2022 | 362 | 361 | 73 (264) | 85 (309) | 17 (62) |
| 2023 | 337 | 354 | 78 (263) | 90 (303) | 5 (19) |
| 2024 | 361 | 362 | 74 (266) | 88 (317) | 4 (14) |

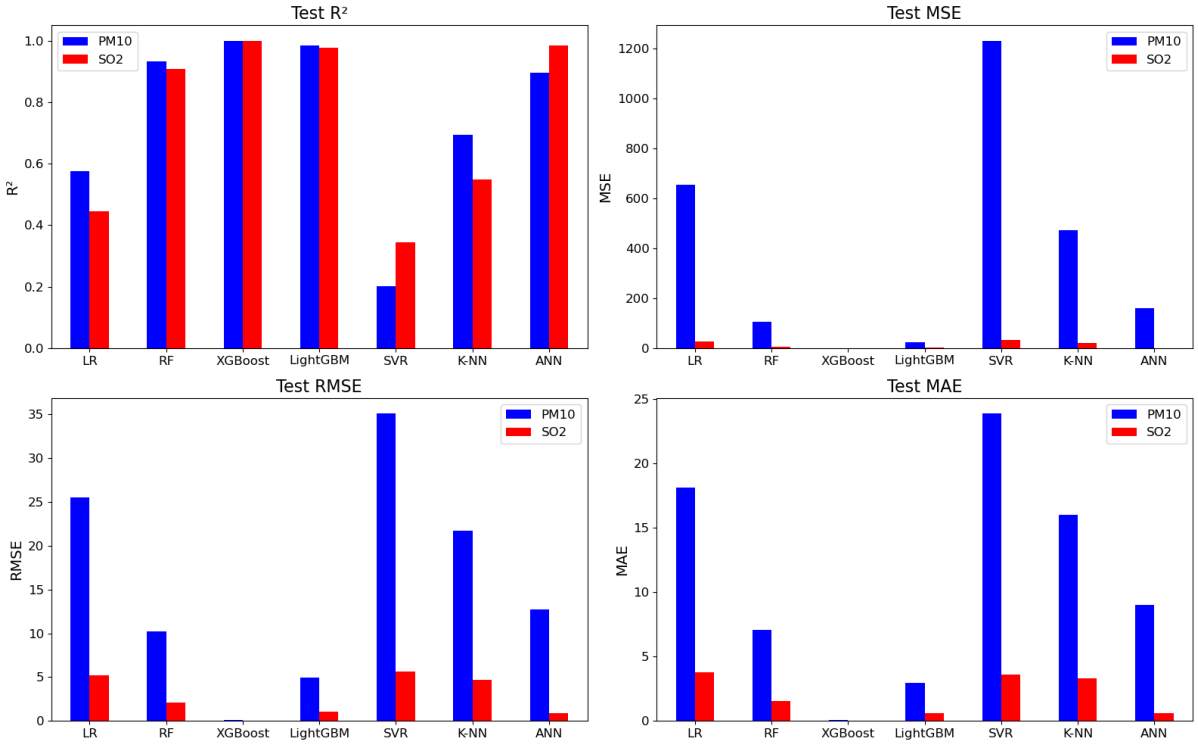
$PM_{10}$ ve $SO_2$ kirletici parametrelerin 2020-2023 verileri kullanılarak 2024 yılı tahminine yönelik ML tekniklerinden LR, RF, XGBoost, LightGBM, SVR, k-NN ve ANN algoritmalarının karşılaştırmalı bir analizine yer verilmiştir. Makine öğrenmesi modellerinde bağımsız değişkenler ilgili parametrelerin geçmiş gözlemlerinden türetilen gecikmeli (lag) değişkenlerden oluşmaktadır. Özellikle 90 günlük lag yapılandırmasında, $PM_{10}$ ve $SO_2$ değişkenlerinin her biri için bir önceki 90 günün değerleri bağımsız değişken olarak kullanılmıştır (örneğin: $PM_{10}$_lag_1, $PM_{10}$_lag_2, …, $PM_{10}$_lag_90 ve $SO_2$_lag_1, $SO_2$_lag_2, …, $SO_2$_lag_90). Bu yapılandırma, modellerin geçmiş dönem eğilimlerini ve mevsimsel desenleri öğrenebilmesine olanak sağlamış ve model performansını güçlendirmiştir. Her bir algoritmanın $R^2$, MSE, RMSE ve MAE metrikleri hesaplanarak bir karşılaştırma yapılmıştır. Çizelge 5 ve Şekil 1'de $PM_{10}$ ve $SO_2$ özelliklerine göre LR, RF, XGBoost, LightGBM, SVR, k-NN ve ANN algoritmalarının $R^2$, MSE, RMSE ve MAE metriklerine göre elde edilen deneysel sonuçlar görülmektedir.

$PM_{10}$ ve $SO_2$ hava kirliliği parametrelerinin tahmini için çeşitli makine öğrenmesi algoritmaları uygulanmış ve farklı gecikme (lag) değerlerinin model performansına etkisi incelenmiştir. Zaman serisi analizlerinde lag değişkenlerinin kullanımı, geçmiş gözlemlerin mevcut ve gelecekteki değerler üzerindeki etkisinin modellenmesine olanak tanımakta ve özellikle çevresel verilerde sıklıkla gözlenen mevsimsel ve kısa vadeli desenlerin yakalanmasına önemli katkılar sağlamaktadır. Çalışmada 30, 90, 120 ve 367 günlük lag yapılandırmaları denenmiş ve en kararlı ve yüksek performanslı sonuçların 90 günlük lag ile elde edildiği belirlenmiştir. Bu durum, 90 günlük geçmiş bilgisinin hem kısa vadeli

dalgalanmaları hem de mevsimsel etkileri modellemeye yeterli düzeyde katkı sağladığını ortaya koymaktadır.

Çizelge 5. Test verisi için makine öğrenmesi algoritmalarının performans sonuçları

| Model | Feature | R2 | MSE | RMSE | MAE |
|---|---|---|---|---|---|
| LinearRegression | $PM_{10}$ | 0.575948 | 652.7814 | 25.54959 | 18.14836 |
| | $SO_2$ | 0.444018 | 26.80713 | 5.177561 | 3.785273 |
| RandomForest | $PM_{10}$ | 0.931878 | 104.8665 | 10.24043 | 7.090137 |
| | $SO_2$ | 0.908702 | 4.401989 | 2.098092 | 1.525896 |
| XGBoost | $PM_{10}$ | 0.999992 | 0.012818 | 0.113216 | 0.076901 |
| | $SO_2$ | 0.99998 | 0.000967 | 0.031096 | 0.021497 |
| LightGBM | $PM_{10}$ | 0.984083 | 24.50218 | 4.949968 | 2.983875 |
| | $SO_2$ | 0.977161 | 1.101217 | 1.049389 | 0.61398 |
| SVR | $PM_{10}$ | 0.200161 | 1231.262 | 35.08935 | 23.87817 |
| | $SO_2$ | 0.343415 | 31.6578 | 5.626527 | 3.580222 |
| k-NN | $PM_{10}$ | 0.692911 | 472.7294 | 21.74234 | 16.01155 |
| | $SO_2$ | 0.548647 | 21.76235 | 4.665014 | 3.314497 |
| ANN | $PM_{10}$ | 0.895205 | 161.3197 | 12.70117 | 8.999542 |
| | $SO_2$ | 0.984125 | 0.765441 | 0.874895 | 0.602135 |




Şekil 2. Test veri setine ait $R^2$, MSE, RMSE ve MAE sonuçları.

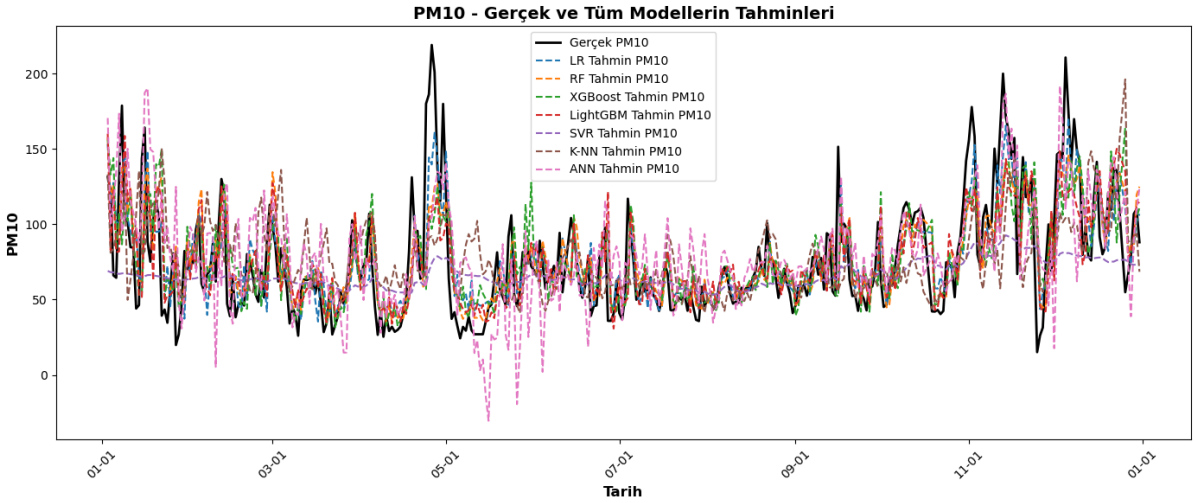
Çizelge 5 ve Şekil 2 incelendiğinde $PM_{10}$ değişkeni açısından 90 günlük lag ile XGBoost ($R^2 \approx 0.9999$), LightGBM ($R^2 \approx 0.9841$) ve Random Forest ($R^2 \approx 0.9319$) algoritmaları en yüksek determinasyon katsayılarına ulaşmıştır. Özellikle XGBoost modeli, RMSE ($\approx 0.11$) ve MAE ($\approx 0.08$) değerlerinde oldukça düşük hata oranları göstererek dikkat çekmiştir. ANN ($R^2 \approx 0.8952$) ve K-NN ($R^2 \approx 0.6929$) orta düzeyde performans sergilerken, Lineer Regresyon (LR, $R^2 \approx 0.5759$) ve SVR ($R^2 \approx 0.2002$) görece düşük başarı performansı göstermiştir. $SO_2$ değişkeni için yapılan tahminlerde, XGBoost ($R^2 \approx 0.99998$), LightGBM ($R^2 \approx 0.9772$) ve Random Forest ($R^2 \approx 0.9087$) modelleri en güçlü uyumu

sağlamıştır. XGBoost'un RMSE (≈ 0.0311) ve MAE (≈ 0.0215) düzeyinde neredeyse sıfıra yakın hata değerleri elde etmesi, modelin $SO_2$ serisini çok yüksek doğrulukla öğrendiğini göstermektedir. ANN ($R^2$ ≈ 0.9841) $SO_2$ tahminlerinde dikkate değer bir başarı sergilerken, k-NN ve LR orta seviyede, SVR ise görece sınırlı bir performans göstermiştir.

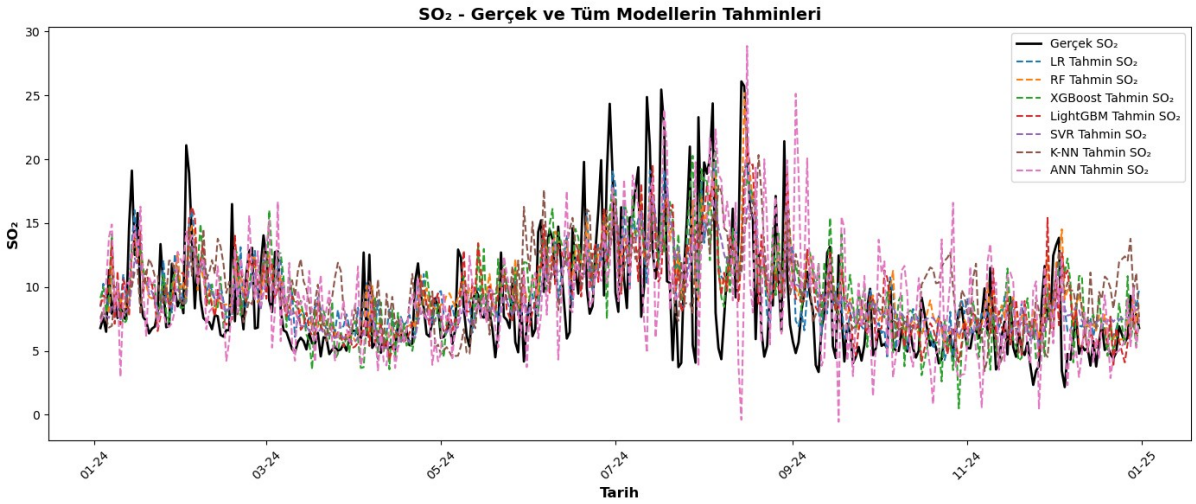
Oğuz & Pekin (2022) tarafından yapılan çalışmada $PM_{10}$ konsantrasyonun tahmini için ANN, SVR, RF regresyonu ve LASSO algoritmalarını kullanmışlar ve ANN algoritmasında diğer algoritmalara göre daha iyi sonuç verdiği bildirilmiştir. Gökçek ve ark. (2022) da Kayseri ili için k-NN, SVR, RF, ANN ve LR ML algoritmalarını kullanarak 3 istasyon için $PM_{10}$ konsantrasyonu bazlı tahmin yapılmış, en iyi sonucun 3 istasyon için de SVR algoritmasında elde edildiğini raporlamışlardır. Bozdağ ve ark. (2020) da Ankara iline ait 7 istasyondan elde edilen $PM_{10}$ konsantrasyonları LASSO, SVR, RF, k-NN, XGBoost ve ANN gibi ML algoritmaları kullanılarak tahmin edilmiş ve elde ettikleri en iyi tahmin sonuçlarının ANN algoritması olduğunu ifade etmişlerdir.

$PM_{10}$ konsantrasyonuna ait 2024 yılı için kullanılan ML algoritmalarının gerçek $PM_{10}$ konsantrasyon değerleriyle tahmin edilen $PM_{10}$ konsantrasyon değerlerinin karşılaştırması ise Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 3'e göre $PM_{10}$ için Malatya iline ait gerçek 2024 verileri ile tahmin edilen değerler karşılaştırılmıştır. Grafikte görülebileceği üzere gerçek değerler ile tahmin edilen değerler kullanılan yöntemlere göre neredeyse birbirleri ile aynı görünmektedir. Bu da kullanılan ML yöntemlerinin oldukça başarılı sonuçlar verdiğini göstermektedir. Şekil 4'te $SO_2$ konsantrasyonuna ait 2024 yılı için kullanılan ML algoritmalarının gerçek $SO_2$ konsantrasyon değerleriyle tahmin edilen $SO_2$ konsantrasyon değerlerinin karşılaştırmalı bir grafiği verilmiştir.

Şekil 3 ve 4'teki grafiklerden de görülebileceği üzere modellerin genel eğilimleri başarılı şekilde yakaladığı ve ani değişimlerde dahi büyük sapmalar yaşanmadığı görülmektedir. $PM_{10}$ tahminlerinde LR ve RF, istikrarlı ve dengeli sonuçlar sunarak genel eğilimleri başarılı şekilde takip etmiştir. XGBoost ve LightGBM, özellikle ani yükseliş ve düşüşlerde yüksek hassasiyet göstermiş ancak bu durum zaman zaman aşırı öğrenme (overfitting) yol açmıştır. ANN modeli, bazı dönemlerde agresif tahminler üreterek sapmalar göstermiştir. $SO_2$ tahminlerinde ise LR ve SVR, en istikrarlı ve dengeli sonuçları verirken, XGBoost ve LightGBM yine hızlı değişimlere iyi yanıt vermiş ancak yer yer aşırı dalgalanmalar gözlenmiştir. Genel olarak, ensemble modeller değişkenlikte daha hassas, doğrusal ve basit modeller ise daha kararlı bir performans sergilemiştir.




Şekil 3. ML algoritmalarının gerçek $PM_{10}$ ve tahmin edilen $PM_{10}$ değerleri ile karşılaştırılması.




Şekil 4. ML algoritmalarının gerçek $SO_2$ ve tahmin edilen $SO_2$ değerleri ile karşılaştırılması.

Kullanılan ML modellerinin eğitim ve test kümeleri üzerindeki performansları karşılaştırılarak overfitting analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre, LR, SVR, k-NN, RF ve ANN modellerinde anlamlı bir overfitting eğilimi gözlemlenmemiş, bu modeller eğitim ve test kümelerinde benzer ve dengeli performans sergilemiştir. Buna karşılık, XGBoost ve LightGBM modellerinde eğitim setinde çok yüksek başarı elde edilirken test setinde nispeten daha düşük performans gözlenmiş, bu durum hafif düzeyde overfitting işareti olarak değerlendirilmiştir. Genel olarak, çalışmada kullanılan modellerin büyük bölümü aşırı öğrenmeden kaçınırken, XGBoost ve LightGBM'de dikkat edilmesi gereken sınırlı bir overfitting eğilimi belirlenmiştir. Bu sonuçlar, model seçiminde yalnızca eğitim başarımına değil, test setindeki genelleme yeteneğine de odaklanmanın önemini ortaya koymaktadır.

## 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, Malatya ilindeki hava kalitesini değerlendirmek ve makine öğrenmesi teknikleri ile tahmin etmek amacıyla UHKİA'dan 01 Ocak 2020-31 Aralık 2024 tarihlerini kapsayacak şekilde ildeki 1 istasyondan alınan $PM_{10}$ ve $SO_2$ kirletici parametre verileri kullanılmıştır**.** Bu kapsamda hava kirleticilerine ait veriler HKDYY gibi ulusal ile EU ve WHO gibi uluslararası mevzuatta yer alan sınır değerlerle mukayese edilerek değerlendirilmiştir. Ayrıca 2020-2023 yılı verileri dikkate alınarak ML tekniklerine (LR, RF, XGBoost, LightGBM, SVR, k-NN ve ANN) göre hava kirliliğinin 2024 yılı için tahmin ve karşılaştırmalı analizi yapılmıştır.

2020 yılından 2023 yılına kadar $PM_{10}$ ve $SO_2$ kirletici parametreleri için değerlerde bir artış gözlemlenirken, 2024 yılında düşüş görülmektedir. 2023 yılında yaşanan büyük deprem felaketinin hava kirleticilerinde büyük oranda artışa neden olduğu, sonrasında ise (2024 yılı) yaşanan ölümler ve ilden göçlerin etkisiyle azalma ve hava kalitesinde iyileşme olduğu söylenebilir. Hava kalitesinin değerlendirilmesi kapsamında $PM_{10}$ parametresi için 24 saatlik ortalama süre sınır değeri 2023 yılında %79 oranla, yıllık ortalama süre sınır değeri ise 2023 yılında % 91 oranla aşılmıştır. $SO_2$ parametresi için ise sadece yıllık ortalama süre sınır değeri 2021 yılında % 21'lik oranla aşılmıştır.

Performans metrikleri değerlendirildiğinde, $PM_{10}$ ve $SO_2$ için en iyi performans XGBoost ve LightGBM algoritmaları ile elde edilmiş; örneğin $PM_{10}$ için XGBoost $R^2 = 0.99999$, MSE ≈ 0.01, RMSE ≈ 0.11, MAE ≈ 0.08; $SO_2$ için XGBoost $R^2 = 0.99998$, MSE ≈ 0.00097, RMSE ≈ 0.03 ve MAE ≈ 0.02 değerleri gözlemlenmiştir. RF ve ANN modelleri de yüksek başarı göstermiştir. LR ve SVR ise daha mütevazı fakat dengeli performans sunarken, k-NN orta düzeyde bir başarı sağlamıştır. Bu çalışma, ilerisi için planlanan çalışmalar açısından farklı bölgelerden alınmış daha fazla izleme sonuçları ve birden fazla kirletici parametre ile çeşitli hava kalitesi endekslerinin tahmininde derin öğrenme tekniklerinin kullanılmasını önermektedir.

## Kaynakça

Akgün, M., & Barlik, N. (2023). Makine öğrenmesi algoritmaları kullanılarak hava kalitesi indeksinin tahmini. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 51, 97-107. https://doi.org/10.31590/ejosat.1241170

Aladağ, E. (2023). Ampirik mod ayrıştırmasına dayalı ARIMA modeli kullanılarak Van ili hava kirliliğinin tahmini. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *28*(2), 495-509. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1220578

Aladag, E. (2023). The influence of meteorological factors on air quality in the province of Van, Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution*, *234*(4), 259. https://doi.org/10.1007/s11270-023-06265-0

Ataş, M., Yeşilnacar, M. İ., & Demir Yetiş, A. (2022). Novel machine learning techniques based hybrid models (LR-KNN-ANN and SVM) in prediction of dental fluorosis in groundwater. *Environmental Geochemistry and Health*, *44*(11), 3891-3905. https://doi.org/10.1007/s10653-021-01148-x

Ay, Ş., & Ekinci, E. (2022). Ozon konsantrasyonlarını modellemek için makine öğrenmesi ve derin öğrenme yöntemlerinin karşılaştırılması. *Journal of Intelligent Systems: Theory and Applications*, *5*(2), 106-118. https://doi.org/10.38016/jista.1054331

Aylak, B. L., Oral, O., & Yazıcı, K. (2021). Yapay zeka ve makine öğrenmesi tekniklerinin lojistik sektöründe kullanımı. *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, *8*(1), 74-93. https://doi.org/10.31202/ecjse.776314

Behcet, R., & Yakın, A. (2020). Malatya ili trafik kaynaklı hava kirleticilerinin emisyon envanteri. *Journal of the Institute of Science and Technology*, *10*(4), 2783-2790. https://doi.org/10.21597/jist.704308

Bozdağ, A., Dokuz, Y., & Gökçek, Ö. B. (2020). Spatial prediction of PM10 concentration using machine learning algorithms in Ankara, Turkey. *Environmental Pollution*, *263*, 114635. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114635

Cekim, H. O. (2020). Forecasting PM10 concentrations using time series models: a case of the most polluted cities in Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*(20), 25612-25624. https://doi.org/10.1007/s11356-020-08164-x

Çevik, Z. A., Özbeyaz, A., & Demirci, Y. (2022). Makine öğrenme algoritması kullanarak yenilebilir enerji ile hava kirliliği arasındaki ilişkinin incelenmesi.

ÇŞİB. (2022). Malatya ili 2022 yılı çevre durum raporu. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği İl Müdürlüğü. https://webdosya.csb.gov.tr/db/ced/icerikler/malatya-ilcdr-2022-20240726150652.pdf

Demir Yetiş, A., İlhan, N., & Kara, H. (2024). Integrating deep learning and regression models for accurate prediction of groundwater fluoride contamination in old city in Bitlis province, Eastern Anatolia Region, Türkiye. *Environmental Science and Pollution Research*, *31*(34), 47201-47219. https://doi.org/10.1007/s11356-024-34194-w

Demir Yetiş, A., Yesilnacar, M. I., & Atas, M. (2021). A machine learning approach to dental fluorosis classification. *Arabian Journal of Geosciences*, *14*(2), 95. https://doi.org/10.1007/s12517-020-06342-2

Demirarslan, K. O., & Akıncı, H. (2018). CBS ve hava kalitesi verileri kullanılarak Marmara Bölgesinin kış sezonunda hava kalitesinin değerlendirilmesi. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi, 4*(1), 11-27. https://doi.org/10.21324/dacd.344564

Demirezen, M. U., Civrizoğlu, A., & Yavanoğlu, U. (2021). Sualtı objelerinin makine öğrenmesi yöntemleri ile tespitinde zaman serisi-görüntü dönüşümü tabanlı yeni yaklaşımlar. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *36*(3), 1399-1416. https://doi.org/10.17341/gazimmfd.826453

Dhaliwal, S. S., Nahid, A. A., & Abbas, R. (2018). Effective intrusion detection system using XGBoost. *Information*, *9*(7), 149. https://doi.org/10.3390/info9070149

EEA. (2024). Air pollution. European Environment Agency. Erişim tarihi: 11.02.2025. https://www.eea.europa.eu/en/topics/in-depth/air-pollution?activeTab=fa515f0c-9ab0-493c-b4cd-58a32dfaae0a.

EU. (2024). Europe's air quality status 2024. European Environment Agency. Erişim tarihi: 17.02.2025. https://www.eea.europa.eu/publications/europes-air-quality-status-2024

Gök, M. (2017). Makine öğrenmesi yöntemleri ile akademik başarının tahmin edilmesi. *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, *5*(3), 139-148.

Gökçek, B., Şaşa, N., Dokuz, Y., & Bozdağ, A. (2022). PM10 parametresinin makine öğrenmesi algoritmaları ile mekânsal analizi, Kayseri ili örneği. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, *24*(70), 65-80. https://doi.org/10.21205/deufmd.2022247008

HKDYY. (2008). Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği. Çevre ve Orman Bakanlığı, Resmî Gazete (06.06.2008). Resmî Gazete Sayısı: 26898.

Hong, H., Pradhan, B., Xu, C., & Bui, D. T. (2015). Spatial prediction of landslide hazard at the Yihuang area (China) using two-class kernel logistic regression, alternating decision tree and support vector machines. *Catena*, *133*, 266-281. https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.05.019

İlhan, N., Demir Yetiş, A., Yeşilnacar, M. İ., & Atasoy, A. D. S. (2022). Predictive modelling and seasonal analysis of water quality indicators: three different basins of Şanlıurfa, Turkey. *Environment, Development and Sustainability*, *24*(3), 3258-3292. https://doi.org/10.1007/s10668-021-01566-y

Jia, Q. (2019). Urban air quality assessment method based on GIS technology. *Applied Ecology and Environmental Research*, *17*, 9367-9375. http://doi.org/10.15666/aeer/1704_93679375

Jiang, H., Li, Y., Zhou, C., Hong, H., Glade, T., & Yin, K. (2020). Landslide displacement prediction combining LSTM and SVR algorithms: A case study of Shengjibao Landslide from the Three Gorges Reservoir Area. *Applied Sciences*, *10*(21), 7830. https://doi.org/10.3390/app10217830

Kalıpcı, E., & Başer, V. (2019). Coğrafi Bilgi Sistemi (CBS) ve hava kalitesi verileri kullanılarak Türkiye'nin hava kirliliğinin değerlendirilmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, *9*(2), 377-389. https://doi.org/10.31466/kfbd.645698

Karabaş, B. (2019). *Use of geographic information system for evaluating the some geotechnical properties in Malatya, Turkey.* Yüksek Lisans Tezi, Hasan Kalyoncu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep, Türkiye.

Karabekiroğlu, B., Zere, H. A., & Toros, H. (2023). Malatya 2018-2022 yılları hava kirliliği verilerinin değerlendirilmesi.

Kırımhan, S. (2006). *Hava kirliliği ve kontrolü.* Ankara: Turhan Kitabevi.

Kumar, K., & Pande, B. P. (2023). Air pollution prediction with machine learning: a case study of Indian cities. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *20*(5), 5333-5348. https://doi.org/10.1007/s13762-022-04241-5

Li, J. (2018). Monthly housing rent forecast based on lightgbm (light gradient boosting) model. *International Journal of Intelligent Information and Management Science*, *7*(6), 09-03.

Mahesh, B. (2020). Machine learning algorithms-a review. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, *9*(1), 381-386.

Mao, W., Wang, W., Jiao, L., Zhao, S., & Liu, A. (2021). Modeling air quality prediction using a deep learning approach: Method optimization and evaluation. *Sustainable Cities and Society*, *65*, 102567. https://doi.org/10.1016/j.scs.2020.102567

Moezzi, S. M. M., Mohammadi, M., Mohammadi, M., Saloglu, D., & Sheikholeslami, R. (2024). Machine learning insights into PM2.5 changes during COVID-19 lockdown: LSTM and RF analysis in Mashhad. *Environmental Monitoring and Assessment*, *196*(5), 453. https://doi.org/10.1007/s10661-024-12567-5

Mutlu, N. M., & Atahanlı, E. B. (2024). Veri madenciliği ile hava kalitesi tahmini: İstanbul örneği. *Bilişim Teknolojileri Dergisi*, *17*(3), 139-158. https://doi.org/10.17671/gazibtd.1426942

Müezzinoğlu, A. (2005). *Hava Kirliliği ve Kontrolünün Esasları.* Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları.

Oğuz, K., & Pekin, M. A. (2022). Makine öğrenme algoritmaları ile PM10 konsantrasyon tahmini. *Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences*, *8*(2), 201-213. https://doi.org/10.28979/jarnas.981202

Öztürk, D., & Bayram, T. (2019). Van ili kent merkezinde hava kirliliği. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, *8*(3), 1142-1153.

Rakholia, R., Le, Q., Ho, B. Q., Vu, K., & Carbajo, R. S. (2023). Multi-output machine learning model for regional air pollution forecasting in Ho Chi Minh City, Vietnam. *Environment international*, *173*, 107848. https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107848

Righini, G., Cappelletti, A., Ciucci, A., Cremona, G., Piersanti, A., Vitali, L., & Ciancarella, L. (2014). GIS based assessment of the spatial representativeness of air quality monitoring stations using pollutant emissions data. *Atmospheric Environment*, *97*, 121-129. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.015

Sari, M. F., & Esen, F. (2019). PM10 ve SO2 konsantrasyonları ve meteorolojik parametrelerin konsantrasyonlar üzerine etkileri. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 8*(2), 689-697. https://doi.org/10.28948/ngumuh.598226

Singh, V., Gourisaria, M. K., & Das, H. (2021, September). *Performance analysis of machine learning algorithms for prediction of liver disease*. IEEE 4th International Conference on Computing, Power and Communication Technologies (GUCON) (pp. 1-7), University of Malaya, Malaysia.

Sravani, B., & Bala, M. M. (2020, June). *Prediction of student performance using linear regression.* International Conference for Emerging Technology (INCET) (pp. 1-5). IEEE.

Suguna, N., & Thanushkodi, K. (2010). An improved k-nearest neighbor classification using genetic algorithm. *International Journal of Computer Science Issues*, *7*(2), 18-21.

THHP. (2024). Türkiye'nin hava kalitesi karnesi (Kara Rapor 2024). Erişim tarihi: 12.02.2025. https://temizhavahakki.org/turkiyenin-hava-kalitesi-karnesi-kara-rapor-2024/

Tırıs, M., Kalafatoğlu, E., Okutan, H. (1993) *Hava Kirliliği Kaynakları ve Kontrolü*. TÜBİTAK MAM, Gebze, Kocaeli.

Tien Bui, D., Tuan, T. A., Hoang, N. D., Thanh, N. Q., Nguyen, D. B., Van Liem, N., & Pradhan, B. (2017). Spatial prediction of rainfall-induced landslides for the Lao Cai area (Vietnam) using a hybrid intelligent approach of least squares support vector machines inference model and artificial bee colony optimization. *Landslides*, *14*, 447-458. https://doi.org/10.1007/s10346-016-0711-9

UHKİA. (2025). Ulusal hava kalite izleme ağı. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı. Erişim tarihi: 05.02.2025. https://sim.csb.gov.tr/STN/STN_Report/StationDataDownloadNew

Utku, A., & Can, Ü. (2024). An effective hybrid model for predicting air quality of Ankara. *NATURENGS*, *5*(1), 1-8. https://doi.org/10.46572/naturengs.1411983

Ünaldı, S., & Yalçın, N. (2022). Hava kirliliğinin makine öğrenmesi tabanlı tahmini: Başakşehir örneği. *Mühendislik Bilimleri ve Araştırmaları Dergisi*, *4*(1), 35-44. https://doi.org/10.46387/bjesr.1055946

Varol, M., Gündüz, K., & Sünbül, M. R. (2021). Pollution status, potential sources and health risk assessment of arsenic and trace metals in agricultural soils: A case study in Malatya province, Turkey. *Environmental Research*, *202*, 111806. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111806

Verma, S., Gangwar, T., Singh, J., Prakash, D., & Payra, S. (2023). Urban air quality monitoring and modelling using ground monitoring, remote sensing, and GIS. In *Geospatial analytics for environmental pollution modeling: analysis, control and management* (pp. 213-247). Cham: Springer Nature Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-031-45300-7_9

Vural, E. (2021). Güneydoğu Anadolu Bölgesi illerinin CBS kullanarak hava kalitesinin mekânsal değişiminin incelenmesi (2007-2019). *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, *7*(1), 124-135. https://doi.org/10.21324/dacd.718450

Wang, W., Shi, Y., Lyu, G., & Deng, W. (2017). Electricity consumption prediction using XGBoost based on discrete wavelet transform. *DEStech Transactions on Computer Science and Engineering*, (aiea).

WHO. (2021). Global Air Quality Guidelines. Erişim tarihi: 15.02.2025. https://www.who.int/news-room/questions-and-answers/item/who-global-air-quality-guidelines

WHO. (2024). Ambient (outdoor) air pollution. Erişim tarihi: 11.02.2025. https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health

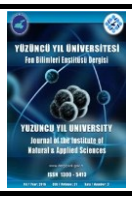
WHO. (2025). Air pollution. Erişim tarihi: 11.02.2025. https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1

Yağmur, E. Ç. (2022). Atmosferik partikül maddelerin makine öğrenmesi ile tahmini: Beşiktaş, İstanbul örneği. *Konya Journal of Engineering Sciences*, *10*(4), 807-826. https://doi.org/10.36306/konjes.1082866

Yılmaz, Z. (2022). Meteorolojik parametrelerin hava kirliliğine etkisinin istatistiksel analizi–Muş ili (2021). *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, *10*(4), 1182-1193. https://doi.org/10.21923/jesd.1100006

Zhang, S., Cheng, D., Deng, Z., Zong, M., & Deng, X. (2018). A novel kNN algorithm with data-driven k parameter computation. *Pattern Recognition Letters*, *109*, 44-54. https://doi.org/10.1016/j.patrec.2017.09.036

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed



4Research Article

# Enhancement of Pretreatment Feasibility of Lignocellulosic Substrates for Biogas Production with Alkaline Lake Water

**Ozan Kadir BEKMEZCİ*[1], Zehra SAPCI[2], Ezgi PİRO[1], Hülya DURMAZ[1]**

[1] Bitlis Eren University, Engineering and Architecture Faculty, Environmental Engineering Department, 13000, Bitlis, Türkiye
[2] Van Yuzuncu Yil University, Engineering and Architecture Faculty, Environmental Engineering Department, 65080, Van, Türkiye

*Corresponding author e-mail: ozan@bekmezci.net

**Abstract:** To improve the biogas efficiency from lignocellulosic feedstock, an alkaline pretreatment method was investigated based on the sustainable use of a natural resource. A new aspect of this study is the use of water from Lake Van (Lake Van Water, LVW), the world's largest alkaline lake with a surface area of 3,755 km2, located in an agricultural area, instead of alkaline solutions made with chemicals in laboratories. Wheat straw is the main cultivated waste as lignocellulosic feedstock and was also selected for this experiment. The alkaline pretreatment was carried out on a pulverised straw (2 cm max) with the LVW and alkaline water (NaOH solution). The experimental pretreatments were carried out for 120 h at a temperature of 37 °C in a climate-controlled room. Batch tests for anaerobic digestion were conducted for 60 days under mesophilic conditions (37 °C) to assess biochemical methane potentials. The methane yield of both types of pretreated wheat straw gave higher values than untreated wheat straw. It was also indicated that the WS pretreated with the LVW had a higher methane yield than the WS pretreated with the NaOH solution. In this study, an economic feasibility evaluation was also conducted. The LVW was determined to be a better economic alternative to NaOH for the pretreatment of wheat straw, a model lignocellulosic biogas substrate.

**Keywords:** Alkaline pretreatment, Biomethane yield, Lake Van, Wheat straw

# Lignoselülozik Substratlardan Biyogaz Üretiminde Ön Arıtma Fizibilitesinin Alkali Göl Suyuyla Artırılması

**Öz:** Lignoselülozik hammaddelerden biyogaz üretim verimliliğini artırmak için sürdürülebilir doğal bir kaynağın kullanımına dayanan bir alkali ön-arıtım yöntemi incelenmiştir. Dünyanın en büyük üçüncü gölü ve birinci sodalı gölü olan Van Gölü'nün alkali suyu bu çalışma için seçilmiştir. Lignoselülozik hammadde olarak başlıca tarım atığı olan buğday samanı kullanılmıştır. Azami 2 cm boyundaki parçalanmış buğday samanlarının alkali ön-artımı Van Gölünün bazik suyu ve laboratuvarda hazırlanan bazik su (NaOH çözeltisi) ile muamele edilerek sağlanmıştır. Deneysel ön arıtımlar, iklim kontrollü bir odada 37 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Biyokimyasal metan potansiyelinin tespiti için, kesikli anaerobik çürütme deneyleri, mezofilik koşullarda (37 °C) 60 gün süreyle yürütülmüştür. Her iki ön artımdan geçmiş buğday samanında da, ön arıtımdan geçmemiş samana kıyasla daha fazla metan eldesi gözlenmiştir. Aynı zamanda, sonuçlar Van Gölü suyuyla muamele edilen buğday samanının NaOH çözeltisiyle muamele edilenden daha yüksek metan eldesi olduğunu göstermektedir. Bu çalışmanda, bir de ekonomik fizibilite değerlendirmesi yapılmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki, biyogaz üretimi için lignoselülozik bir substrat olarak buğday samanın ön-artımında, NaOH yerine Van Gölü suyu kullanımı ekonomik olarak avantajlıdır.

**Anahtar Kelimeler:** Alkali ön-arıtım, Biyometan eldesi, Buğday samanı, Van Gölü

Received: 11.02.2025
Accepted: 10.06.2025

**How to cite:** Bekmezci, O. K., Sapcı, Z., Piro, E., & Durmaz, H. (2025). Enhancement of pretreatment feasibility of lignocellulosic substrates for biogas production with alkaline lake water. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 636-646. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1637125

## 1. Introduction

Energy consumption has increased owing to industrial development. Recently, sustainable energy has gained more attention, including all renewable energy sources, such as wind, biomass, and tidal. Wheat straw (WS) is a common lignocellulosic substrate (730 million tons in 2014) (Zheng et al., 2018) predominantly comprising cellulose (35–45%), hemicellulose (20–30%), and lignin (8–11%) (Asghar et al., 2015). To improve biogas potential, lignin and hemicellulose in lignocellulosic materials should be pretreated to increase enzyme performance in the hydrolysis phase, which is the rate-limiting stage in biogas production (Kang et al., 2012; Sapci et al., 2013; Zheng et al., 2018). Numerous pretreatment approaches, such as mechanical, thermal, and chemical, have been applied to agricultural residues today (Horn et al., 2011; Estevez et al., 2012; Sapci et al., 2013; Mancini et al., 2018; Fjørtoft et al., 2019; Rani et al., 2022; Archana et al., 2024).

To increase enzymatic digestibility, the lignin in the lignocellulosic substrate should be removed from the raw materials. Pre-treating straw with caustic soda causes a large decrease in hemicellulose and lignin content (Fjørtoft et al., 2019; Rani et al., 2022). A recent study comparing four different alkali-based pretreatments indicated that alkali pretreatment was the most effective technique for removing noncellulosic polymers (Li et al., 2016). Fjørtoft et al. (2019) reported that methane production from straw was high for 20–50 days with NaOH pretreatment. Alkaline solutions efficiently remove lignin by breaking ester bonds, thereby increasing the porosity of the biomass. Structural analysis of WS pretreated with NaOH indicated that most of the amorphous cellulose and partially crystalline cellulose were hydrolyzed during enzymatic hydrolysis (Zheng et al., 2018). Based on these results, it can be concluded that alkali pretreatment aids delignification.

Alkaline (soda) lakes have been found worldwide, such as in the USA (Searles Lake) (Kempe & Kazmierczak, 2011), Africa (Lake Basaka, Lake Shala) (Lanzén et al., 2013), Austria (Lake Neusiedl) (Felföldi et al., 2009), India (Lonar Lake) (Surakasi et al., 2010), Hungary (Böddiszék) (Felföldi et al., 2009) and Turkey (Lake Van, Lake Salda) (Kempe & Kazmierczak, 2011). They appear to be related to active tectonic and volcanic zones. Soda lakes can reach pH levels greater than 10.5 and alkalinities greater than 150 mEq per L. Lake Van, which contains a high alkaline content, has a pH of 9.7 and an alkalinity of 151 mEq per L (Kempe & Kazmierczak, 2011).

One of the objectives of this study was to investigate the effect of alkaline pretreatment using water from an alkaline lake (Lake Van) on the digestibility of WS under mesophilic conditions. This was investigated by determining the biochemical methane potential of pretreated straw. The second objective of this study was to evaluate the economic viability for commercial applicability. For this reason, WS pretreated with water from Lake Van and WS pretreated with NaOH were investigated from a financial perspective.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Biomass collection

WS was used as a lignocellulosic substrate and was harvested in a farming area near Malatya, Turkey. After arriving at the laboratory, the WS was maintained at room temperature to reduce temperature changes. The WS was immediately placed in a desiccator to protect it from undesired humidity until the start of the trial.

### 2.2. Natural alkaline lake water collection

Lake Van is located in eastern Anatolia, Turkey, at 38° 38′ N, 42° 49′ E. The lake has a large surface area (3.522 $km^2$) and is at a high altitude (1648 m above sea level). After the Caspian Sea and Lake Issyk Kul, Lake Van is the third largest lake on Earth (576 $km^3$). It is also the deepest lake (maximum depth of 451 m) and largest alkaline lake in the world (Reimer et al., 2009).

The values of the anions and cations dissolved in Lake Van water are listed in Table 1 (Yiğit et al., 2017).

The lake water was collected from 38° 37' 55.7708" N, 42° 27' 10.5098" E. The water samples (5 L) were immediately transferred to the laboratory for analysis. The alkalinity of the lake was measured as 6.3 g NaOH-eq per L.

Table 1. Anions and cations dissolved in Lake Van water (Yiğit et al., 2017)

| Components | | Lake Van water (LVW) (mg·L⁻) |
|---|---|---|
| Main Cations | $Ca^{2+}$ | 335.3 |
| | $Mg^{2+}$ | 117.1 |
| | $Na^{2+}$ | 8612.6 |
| | $K^{2+}$ | 473.6 |
| | $Li^{2+}$ | 0.3 |
| Main Anions | $F^-$ | 4.8 |
| | $Cl^-$ | 10.5 |
| | $Br^-$ | 20.5 |
| | $NO_3^-$ | 3.7 |
| | $SO_4^{2-}$ | 13.6 |
| | $PO_4^{3-}$ | 2900.4 |

## 2.3. Drying and milling process

To obtain a suitable particle size, the WS was chopped using a tilted grinder (SM 108-132, Süper Mikser Endüstriyel Mutfak Makine ve Ekipmanları Sanayi ve Ticaret Limited, Şirketi, Turkey). The residues were sieved between 16- and 20-mm sieve trays to remove dust particles and make the sample homogeneous using laboratory test equipment (Matest Sieve Shaker, Treviolo, Italy). After sieving, the sample was kept in a desiccator. This was labelled as untreated WS.

Table 2 shows the proximate and physicochemical properties of untreated WS in the literature and in this study.

Table 2. Properties of wheat straw

| | Constituent | (Chandra et al., 2012) | (Sapci, 2013) | (Cheng et al., 2019) | (Liu et al., 2019) | (Kumar et al., 2019) | (Zhang et al., 2020) | (Rahmani et al., 2022) | This Study |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Proximate Analysis (wt%)[1] | Moisture | 5.80 | 6.0 | 7.1 | 5.29 [3] | <10 | 2.74 | - | 5.5 |
| | Volatile Matter | 88.90 | 74.1 | 76.7 | 95.21 | 92.90 | 59.33 | 86.66 | 85.86 |
| | Ash | 11.10 | 3.3 | 7.0 | - | - | - | 13.3 | 8.15 |
| | Fixed Carbon | - | 16.5 | 9.2 | - | - | 28.66 | - | - |
| Ultimate Analysis (TM%)[2] | C | 45.80 | 48.4 | 45.5 | 43.92 (C/N) | 41.53 | 41.82 | 58.01 (C/N) | - |
| | H | 6.0 | 5.7 | 5.7 | - | 8.03 | 5.21 | - | - |
| | N | 0.42 | 0.6 | 1.0 | - | 0.35 | 0.80 | 0.19 (NH4-N dry g/kg) | - |
| | O | - | 41.6 | 47.9 | - | 45.28 | 39.44 | | - |
| Physico-chemical Analysis | pH | 4.49-8.10 | 7.4 | - | - | - | - | 7.1 | 7.5 |
| Compositional Analysis | Cellulose | 35.10 | 46.4 | - | 38.58 | 38.44 | - | 39.2 | - |
| | Hemi-cellulose | 25.60 | 26.4 | - | 31.05 | 29.80 | - | 28.6 | - |
| | Lignin | 7.5 | 8.6 | - | 9.11 | 17.46 | - | 14 | - |
| | Rest | 31.80 | - | - | 21.26 | - | - | 4.9 | - |

[1] Weight presence of mass, [2] Total matter, [3] Calculated from data in the reference.

## 2.4. Pretreatment processes

In this study, a chopped sample of WS (2.33 g) was chemically activated with 0.9% NaOH solution (the solution ratio was decided regarding the alkalinity of the LVW, which is 6.3 g NaOH-eq per L). The experiment was carried out for 120 h (43 rpm) at mesophilic (37 ± 0.5 °C) temperature (Chandra et al., 2012).

The chopped sample of WS (2.33 g) was chemically activated with LVW for 120 h (43 rpm) at mesophilic (37 ± 0.5 °C) temperatures.

## 2.5. Anaerobic digestion process

The same inoculum source was used for each batch test. Fresh manure from the Adabag farm in Bitlis, Turkey was used as the inoculum. The pH, total solids, and total volatile solids of the inoculum were measured as 7.5 ± 0.1, 3.32% (weight per weight), and 2.85% (weight per weight), respectively.

Twelve identical 1000 mL anaerobic batch vessels were operated in triplicate to observe the methane yield of pretreated WS using the same organic load (volatile solid and M/F was 2% (weight per weight) and 1/5, respectively), retention time (60 days), and incubation conditions (37 ± 0.5 °C). After feeding the inoculum (140.85 g) and water (up to 600 g of total wet weight) into these vessels, which already contained the pretreated WS, all vessels were immediately closed with GL45 caps (DWK Life Sciences GmbH, Mainz, Germany). Both the control group, containing untreated wheat straw and inoculum, and the blank group (containing only inoculum) were placed in 1000 mL vessels as pretreated reactors and filled with distilled water to fix the total volume. The vessels and gas lines were flushed with $N_2$ gas. The incubation was performed at 37 ± 0.5 °C with orbital agitation at 43 rpm in a dark room. The volumetric method was used to quantify the generated biogas (Filer et al., 2019). Before quantification, $H_2S$ and $CO_2$ in the biogas were removed using gas traps with a concentrated NaOH solution (Bekmezci et al., 2021). The methane yield in the biogas was determined after passing the biogas through the gas trap equipment, as shown in Figure 1.

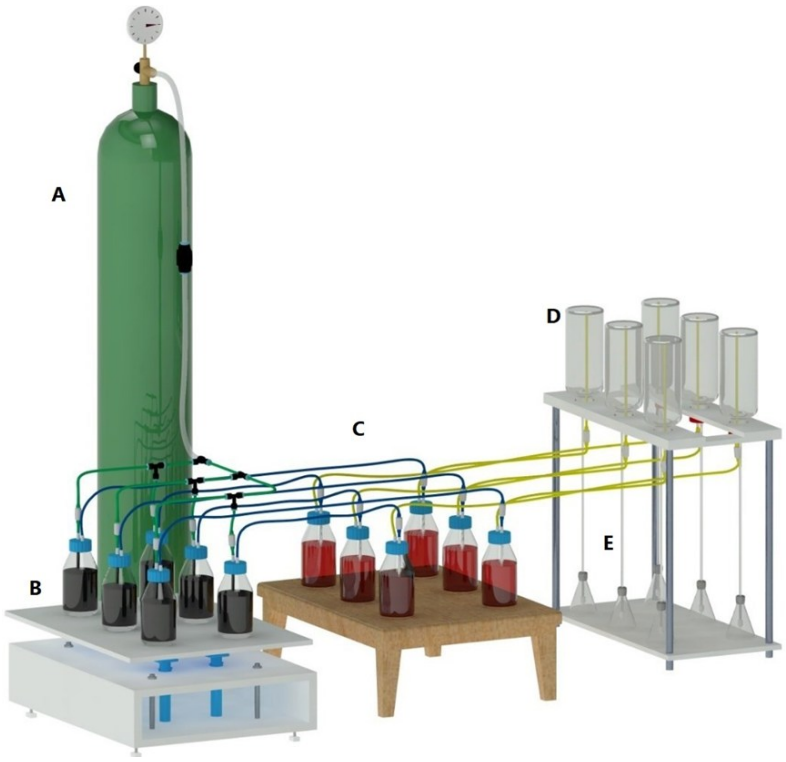



Figure 1. Experimental design of the biochemical methane potential test. A: Nitrogen gas for purging. B: Reactors on orbital shaker. C: Gas traps for removal of $H_2S$, $CO_2$, and moisture. D: Liquid displacement bottles. E: Collection vessels for displaced liquids.

### 2.6. Analytical methods

Total volatile solids and total solids were determined according to Standard Methods (APHA, 1999). The pH measurements were performed using a pH meter (Hach- HQ40d, Hach Company, USA). The alkalinity content was determined according to Standard Methods (APHA, 1999).

### 2.7. Economic feasibility

To evaluate the economic feasibility of pretreatment with LVW, investment and operational costs were calculated. The calculations were based on a possible small-scale biogas plant within a real farm (Adabag) near Lake Van (Figure 2). The hypothetical plant was fed manure and WS obtained from cow barns and agricultural activities of the farm.

The farm was assumed to have 200 beef cattle. The average beef cow weight was 600 kg. The manure generation rate is 8% of their weight per day, as reported by the Ministry of Agriculture and Forestry (Republic of Turkey) (2019). The total manure production rate was calculated using Equation 1.

$$Total\ manure\ production\ rate = NOA \times MGR \times AAW \quad (1)$$

where *NOA* represents the number of animals, *MGR* represents the manure generation rate, and *AAW* represents average animal weight.

C/N in the manure and WS were 14.35 to 1, calculated according to Palma's study (Font-Palma, 2019), and 127 to 1 according to Rynk et al. (1992), respectively. Other nutrients were assumed sufficient for the biomass to be fed to the reactor. The optimal C/N ratio is assumed to be 25 1 for methanogenic digestion (Yen & Brune, 2007). To satisfy the 25 to 1 C/N ratio, the appropriate WS-to-manure ratio was calculated according to Equation 2:

$$C/N\ ratio\ in\ the\ reactor = (d \times 14.35 + b \times 127) \div (d + b) \quad (2)$$

where *C* represents the mass of carbon in the substrate, *N* represents the mass of nitrogen in the substrate, *d* represents the amount of animal manure, and *b* represents the amount of wheat straw.

To satisfy the requirements for the pretreatment process of the WS, the NaOH amount and volume of the LVW per year were calculated according to Equations 3–7:

$$Wheat\ straw\ required\ per\ unit\ of\ manure = b \div d \quad (3)$$

where *b* represents the amount of wheat straw, and *d* represents the amount of animal manure.

$$Needed\ WS\ amount\ (daily) = WS\ required \times TMP \div 365\ days \quad (4)$$

where *WS required* represents the wheat straw required per unit of manure and *TMP* represents the total manure production in a year.

$$Needed\ WS\ amount\ (yearly) = Needed\ wheat\ amount\ (daily) \times 365\ days \quad (5)$$

$$Needed\ NaOH\ amount\ (yearly) = WS \times (0.0932\ g\ NaOH \div 2.33\ g\ WS) \quad (6)$$

where *WS* represents the needed wheat straw amount.

$$W\ (yearly) = Needed\ WS\ amount \times (14.71\ mL \div 2.33\ g\ WS) \quad (7)$$

where *W* represents the needed LVW.

The multipliers in Equations 6 and 7 are derived from the values used in this trial, as 0.0932 g of NaOH or 14.71 mL of the LVW for 2.33 g of WS.

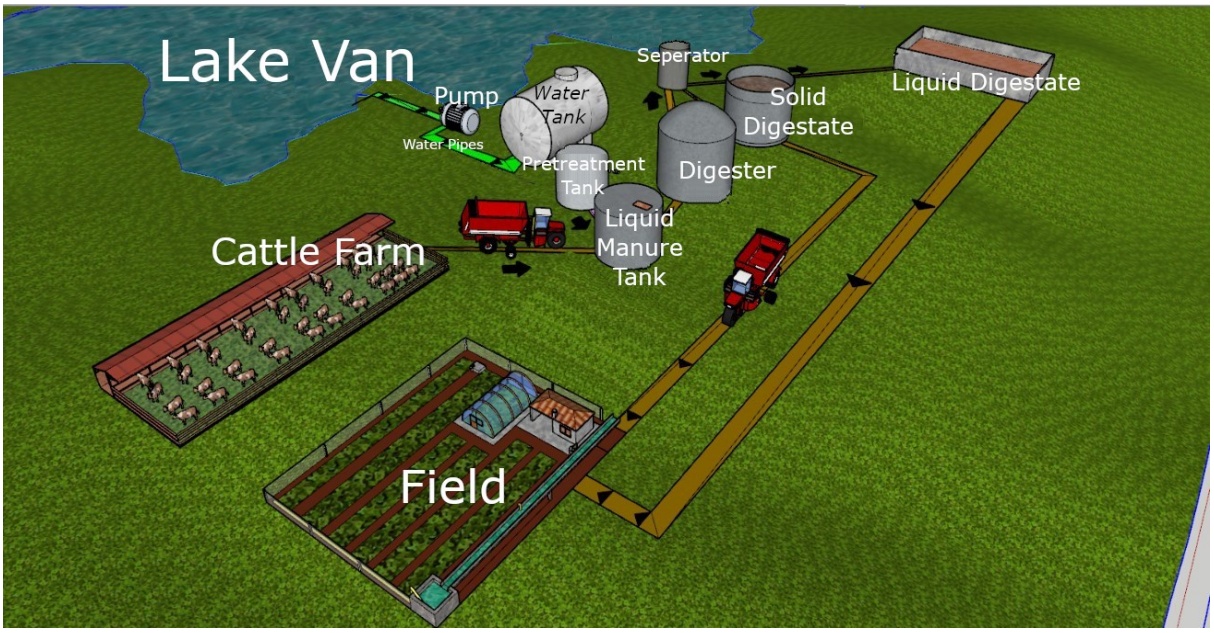



Figure 2. Overview of the hypothetical plant: The LVW is pumped to a water tank. WS is pretreated with LVW at the pretreatment tank. The generated manure collected in a liquid manure thank. The manure and pretreated WS are digested at the digester. The unitization of the generated biogas is not shown herein. The liquid and solid (sludge) portions of the digestate is separated and used at the agricultural fields as fertilizer.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Effects of two pretreatment processes on biochemical methane production from wheat straw

The batch pretreatment experimental results showed that the pH of the pretreated WS was acceptable for anaerobic digestion. After pretreatment, the pH values of the samples were measured as approximately 7.5 (Table 3). The operating pH range for the anaerobic digester is recommended as 5.5 to 8.5 (Archana et al., 2024). Therefore, pretreated WS samples with their liquid phases were directly used for the BMP test without pH adjustment.

Table 3. The pH level of wheat straw

| Pretreatment Solution | Before Pretreatment | After Pretreatment |
|---|---|---|
| LVW | 9.77 ± 0.03 | 7.59 ± 0.06 |
| NaOH | 12.08 ± 0.2 | 7.51 ± 0.04 |

The methane production from two control groups, the untreated WS with inoculum and only inoculum without substrate (blank), filled with distilled water until the total weight was 600 g, was found to be 87.30 mL $CH_4$ per g VS and 84.30 mL $CH_4$ per g VS, respectively. These test results are the lowest among the literature data (Chandra et al., 2012; Sapci, 2013; Mancini et al., 2018; Liu et al., 2019; Rahmani et al., 2023). The low and similar methane generation in both controls suggests that the inoculum was not acclimated to the substrates without pretreatment. Mancini et al. (2018) reported that biomass composition could be influenced by many factors, such as the variety of wheat, growth conditions, and harvesting methods. One of the key factors for anaerobic digestibility is the inoculum. Most studies in the literature used inocula from an anaerobic digester (Sapci, 2013; Mancini et al., 2018; Fjørtoft et al., 2019; Liu et al., 2019; Bertasini et al., 2024; Xu et al., 2024). When fresh manure is used as an inoculum, it should be pre-incubated under anaerobic conditions before use to obtain higher yields, as reported by Rani et al. (2022).

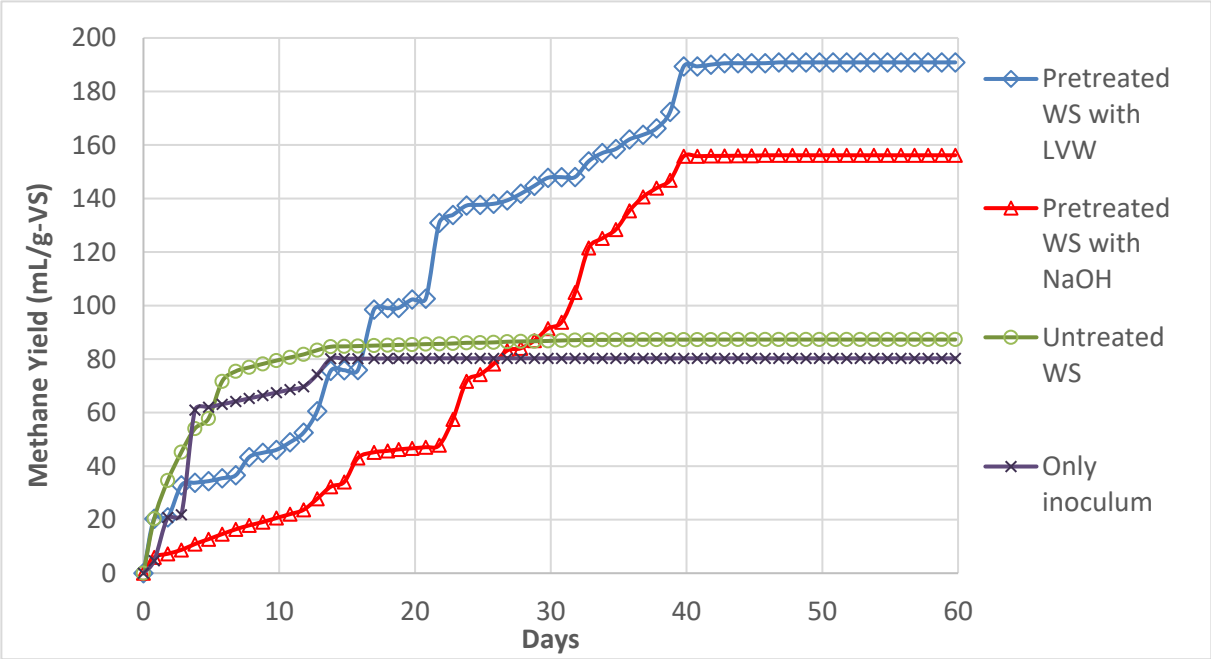



Figure 3. Cumulative biomethane production of inoculum, untreated and pretreated WS.

Figure 3 shows the methane yields during the 60-day trial period. Methane production from the untreated WS and blank reactors stopped completely after 15 days. It was also observed that the methane yields of both pretreated WS types were almost two times higher than those of the controls. Therefore, alkaline pretreatment using NaOH and LVW was associated with an increase in methane yield from lignocellulosic biomass.

Additionally, WS pretreated with LVW gave an approximately 22% higher methane yield than WS pretreated with the NaOH solution. Cations in water can affect lignocellulosic structures because of their cation exchange actions. It is thought that divalent ions, such as calcium and magnesium, have a positive effect on the dissolution of the lignin matrix by interacting with the phenolic groups in its structure. Thus, the microbial accessibility of the cellulose and hemicellulose fractions increases, which positively contributes to biogas production (Singh et al., 2014). Hence, not only the alkaline features of LVW, but also the ions it contains, may support anaerobic bacteria in breaking down the lignocellulosic structure.

Moreover, the dissolved ions contained in LVW are essential nutrients for microbial metabolism. The growth and enzymatic activity of anaerobic microorganisms depend on cations and anions. For example, the presence of low concentrations of sodium is essential for methanogenic bacteria, presumably because it is important for the formation of ATP or oxidation of NADH. When the concentration of potassium is below 400 mg/l, functioning in both the mesophilic and thermophilic temperature ranges is improved. However, if potassium is more than this amount, sodium, magnesium, ammonium, and calcium are effective in moderating the toxicity of potassium. However, the optimal concentrations should be considered to achieve mitigation effects. Calcium was maintained at 837 (Appels et al. 2008). Table 1 indicates that the amount of potassium was higher than 400 mg/l, and calcium did not have a high optimum concentration. Anaerobic bacteria should not be adversely affected, as it was observed that WS pretreated with LVW gave approximately 22% more methane yield than WS pretreated with NaOH solution.

Reimer et al. (2009) reported that the dissolved phosphate concentration was 3.5 µmol per kg in LVW, which was very high compared to the nitrogen species during the warm seasons. The dissolved inorganic carbon was determined to be 101 mmol/kg during the same season. Reimer et al. (2009) informed that the molar Mg to Ca ratio in the lake water increased to recent values of 40 to 1 in the surface water due to the persistent loss of calcium (Reimer et al., 2009). Therefore, the water quality was supportive of both physical and chemical properties (such as trace elements) of the methane yield from the biomass.

### 3.2. Economic feasibility evaluation

The costs of the delivery pipe and pump from the lake to the facility, as well as the reservoir water tank for the LVW, were evaluated as investment costs. Operating costs were calculated to include both the supply of NaOH and the pump energy. The resulting comparison with the local prices is shown in Table 4.

Regarding pretreatment with NaOH for WS, 15 tons of NaOH are consumed annually. Because 1 ton of NaOH is 840 € (Kimya Borsası, n.d.), 12 600 € is needed for the chemical supply of the process only. If LVW is chosen as the pretreatment solution, 2310 $m^3$ of lake water is required. To pump the LVW into the reactor, the annual energy cost was calculated as 175 € for the chosen pump model (Table 4). This model was selected based on the head losses and flow rates calculated for the hypothetical biogas plant location (Figure 2). The materials and prices for bringing water were obtained from a local construction company (MEM-KA İnşaat, Turkey) (Table 5). The fixed cost of water transportation was calculated as 1267.1 €.

Table 4. Cost comparison of pretreatment with NaOH and the LVW

| | NaOH | Lake Van water | Comment |
|---|---|---|---|
| Investment Costs | Mixer Cost<br>Pretreatment reactor<br>Pump (fresh water)<br>General equipment | Mixer Cost<br>Pretreatment reactor<br>Pump (fresh water)<br>General equipment | Not compared, since both cost the same |
| | NaOH storage cost was not evaluated since the farm has excess storage space. | Transport of the LVW to the pretreatment unit:<br>Pipeline (330 €)<br>Pump (244 €)<br>Reservoir for the LVW<br>(Tank) (610 €)<br>Others (38 €) | Cost calculations made and presented in Table 5 |
| Operational Costs (per year) | NaOH supply (12600 €) | Electricity cost for the LVW (175 €) | Separate cost calculations were made |
| | Dosing Costs | Dosing Costs | Not compared, since both cost the same |
| | Fresh water pumping<br>Electricity for mixing<br>Supply of WS<br>General costs | Fresh water pumping<br>Electricity for mixing<br>Supply of WS<br>General costs | Not compared, since both cost the same |

Table 5. Materials and prices for bringing the LVW to the pretreatment unit

| **Component** | **Diameter** | **Each** | **Unit Price [1] (€)** | **Total Price (€)** |
|---|---|---|---|---|
| KS 12 / 1.5 Kw Double Stage Close Coupled Pump 220 V (Varan pompa, 2019) | Inlet: 1 in<br>Outlet: 1 in | 1 | 244 | 244 |
| Tank | Inlet: 50 mm | 1 | 610 | 610 |
| Pipe (100 m) | 32 mm | 11 | 30 | 330 |
| Dust holder | 2 in | 1 | 15.3 | 15.3 |
| Connector | 32 mm | 15 | 0.8 | 11.5 |
| Check valve | 2 in | 1 | 10.7 | 10.7 |
| Reduction connector | 50 by 32 mm | 1 | 1.9 | 1.9 |
| Nipple | 2 in | 2 | 1.5 | 3.1 |
| Connector, inside treat | 50 mm | 2 | 2.3 | 4.6 |
| Clack | 2 in | 1 | 5.8 | 5.8 |
| Stainless pipe | 2 in (6 m) | 1 | 29.5 | 29.5 |
| Steel connector | 2 in | 1 | 3.1 | 3.1 |
| Total | | | | 1267.1 |

[1] Prices include taxes and are provided by MEM-KA İnşaat, Turkey.

When the calculations are examined and an economic assessment is made, the use of NaOH in biogas plants accounts for many of the costs. If WS pretreatment is performed with LVW, the extra investment cost compared to pretreatment with NaOH will be highly amortized in the first year (within the second month of operation). The cost difference between the two methods is so high that a possible negative decision to build a pretreatment unit with NaOH can be flipped to a positive one using alkaline LVW.

## 4. Conclusion

The alkaline pretreatment process using not only NaOH, but also LVW was associated with an increased methane yield from wheat straw.

WS pretreated with LVW yielded approximately 22% more methane than WS pretreated with NaOH solution. Therefore, the water quality was supportive of both physical and chemical properties (such as trace elements) of the methane yield from the biomass.

In this study, an economic feasibility evaluation was conducted. It was concluded that the use of lake water was significantly more cost-effective than the use of NaOH for pretreatment of wheat straw for biogas production.

Consequently, there are many publications in the literature on alkaline pretreatment methods. In this study, the effect of alkaline natural water sources on biogas production from agricultural waste was examined using an innovative approach compared to chemical solutions. As a result, extremely important information that can be applied by local people was obtained. If the information obtained is briefly summarized, it was determined that (1) more efficient biogas can be obtained when the lignocellulosic substrate is pretreated without the need for chemical additives, (2) it is economically sustainable because of the use of local resources, and (3) its application is practical and environmentally friendly.

## Acknowledgment

Authors would like to thank to Fethi ÖZDEMİR (the manager of Adabağ Farm) for supplying inoculation seed and information about the farm; to Tayfun Manto for his help on construction costs; To Erbil Özdemir for his help for illustrations. The authors declare that no funds, grants, or other support were received during the preparation of this manuscript. This project was financed by personal means of authors (Ozan K. Bekmezci and Hülya Durmaz). All experiments and chemical analysis were performed at the laboratory of the Environmental Engineering Department of Bitlis Eren University.

## Author Contributions (CRediT)

Ozan K. Bekmezci: Lead author, conceptualization, data curation, formal analysis, funding acquisition, investigation, methodology, project administration, resources, supervision, visualization, writing – original draft, writing – review & editing.

Zehra Sapci: Conceptualization, methodology, data curation, validation, writing – original draft, writing – review & editing.

Ezgi Piro: Investigation, visualization.

Hülya Durmaz: Funding acquisition, resources, supervision, writing – review & editing.

## References

APHA. (1999). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. In *American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation: Washington, DC, USA*. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation.

Appels, L., Baeyens, J., Degrève, J., & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science, 34*(6), 755-781. https://doi.org/10.1016/J.PECS.2008.06.002

Archana, K., Visckram, A. S., Kumar, P. S., Manikandan, S., Saravanan, A., & Natrayan, L. (2024). A review on recent technological breakthroughs in anaerobic digestion of organic biowaste for biogas generation: Challenges towards sustainable development goals. *Fuel*, *358*, 130298. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130298

Asghar, U., Irfan, M., Iram, M., Huma, Z., Nelofer, R., Nadeem, M., & Syed, Q. (2015). Effect of alkaline pretreatment on delignification of wheat straw. *Natural Product Research*, *29*(2), 125–131. https://doi.org/10.1080/14786419.2014.964712

Bekmezci, O. K., Sapci-Ayas, Z., & Ucar, D. (2021). Novel gas measurement based on pressure triggered release cycles for biochemical methane potential tests. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, *19*(6), 585–596. https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0244

Bertasini, D., Battista, F., Mancini, R., Frison, N., & Bolzonella, D. (2024). Hydrogen and methane production through two stage anaerobic digestion of straw residues. *Environmental Research*, *247*, 118101. https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118101

Chandra, R., Takeuchi, H., Hasegawa, T., & Kumar, R. (2012). Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments. *Energy*, *43*(1), 273–282. https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.029

Cheng, X., Huang, Z., Wang, Z., Ma, C., & Chen, S. (2019). A novel on-site wheat straw pretreatment method: Enclosed torrefaction. *Bioresource Technology*, *281*, 48–55. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.075

Estevez, M. M., Linjordet, R., & Morken, J. (2012). Effects of steam explosion and co-digestion in the methane production from Salix by mesophilic batch assays. *Bioresource Technology*, *104*, 749–756. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.017

Felföldi, T., Somogyi, B., Márialigeti, K., & Vörös, L. (2009). Characterization of photoautotrophic picoplankton assemblages in turbid, alkaline lakes of the Carpathian Basin (Central Europe). *Journal of Limnology*, *68*(2), 385. https://doi.org/10.4081/jlimnol.2009.385

Filer, J., Ding, H. H., & Chang, S. (2019). Biochemical methane potential (BMP) assay method for anaerobic digestion research. *Water*, *11*(5), 921. https://doi.org/10.3390/w11050921

Fjørtoft, K., Morken, J., Hanssen, J. F., & Briseid, T. (2019). Pre-treatment methods for straw for farm-scale biogas plants. *Biomass and Bioenergy*, *124*, 88–94. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.03.018

Font-Palma, C. (2019). Methods for the treatment of cattle manure—a review. *C*, *5*(2), 27. https://doi.org/10.3390/c5020027

Horn, S. J., Nguyen, Q. D., Westereng, B., Nilsen, P. J., & Eijsink, V. G. H. (2011). Screening of steam explosion conditions for glucose production from non-impregnated wheat straw. *Biomass and Bioenergy*, *35*(12), 4879–4886. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.10.013

Kang, K. E., Jeong, G. T., Sunwoo, C., & Park, D. H. (2012). Pretreatment of rapeseed straw by soaking in aqueous ammonia. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, *35*(1), 77-84. https://doi.org/10.1007/s00449-011-0606-z

Kempe, S., & Kazmierczak, J. (2011). Soda Lakes. In *Encyclopedia of Earth Sciences Series* (Issue 9781402092114, pp. 824–829). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9212-1_191

Kimya Borsası. (n.d.). *Sodium Hydroxide*. Acces date: October 23, 2023. https://www.kimyaborsasi.com.tr/tr/s/sodyum-hidroksit-137.html

Kumar, S., Gandhi, P., Yadav, M., Paritosh, K., Pareek, N., & Vivekanand, V. (2019). Weak alkaline treatment of wheat and pearl millet straw for enhanced biogas production and its economic analysis. *Renewable Energy*, *139*, 753-764. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.133

Lanzén, A., Simachew, A., Gessesse, A., Chmolowska, D., Jonassen, I., & Øvreås, L. (2013). Surprising prokaryotic and eukaryotic diversity, community structure and biogeography of Ethiopian soda lakes. *PLoS One*, *8*(8), e72577. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0072577

Li, M., Wang, J., Yang, Y., & Xie, G. (2016). Alkali-based pretreatments distinctively extract lignin and pectin for enhancing biomass saccharification by altering cellulose features in sugar-rich Jerusalem artichoke stem. *Bioresource Technology*, *208*, 31–41. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.053

Liu, T., Zhou, X., Li, Z., Wang, X., & Sun, J. (2019). Effects of liquid digestate pretreatment on biogas production for anaerobic digestion of wheat straw. *Bioresource Technology*, *280*, 345–351.

https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.147

Mancini, G., Papirio, S., Lens, P. N. L., & Esposito, G. (2018). Increased biogas production from wheat straw by chemical pretreatments. *Renewable Energy*, *119*, 608–614. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.045

Ministry of Agriculture and Forestry (Republic of Turkey). (2019). *Büyükbaş hayvancilik (siğircilik)*. https://www.tarimorman.gov.tr/HAYGEM/Belgeler/Hayvancılık/Büyükbaş Hayvancılık/2019 Yılı/Buyukbas_Hayvan_Yetistiriciligi.pdf

Rahmani, A. M., Tyagi, V. K., Ahmed, B., Kazmi, A. A., Ojha, C. S. P., & Singh, R. (2022). Critical insights into anaerobic co-digestion of wheat straw with food waste and cattle manure: Synergistic effects on biogas yield and kinetic modeling. *Environmental Research*, *212*, 113382. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113382

Rahmani, A. M., Tyagi, V. K., Kazmi, A. A., & Ojha, C. S. P. (2023). Hydrothermal and thermal-acid pretreatments of wheat straw: Methane yield, recalcitrant formation, process inhibition, kinetic modeling. *Energy*, *283*, 129083. https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.129083

Rani, P., Bansal, M., & Pathak, V. V. (2022). Experimental and kinetic studies for improvement of biogas production from KOH pretreated wheat straw. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, *5*, 100283. https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100283

Reimer, A., Landmann, G., & Kempe, S. (2009). Lake Van, Eastern Anatolia, hydrochemistry and history. *Aquatic Geochemistry*, *15*(1–2), 195–222. https://doi.org/10.1007/s10498-008-9049-9

Rynk, R., van de Kamp, M., Willson, G. B., Singley, M. E., Richard, T. L., Kolega, J. J., … & Brinton, W. F. (1992). *On-Farm Composting Handbook (ed.)*. Northeast Regional Agricultural Engineering Service (NRAES). https://hdl.handle.net/1813/67142

Sapci, Z. (2013). The effect of microwave pretreatment on biogas production from agricultural straws. *Bioresource Technology*, *128*, 487–494. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.094

Sapci, Z., Morken, J., & Linjordet, R. (2013). An investigation of the enhancement of biogas yields from lignocellulosic material using two pretreatment methods: Microwave irradiation and steam explosion. *Bioresources*, *8*(2). https://doi.org/10.15376/biores.8.2.1976-1985

Singh, R., Shukla, A., Tiwari, S., & Srivastava, M. (2014). A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *32*, 713–728. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.051

Surakasi, V. P., Antony, C. P., Sharma, S., Patole, M. S., & Shouche, Y. S. (2010). Temporal bacterial diversity and detection of putative methanotrophs in surface mats of Lonar crater lake. *Journal of Basic Microbiology*, *50*(5), 465–474. https://doi.org/10.1002/jobm.201000001

Xu, F., Mu, L., Wang, Y., Peng, H., Tao, J., & Chen, G. (2024). Pretreatment with rumen fluid improves methane production in the anaerobic digestion of corn straw. *Fuel*, *363*, 130831. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130831

Yen, H. W., & Brune, D. E. (2007). Anaerobic co-digestion of algal sludge and wastepaper to produce methane. *Bioresource Technology*, *98*(1), 130-134. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.010

Yiğit, A., İrak, Z. T., Öztürk, D., Öztürk, E., Alpaslan, D., Şahan, T., & Aktaş, N. (2017). Van gölü suyunun iyon karakterizasyonuyla su kalitesinin belirlenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, *7*(4), 169-179.

Zhang, Y., Xie, X., Zhao, J., & Wei, X. (2020). The alkali metal occurrence characteristics and its release and conversion during wheat straw pyrolysis. *Renewable Energy*, *151*, 255–262. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.013

Zheng, Q., Zhou, T., Wang, Y., Cao, X., Wu, S., Zhao, M., … & Guan, X. (2018). Pretreatment of wheat straw leads to structural changes and improved enzymatic hydrolysis. *Scientific Reports*, *8*(1), 1321. https://doi.org/10.1038/s41598-018-19517-5

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi

# Hakkari Merkez ve Yüksekova Katı Atık Vahşi Depolama Alanlarının Rehabilitasyonu ve Değerlendirilmesi †

Mesrur DEMİR[1], Ayşe ÖZGÜVEN[*2]

[1]Hakkari Belediyeleri ve İl Özel İdaresi Katı Atık Yönetim Birliği Başkanlığı, Hakkari, Türkiye
[2]Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: ayseozguven@yyu.edu.tr

**Öz:** Günümüzde çöp döküm sahalarının iyileştirilmesi ve sürdürülebilir atık yönetimi stratejileri, çevre ve halk sağlığını koruma açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada, Hakkâri Merkez ve Yüksekova'da bulunan katı atık vahşi depolama alanlarının mevcut durumları, bu alanların çevresel etkileri ve rehabilitasyon süreci detaylı bir şekilde incelenmiştir. Vahşi depolama alanları, kontrolsüz atık birikimi nedeniyle su, toprak ve hava kirliliğine neden olmakta ve ekosistem üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır. Hakkâri ve Yüksekova'daki vahşi depolama alanlarının rehabilitasyonu kapsamında atıkların üzerinin uygun malzemelerle kapatılması, sızıntı sularının toplanması, gaz gözlem bacalarının yerleştirilmesi, çim serimi ve yeşillendirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Özellikle sızıntı suyu yönetimi ve gaz emisyonlarının kontrol altına alınması, yeraltı sularının korunması ve hava kalitesinin iyileştirilmesi açısından kritik öneme sahiptir. Vahşi depolama alanlarının rehabilitasyonu, sürdürülebilir atık yönetimi politikalarının bir parçası olarak ele alınmalı ve bu tür çalışmaların sürekliliği sağlanmalıdır. Çalışma sonuçlarına göre, rehabilite edilen bölgelerin yeşil alanlar, rekreasyon alanları veya yenilenebilir enerji projeleri için kullanılabileceği görülmüştür. Bunun yanı sıra, rehabilitasyon sürecinde yaşanan teknik ve finansal zorluklar da ele alınarak, gelecekte benzer projelerin daha etkin bir şekilde yürütülebilmesi için öneriler sunulmuştur. Bu çalışma, sadece Hakkâri ve Yüksekova özelinde değil, benzer sorunların yaşandığı diğer bölgeler için de önemli bir rehber niteliği taşımaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Hakkari, Katı atık, Rehabilitasyon, Vahşi depolama, Yüksekova

# Rehabilitation and Evaluation of Hakkari Center and Yüksekova Solid Waste Wild Landfills

**Abstract:** Nowadays, landfill upgrading and sustainable waste management strategies are of great importance for the protection of the environment and public health. In this study, the current status of solid waste landfills in Hakkari Centre and Yüksekova, their environmental impacts and rehabilitation process were examined in detail. Wild landfills may cause water, soil and air pollution due to uncontrolled accumulation of wastes and lead to negative impacts on the ecosystem. Within the scope of the rehabilitation of wild landfills in Hakkari and Yüksekova, covering of wastes with suitable materials, collection of leachate, installation of gas monitoring chimneys, grass laying and greening works were carried out. Particularly, leachate management and control of gas emissions are critical for protecting groundwater and improving air quality. Rehabilitation of wild landfills should be considered as a part of sustainable waste management policies and the continuity of such studies should be ensured. According to the results of the study, the rehabilitated areas could be used for green areas, recreation areas or renewable energy projects. In addition, technical and financial difficulties experienced during the rehabilitation process were also discussed and suggestions were presented for more effective implementation of similar projects in the future. This study is an important guide not only for Hakkari and Yüksekova, but also for other regions with similar problems.

**Keywords:** Hakkari, Rehabilitation, Solid waste, Wild landfill, Yüksekova

† Bu çalışma Doç. Dr. Ayşe ÖZGÜVEN danışmanlığında tamamlanan Mesrur DEMİR 'in "Hakkâri Merkez ve Yüksekova Katı Atık Vahşi Depolama Alanlarının Rehabilitasyonu ve Değerlendirilmesi" isimli yüksek lisans tezinden türetilmiştir.

Gönderilme Tarihi: 27.02.2025
Kabul Tarihi: 17.06.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Demir, M., & Özgüven, A. (2025). Hakkari merkez ve Yüksekova katı atık vahşi depolama alanlarının rehabilitasyonu ve değerlendirilmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 647-662. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1647809

## 1. Giriş

Sanayileşme, nüfus artışı ve kentleşme süreçleriyle birlikte katı atık miktarında büyük bir artış yaşanmaktadır. Dünya genelinde her yıl milyonlarca ton katı atık üretilmekte ve bu atıkların yönetimi, çevresel sürdürülebilirlik açısından kritik bir konu haline gelmiştir (Palabıyık & Altunbaş, 2004). Toplanan atıkların kontrolsüz bir şekilde açık alanlara dökülmesi hava sirkülasyonu, yüzeysel ve yeraltı suyu akışları yoluyla yayılan kirliliği artırmaktadır (Zairi ve ark., 2004). Gelişmiş ülkelerde atık yönetimi stratejileri büyük ölçüde geri dönüşüm, kompostlama ve düzenli depolama yöntemlerine dayanırken, gelişmekte olan ülkelerde vahşi depolama gibi kontrolsüz atık bertaraf yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Vahşi depolama, atıkların herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan çevreye bırakılması anlamına gelmekte olup, su ve toprak kirliliği, hava emisyonları ve ekosistem bozulması gibi ciddi çevresel tehditler oluşturmaktadır (Gökçe ve ark., 2015; Öztürk & Özgüven, 2022). Katı atık vahşi depolama alanlarının düzenli ve kontrollü olması gerektiği gerçeğine rağmen, pek çok bölgede bu temel prensipler uygulanmamakta ve sonuç olarak vahşi depolama alanları oluşmaktadır. Bu alanlarda rüzgârın etkisiyle toz bulutlarının oluşması, gaz oluşumu nedeniyle hava kirliliği, katı atıkların geniş bir alana yayılması nedeniyle çevre ve görüntü kirliliği, atıklarla beslenen hayvanların bulaşıcı hastalıklara yakalanması gibi ciddi sorunlara yol açmaktadır (Tarakci Eren ve ark., 2018). Katı atık vahşi depolama alanlarının rehabilitasyonu, çevre sağlığını korumak ve sürdürülebilir bir atık yönetim sistemi kurmak için kritik bir öneme sahiptir (Citaristi, 2022). Katı atık vahşi depolama alanları, çevre ve halk sağlığı açısından büyük riskler taşımaktadır. Katı atıkların bertarafının çevresel etkileri çoğunlukla gaz ve sızıntı suyunun bertaraf sahası çevresinden taşınıp çevreye salınımından kaynaklanmaktadır. Çöp yığınlarının kontrolsüz bir şekilde biriktirilmesi, toprak ve su kaynaklarının kirlenmesine yol açmaktadır. Özellikle yağmur suları, çöplerden sızan zehirli maddeleri yeraltı sularına taşıyarak içme suyu kaynaklarını kirletebilir. Bu durum, uzun vadede ciddi sağlık sorunlarına, özellikle de çocuklar ve hassas gruplar için tehlikeli olabilecek hastalıklara yol açabilir (WHO, 2019). Vahşi depolama alanlarının ıslahı ve bitkilendirilmesi çalışmalarında, bu alanlardaki zehirli gazların ve sızıntı sularının alandaki bitkilerin gelişimini doğrudan etkilediği gösterilmiştir (Gökçe & Hasanoğlu, 2015).

Katı atık vahşi depolama alanlarının rehabilitasyonu, bu alanların olumsuz çevresel etkilerini minimize etmeyi ve doğal ekosistemleri yeniden kazandırmayı amaçlamaktadır. Genellikle atıkların üzerinin güvenli bir şekilde kapatılması, yüzey sularının ve yeraltı sularının korunması, gaz deponi alanlarının ıslah edilmesi üzerine çok az sayıda çalışma yapılmıştır. Bitkilendirmeye elverişli olan bu alanların yeşillendirilmesi için belediyelerin üniversitelerle iş birliği içinde çalışmalar yapması başarılı bitkilendirme uygulamaları için büyük önem taşımaktadır (Gökçe & Hasanoğlu, 2015). Depolama sahasındaki bitki örtüsü, estetik değer kazandırmanın yanı sıra erozyon kontrolü ve kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında da önemli bir role sahiptir (Erdoğan & Uzun, 2007). Ayrıca depolama alanı örtüleri, sızıntı sularının yeraltı suyu kirlenme riskini azaltmak için kullanılmaktadır.

Hakkari ve Yüksekova gibi ulaşımı zor olan bölgelerde, atık yönetimi altyapısının yetersizliği nedeniyle vahşi depolama sahalarının yaygın olduğu bilinmektedir. Bu tür sahalarda, kontrolsüz çöp birikimi nedeniyle su kaynakları sürekli kirlenmektedir, bu nedenle bu alanlarda metan gazı kontrolü, toprak stabilizasyonu gibi teknik işlemlerin yapılması gerekmektedir (Mejjad ve ark., 2021). Bu süreçte, öncelikle alanın mevcut durumu detaylı bir şekilde değerlendirilmekte ve çevresel riskler belirlenmektedir. Tunus'taki El Yahoudia vahşi depolama alanının rehabilite edilmesi, gelişmekte olan bir ülkede rehabilite edilen bir çöp sahasının canlı bir örneğidir (Zairi ve ark., 2004). Nas ve Bayram (2008), Türkiye'de Gümüşhane ilindeki vahşi depolama alanının rehabilitasyonunun ve kapatılmasının zor ve maliyetli olduğunu belirtmişlerdir (Nas ve Bayram, 2008). Rehabilitasyon, yeşil alanların oluşturulması, rekreasyon alanlarının planlanması ve ekosistem restorasyonu gibi çeşitli faaliyetleri kapsamaktadır. Rehabilitasyon çalışmaları hem mevcut çevresel sorunları çözmek hem de gelecekte benzer sorunların ortaya çıkmasını engellemek için kritik öneme sahiptir (EPA, 2020).

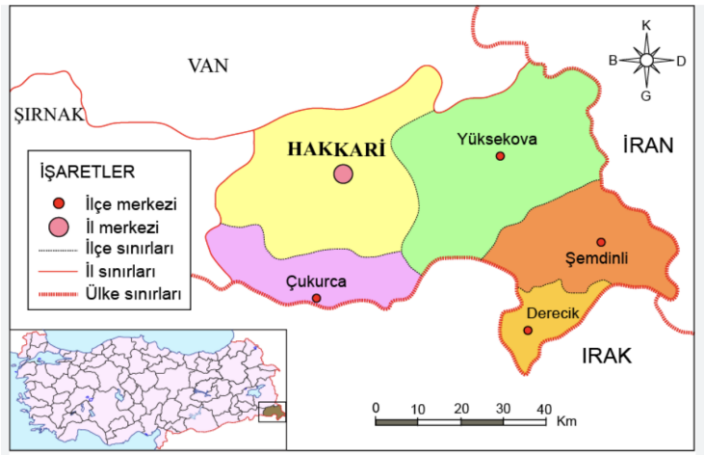
Bu çalışmada, Hakkari Merkez ve Yüksekova'da bulunan katı atık vahşi depolama alanlarının mevcut durumları incelenmiş, bu alanların çevresel etkileri analiz edilmiş ve rehabilitasyon süreçleri değerlendirilmiştir. Rehabilitasyon sürecinde atıkların üzerinin kapatılması, sızıntı sularının kontrol altına alınması, metan ve diğer zararlı gazların toplanması gibi yöntemler uygulanarak, çevreye olan olumsuz etkilerin en aza indirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, rehabilite edilen alanların nasıl değerlendirilebileceği üzerinde durulmuş ve bu sahaların yeşil alanlar, rekreasyon alanları veya yenilenebilir enerji projelerine dönüştürülebileceği önerilmiştir. Hakkari Merkez ve Yüksekova

depolama alanının rehabilitasyonu ülkemizde özellikle Doğu Anadolu Bölgesinde ıslah edilmeyi bekleyen çöp alanları için örnek oluşturacaktır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Çalışma alanı

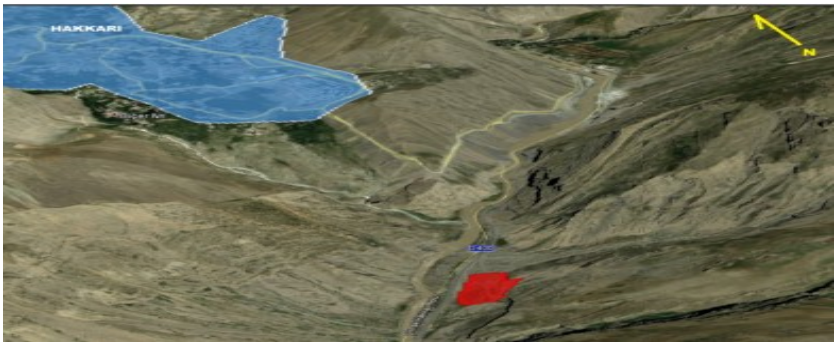
Hakkâri, Doğu Anadolu Bölgesi'nin Hakkâri Bölümü'nde bulunan bir ildir. İl, 7.228 km² yüzölçümüyle Türkiye topraklarının yaklaşık %0.92'sini kaplamaktadır. Hakkâri, Merkez ilçesiyle birlikte toplamda 4 ilçe (Yüksekova, Şemdinli, Çukurca, Derecik), 3 belde (Durankaya, Büyükçiftlik, Esendere), 136 köy ve 377 mezradan oluşmaktadır. İl, doğuda Türkiye -İran, güneyde ise Türkiye- Irak sınırlarıyla çevrilidir. Hakkâri, 42° 10' ve 44° 50' doğu boylamları ile 36° 57' ve 37° 48' kuzey enlemleri arasında yer almaktadır ve deniz seviyesinden ortalama 1.720 m yükseklikte bulunmaktadır. Yüksekova ilçesi, Türkiye'nin doğusunda, İran ve Irak sınırlarına yakın bir serhat ilçesidir. Doğusunda İran ve Şemdinli, güneyinde Irak, batısında Çukurca ve Hakkâri, kuzeyinde ise Van'ın Başkale ilçesi ile çevrilidir. 2291 km$^2$'lik bir yüzölçümüne sahip olan ilçe, Hakkari'ye 80 km uzaklıktadır. Etrafı dağlarla çevrili olan Yüksekova'nın rakımı 1950 m'dir. Hakkâri İlinin Türkiye'deki konumunu gösteren harita Şekil 1'de verilmiştir (Anonim, 2024).




Şekil 1. Hakkâri ili haritası (Anonim, 2024).

Bu bölgeler, dağlık ve engebeli arazi yapısına sahip olup, sert karasal iklim özellikleri göstermektedir. Kış aylarında uzun süreli kar yağışı ve düşük sıcaklıklar gözlenirken, yaz ayları kısa ve kuraktır. Hakkâri'nin bitki örtüsü, kuzey yarımkürede orta enlemlerde yer alması ve dağlık topografyası gibi coğrafi faktörlerden etkilenir. Genel olarak, bitki örtüsü bozkır özellikler gösterir. Ancak, bölgedeki mevcut step görünümü doğal bitki örtüsü değildir. Uzun yıllar süren insan kaynaklı tahribatlar sonucu ortaya çıkan, antropojen bozkırlar bu görünümü oluşturmuştur. Yani, doğal bitki örtüsünün yok olması ve insan etkisiyle oluşan bozkırlar söz konusudur (Dönmez & Aydınözü, 2012). 2024 yılı itibarıyla Hakkâri ilinin toplam nüfusu 287.625 olarak kaydedilmiştir. Bu nüfusun 154.235'i erkek, 133.390'ı ise kadındır. Hakkari'deki nüfus artış oranı %4.27 olarak hesaplanmış ve bu artış 12.292 kişilik bir nüfus artışına denk gelmiştir. Yüksekova 121.969 kişi ile Hakkâri'nin yüksek nüfuslu bir ilçesidir (TÜİK, 2024). Bölgede sanayi faaliyetleri sınırlı olup, ekonominin temelini tarım, hayvancılık ve sınır ticareti oluşturmaktadır.

Hakkari Merkez katı atık vahşi depolama alanı, Hakkari-Çukurca karayolu üzerinde Kililan olarak anılan mevkide, kent merkezine yaklaşık 10 km uzaklıkta Zap Suyu Nehri boyunca yer almaktadır. Bu alan 30 yıl aktif olarak kullanılmıştır. Alanın mülkiyeti hazine'ye aittir. Depolama sahası yüzey alanı 5.6 ha'dır. Ancak atıklar katı atık vahşi depolama alanına dağılmış ve toplamda 9 ha alan kirletilmiştir. Hakkari Merkez katı atık vahşi depolama alanı 250 bin m$^3$'lük alana sahiptir. Bu alanda 2 adet gaz tahliye bacası yapılmıştır. Hakkari Merkez katı atık vahşi depolama alanı Şekil 2'de verilmiştir.




Şekil 2. Hakkari Merkez katı atık vahşi depolama ve rehabilitasyon alanı.

Hakkari Belediyesi, belediye atıklarını her gün toplamaktadır. Halihazırda, katı atık vahşi depolama alanına atılan atıklar tartılmamaktadır. Toplama kamyonlarının kapasite ve sefer sayılarına göre, belediye yetkilileri, yerel depolama sahasında biriktirilen atık miktarının yaklaşık 50-65 ton/gün olduğunu tahmin etmektedirler. Cüruf ve kül kış aylarında bu amaç için tahsis edilmiş 3 kamyonla toplanmakta ve toplanan atık miktarının 300-400 ton/hafta olduğu tahmin edilmektedir. Belediye yetkilileri atık toplama oranının %100 olduğunu ifade etmektedirler. Konteynırlar çoğunlukla atıkların geçici olarak depolanması amacıyla kullanılmaktadır.

Yüksekova katı atık vahşi depolama alanı, kent merkezine 20 km mesafede Pilonk'ta (Çakırkaya) bulunmaktadır. Mülkiyeti özel mülk olup Belediye tarafından kiralanmıştır. Bu alan 20 yıldan uzun süredir faal olarak kullanılmıştır. Katı atık vahşi depolama sahasının tahmini yüzey alanı 4 ha'dır. Yüksekova'nın rehabilitasyon alanı 320.000 $m^3$ alana sahiptir. Bu alanda 3 adet gaz tahliye bacası yapılmıştır. Gaz tahliye bacaları 8 m derinliğine yerleştirilmiş olup ve her biri 50 $m^2$'lik alana hitap etmektedir. Rehabilitasyon alanı yüzeye yakın alana 1.5 m'lik kısmına talaş serilerek, çıkan gazlardan metan ve sülfür absorbe edilerek doğaya salınmasını engellenmektedir. Yüksekova ilçesinin katı atık vahşi depolama alanı Şekil 3'de gösterilmiştir.




Şekil 3. Yüksekova katı atık depolama ve rehabilitasyon alanı.

## 3. Bulgular

Hakkari ilindeki evsel nitelikli katı atıkları bertaraf etmek için Hakkari ili, Akçalı Köyü, Beyaztaş Mevkiinde Hakkari Belediyeleri ve İl Özel İdaresi Katı Atık Birliği tarafından katı atık depolama tesisi kurulmuştur. Atıkları bertaraf etmek amacıyla II. Sınıf düzenli depolama tesisi, kompost tesisi, mekanik ayırma tesisi, tıbbi atık sterilizasyon tesisi, düzenli depolama alanı ve sızıntı suyu arıtma tesisi yapılmıştır. Hakkari ilinde çıkan atık miktar oranları ve yüzdeleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. İlçelerin Hakkari entegre katı atık tesisine mesafesi ve atık oranları

| Belediye | Katı atık tesisine mesafesi (km) | Atık miktarı oranı (gün/ton) | Atık miktarı yüzdesi (%) |
|---|---|---|---|
| Hakkari Merkez | 40 | 60 | 30 |
| Durankaya | 66 | 2 | 1 |
| Çukurca | 108 | 14 | 7 |
| Büyükçiftlik | 37 | 2 | 1 |
| Yüksekova | 44 | 76 | 37 |
| Şemdinli | 95 | 40 | 20 |
| Esendere | 81 | 2 | 1 |
| Derecik | 154 | 6 | 3 |

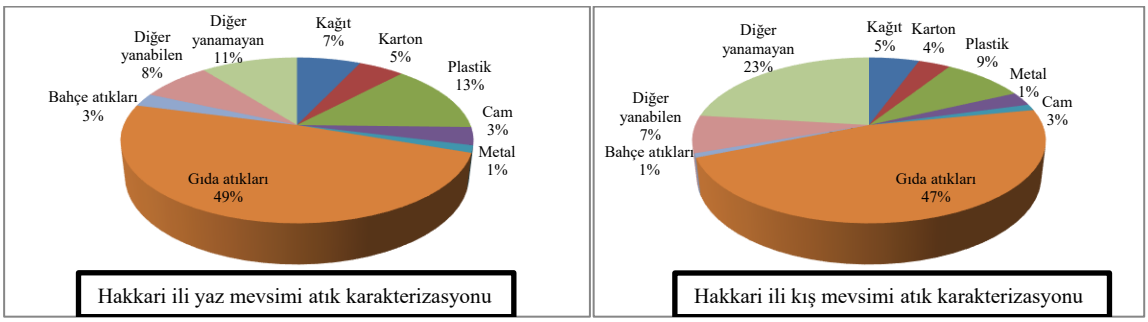
Çizelge 1'de görüldüğü gibi il genelinde oluşan toplam atığın %67'si Hakkari ve Yüksekova'da oluşmakta olup bu yerleşimlerin düzenli depolama alanına mesafeleri sırasıyla 40 ve 44 km'dir. Hakkari ilinin katı atık analiz sonuçları Çizelge 2' de verilmiştir.

Çizelge 2. Hakkari ilinin katı atık analiz sonuçları

| Parametre | Değer (%) | Açıklama |
|---|---|---|
| Nem İçeriği | 30.8 | Atığın su içeriğini ifade eder. %30.8 nem oranı, enerji üretimi sırasında bu suyun buharlaşmasını gerektireceği için enerji kaybına neden olabilir. |
| Karbon | 35.6 | Organik yapının karbon oranıdır. %35.6 karbon, biyokütle enerjisi üretim potansiyelini gösterir, ancak daha yüksek enerji verimi için karbon miktarının artırılması avantajlı olabilir. |
| Azot | 1.2 | Atığın azot miktarını ifade eder. Kompost yapımında faydalıdır, ancak enerji üretimi sırasında yüksek azot oranı, $NO_x$ emisyonlarına yol açabilir. |
| C/N Oranı | 29.67 | C/N oranı, kompostlama için ideal seviyeye yakındır. 29.67 oranı, organik atıkların azot katkısı olmaksızın kompostlanabilir olduğunu gösterir. |
| Uçucu Madde Miktarı | 45.80 | Yanabilir bileşenlerin miktarını gösterir. %45.80 uçucu madde, enerji üretimi için yüksek bir potansiyele işaret eder. |
| Sabit Madde Miktarı | 25.13 | Yanma sonrası geride kalan kül ve inorganik bileşenlerin oranıdır. %25.13 sabit madde miktarı, yanma sonrası önemli miktarda kül oluşacağını gösterir. |

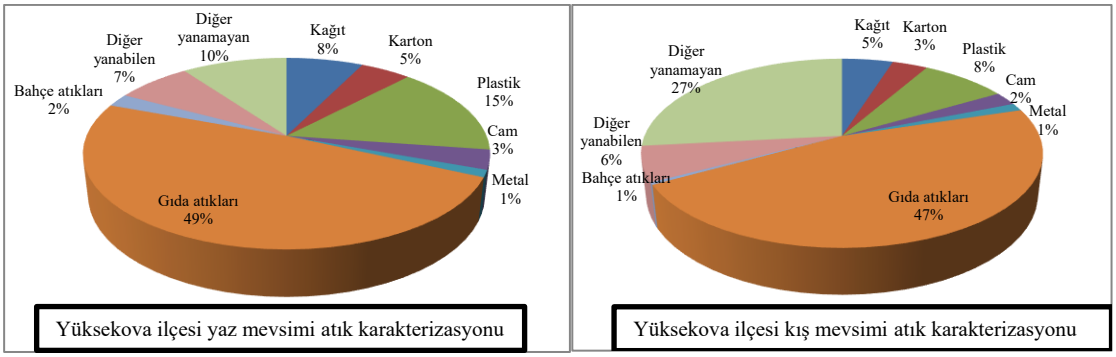
Hakkari kırsal yerlerinden alınan katı atık analiz değerleri ve açıklamaları yukarıdaki Çizelge 2'de verilmiştir. Bu parametreler, Hakkari kırsal alanlarından elde edilen atıklardan enerji üretimi ve kompostlama açısından değerlendirilmesi için yol gösterici bilgiler sağlar.

Hakkari ilinde 2023-2024 yıllarında yapılan bu çalışma, bölgedeki atık yönetimi stratejilerinin iyileştirilmesi, geri dönüşüm oranlarının artırılması ve çevresel etkilerin azaltılması amacıyla gerçekleştirilmiştir. Hakkari ilinde 2023-2024 yılları arasında yapılan atık karakterizasyonu analizi Şekil 4'de verilmiştir. Atık karakterizasyonu verileri, Hakkari ve Yüksekova'daki atık yönetimi politikalarının iyileştirilmesi açısından önemli bilgiler sunmuştur.




Şekil 4. Hakkari ilinin atık karakterizasyonu.

Yüksekova Belediyesi yazın haftada 7 gün, kışın ise haftada 3-4 gün atıkları toplamaktadır. Katı atık vahşi depolama alanına atılan atıklar tartılmamaktadır. Her gün 70-90 ton atık döküldüğü tahmin etmektedir. Yüksekova ilçesinde 2023-2024 yılları arasında yapılan yaz ve kış mevsimi atık karakterizasyonu sırasıyla Şekil 5'de gösterilmiştir.




Şekil 5. Yüksekova ilçesinin atık karakterizasyonu.

Şekil 4 ve Şekil 5'te sırasıyla Hakkari ve Yüksekova'da katı atıkların yüzdesel oranları görülmektedir. Her bir dilim, belirli bir atık türünün toplam atık içindeki payını yansıtmaktadır. Görüldüğü gibi, en büyük payı gıda atıkları ve geri dönüşüm için uygun olan kâğıt, plastik atıklar ve diğer yanmayan atıklar (taş, toz, seramik, kum, v.b.) oluşturmaktadır. Hakkari ve Yüksekova ilçelerinin katı atıklarının %47-49 gibi önemli bir bölümünü gıda atıkları oluşturmaktadır. Atık analizleri bölgedeki organik atık oranının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir ve kompostlama gibi biyolojik dönüşüm yöntemlerinin bölgesel atık yönetimine entegre edilmesinin faydalı olacağı düşünülmektedir. Ayrıca plastik, metal ve cam atıklarının oranları, geri dönüşüm altyapısının geliştirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır. Yapılan diğer çalışmalarda da benzer bulgular mevcuttur. Örneğin Karadeniz Bölgesi'nde katı atıkların %55-65 gibi önemli bir bölümünü organik atıkların oluşturduğu tespit edilmiştir (Kadılar & Dursun, 2025). Van İlinde yapılan bir katı atık karakterizasyonu çalışmasında ise atığın %34.34 'ünün organik, %42.41'inin ise sabit madde içerdiği rapor edilmiştir (Öztürk & Özgüven, 2022).

### 3.1. Rehabilitasyon sürecinde kullanılan teknikler

Hakkari Merkez ve Yüksekova'daki Katı Atık vahşi depolama alanlarının rehabilitasyonu sürecinde atıkların üzerinin kapatılması ve yalıtım, sızıntı suyu yönetimi, gaz gözlem ve tahliye sistemleri, çimlendirme ve bitkilendirme gibi adımlar izlenmiştir.

#### 3.1.1. Atıkların üzerinin kapatılması ve yalıtım

Hakkâri ve Yüksekova'da katı atık yönetimi altyapısı yeterince gelişmiş değildir. Atıkların büyük bir kısmı düzensiz olarak depolanmakta ve mevcut depolama alanları kontrolsüz çöp yığınları haline gelmektedir. Bu durum, yeraltı suyu kirliliği, kötü koku, haşere popülasyonunun artışı ve metan gazı emisyonları gibi çeşitli çevresel problemlere yol açmaktadır. Bu nedenle Hakkari Merkez ve Yüksekova katı atık vahşi depolama alanlarının etrafı çitle kapatılmış ve yeşillendirme çalışması yapılmıştır (Katı atık vahşi depolama alanlarında yaşayan başıboş hayvanlar için alan korunaklı bir hale getirilebilir ve ilgili belediyeler tarafından bu alanlara köpek barınakları yapılarak yaşam alanı oluşturabilir). Depolama alanının rehabilitasyonunda ilk önce üst yüzeyinin tesviye edilmesi ve sıkıştırılması gerekmektedir. Sıkıştırılan zemine atık tabakasının üzerine bir toprak tabakası yerleştirilmiştir. (Bunun kalınlığı depolanan atığın boyutlarına bağlı olmakla 20 cm kadar olmalıdır). Daha sonra rehabilitasyon alanlarının tüm yüzeyini kaplayacak şekilde geosentetik kil tabakası (GKT) serilmiştir ve kaynakla birleştirilmiştir. GKT bir izolasyon tabakası olarak suya karşı tam olarak geçirimsizdir. GKT serimi bittikten sonra üzerine killi toprakla bir katman oluşturulur. Bu katmandan sonra geotekstil serimi (koruyucu ve ayırıcı geotekstil) yapılmıştır. Burada kullandığımız ayırıcı geotekstil, toprak örtüsüyle çakıl arasında kullanılmaktadır ve kil görevi üstlenmektedir. Daha sonra

üzerine çakıl serimi yapılmıştır ve depolama alanının son örtüsü olan humuslu toprak serilerek süreç tamamlanmıştır.

Geleneksel olarak, depolama alanı örtüleri düşük geçirgenlikli katmanların (örneğin sıkıştırılmış kil örtüler ve geosentetik astarlar) kullanımıyla su girişini en aza indirmek için tasarlanmıştır. Ancak, bu durum yağış ve sıcaklıkta meydana gelen mevsimsel değişiklikler sonucu ıslanma nedeniyle ve çöplüklerin yaşlanmasıyla çatlakların oluşması durumunda iyi sonuç vermeyebilir. Bu nedenle, bariyerin açığa çıkmasını ve bozulmasını önlemek ve toprakta su depolanmasını sağlamak için inşa edilen kapaklar bitkilendirilir (Bolan ve ark., 2013). Hakkari Merkez ve Yüksekova alanlarının rehabilite edilmeden ve edildikten sonraki görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir.

(a)



(b)



Şekil 6. Hakkari Merkez (a) ve Yüksekova (b) alanlarının rehabilite edilmeden ve edildikten sonraki görüntüleri.

### 3.1.2. Sızıntı suyu yönetimi

Sızıntı suyu, atıkların çürümesi ve ayrışması sırasında oluşan sıvıdır. Bu sıvı, çözünmüş organik ve inorganik maddeler, ağır metaller ve patojenler içerebilir (Kadılar & Dursun, 2025). Sızıntı suyu, kontrol edilmediğinde çevresel kirliliğe ve sağlık sorunlarına yol açabilir. Vahşi atık depolama alanlarına düşen yağışın %20-30'u sızıntı suyuna dönüşmektedir. Rehabilitasyon alanına üst örtüden önce uygulanan geosentetik membran tabakası sızıntıyı önlemek için yapılmıştır (Şen & Dursun, 2021). Katı atık vahşi depolama alanlarında sızıntı suyu yönetimi, bu riskleri minimize etmek için kritik bir öneme sahiptir.

Katı atık vahşi depolama alanları, zamanla çevreye zarar verebilecek duruma gelecektir. Rehabilitasyon süreci, bu alanların çevresel etkilerini azaltmayı ve güvenli bir hale getirmeyi

hedeflemektedir. Sızıntı suyu toplama sistemi, sızıntı suyunun toplanmasını ve kontrollü bir şekilde bertarafını sağlar. Bu durum yeraltı su kaynaklarını ve yerüstü su kaynaklarını kirlenmekten korur, böylece çevresel etkiler azaltılır. Sızıntı suyu toplama sisteminin kurulması, sızıntı suyunun insan sağlığına zarar vermeden izole edilmesini ve uygun şekilde bertaraf edilmesini sağlamaktadır. Özellikle sızıntı suyu yönetimi, bölgedeki su kaynaklarının korunması açısından büyük bir kazanım olmuştur. Sızıntı suyu toplama bacaları Şekil 7'de rehabilitasyon alanlarında sızıntı suyu toplama sistemi ise Şekil 8'de gösterilmiştir.




Şekil 7. Hakkari ve Yüksekova sızıntı suyu toplama bacası.



Şekil 8. Rehabilitasyon alanında sızıntı suyu toplama sistemi.

Hakkari Merkez ve Yüksekova rehabilitasyon alanı etrafına sızıntı suyu toplamak için delikli borular yerleştirilmiştir. Delikli borulardan toplanan sızıntı suları menholde biriktirilerek Hakkari entegre katı atık tesisinde bulunan sızıntı suyu arıtma tesisine boşaltılıp artılacaktır (Sızıntı suyu toplama borusu çevresine çakıl ve altına 20 cm kum serilerek yapılmıştır). Aynı zamanda rehabilitasyon alanlarında bulunan yeraltı suyunu denetlemek için sahanın etrafına Hakkari Merkez ve Yüksekova için 4 adet 50 m derinliğinde yeraltı suyu gözlem kuyuları açılmıştır. Ayrıca, EPA (2020) tarafından ABD'de yürütülen bir çalışma sızıntı suyu yönetiminin rehabilitasyon sürecinin en kritik unsurlarından biri olduğunu vurgulamaktadır. Çalışmamızda da benzer şekilde, su kirliliğinin azaltılması en önemli kazanımlardan biri olmuştur.

### 3.1.3. Gaz gözlem ve tahliye sistemleri

Yüksek düzeyde organik atık içeren katı atık depolama alanları, ilk yıllarda önemli miktarda gaz emisyonu üretir. Üretilen gaz miktarı, atık hacmine ve çöp sahasının yaşına bağlıdır. Bu alanlardan gelen depolama gazının akış hızını ve bileşimini ölçmek, potansiyel çevresel etkisini anlamak ve enerji geri kazanım potansiyelini değerlendirmek için önemli bir adımdır (Zhang ve ark., 2019). Yüksek metan

konsantrasyonları depolama sahası yangınlarına yol açabilirken, 50 ppm'i aşan hidrojen sülfür ($H_2S$) seviyeleri sağlık riskleri oluşturmaktadır (Allaire ve ark., 2008). Vahşi depolama sahalarında organik atıkların ayrışması sonucu oluşan kükürt ve amonyak gazları kötü kokuların salınımına neden olmaktadır. Ayrışma sonucu oluşan gazlar zehirli ve patlayıcı özelliktedir. Metan gazı çevre sağlığını olumsuz düzeyde etkileyen en önemli gazlardan biridir. Vahşi depolama sahalarında 3 aylık depolama süresine ulaşan atıklarda metan oluşumu gerçekleşmektedir. Örneğin, Mejjad ve ark. (2021) tarafından Fas'ta yapılan bir çalışmada, rehabilitasyon sonrası metan emisyonlarında %80 azalma gözlemlenmiştir.

Atıkların ayrışması sırasında metan gazı ($CH_4$) oluşur. Metan, %4-9 değerleri arasında hem patlayıcı hem de sera gazı etkisi oluşturan bir gazdır. Gaz gözlem bacaları, bu gazın seviyelerini izleyerek, birikimlerini kontrol altında tutmaya ve tehlikeli durumların önüne geçmeye yardımcı olur. Hakkari Merkez rehabilitasyon alanına 2 adet gaz gözlem bacası konulmuştur. Gaz bacalarının dış çapı 80 cm dir. Gaz toplama bacalarının ortasına yerleştirilen DN 110 HDPE perfore boruların etrafı çakıl ile donatılmıştır. Her bacada 8 adet gaz tahliye borusu olup toplam 16 adet gaz tahliye borusu yerleştirilmiştir. Yüksekova rehabilitasyon alanında bulunan çöp miktarı fazla olduğu için 3 adet gaz gözlem bacası yapılmıştır. Şekil 9'da gaz tahliye boruları göstermiştir.



Şekil 9. Gaz tahliye boruları.

### 3.1.4. Çimlendirme ve bitkilendirme

Hakkari'nin iklim koşullarını göz önünde bulundurularak bu alanlarda nasıl bir çim serimi yapılacağına karar verilmesi gerekmektedir. Bu bölge, soğuk kışlar ve kısa yazlar ile karakterize edilen sert karasal bir iklime sahiptir. Dolayısıyla, soğuk hava koşullarına dayanıklı çim türleri tercih edilmelidir. Çim ekiminde hızlı büyüyen, az su isteyen, hava şartlarına ve toprak yapısına uygun bitkilerin seçilmesine dikkat edilmesi gerekmektedir. Bu tür alanlar için zorluklara dayanabilen, kuraklığa dayanıklı odunsu ve otsu türlerin seçilmesi tercih edilmelidir. Bu nedenle bu alanlara *Festuca Rubra (Kırmızı Yumak)* çim türü ekilmiştir. Hakkari Merkez ve Yüksekova katı atık vahşi depolama alanları rehabilitasyonun son aşaması olarak bitkisel toprak (humuslu toprak) serildikten sonra 0.3 m kısa çimli üst toprak (erozyona dayanıklı bitki örtüsü) serilmiştir. Bitkisel toprak, alanlar için en az 6 farklı türde erozyon kontrol tohumu ile karıştırılmış humus içeren üst topraktır. Tohum miktarı en az 6.0 kg/1000 $m^2$ olacaktır. Tabaka sıkıştırılmamalı ve tohum gelişimi için en uygun mevsimde uygulanmalıdır. Hakkari ve Yüksekova rehabilitasyon alanında yapılan çim serimi Şekil 10'da verilmiştir. Kapatılan vahşi depolama alanlarının alt katmanın da çöp olduğu için burada biriken sızıntı suyunu uzun köklü bitkilerin sızdırma olasılığı bulunduğundan kısa köklü bitkilerin kullanılması daha uygundur (Gökçe & Hasanoğlu, 2015). Ancak, bu bitkilerin bloklar halinde dikilmesi ve restorasyon sürecini kolaylaştırabilecek türlerin belirlenmesi, konu hakkında gelecekte çalışmalar yapılmasını gerektirmektedir.



Şekil 10. Hakkari ve Yüksekova rehabilitasyon alanına çim serimi.

Vahşi çöp alanlarının rehabilitasyon çalışmalarının son aşaması olan toprağın çimlendirilmesi için bazı çalışmalar yapılmıştır. Ordu İli Altınordu Belediyesine ait vahşi depolama alanının yeşillendirilmesi için *Lavandula officinalis* (lavanta) bitkisi ile çimlendirme çalışması yapılmıştır. Böylece vahşi depolama alanı halk için lavanta bahçesi olarak değerlendirilecek ve aynı zamanda estetik görünümü ve güzel kokusu ile dikkat çekecektir (Gökçe & Hasanoğlu, 2015). Bir başka çalışmada, kılcal kökleri 40 metreye kadar uzanan *Melilotus officinalis* bitkisi toprağın alt katmanındaki çöp tabakasını ayrıştırmak ve alandaki fazla suyu buharlaştırmak için kullanılmıştır (Erdoğan & Uzun, 2007).

### 3.2. Kül yönetimi

Türkiye'de yapılan bazı çalışmalarda, evsel atıklarla karıştırılan küllerin (ısınma atığı) ayrı toplanması ve ayrı bir şekilde katı atık depolama alanına getirilmesi hâlinde, geri kazanımı mümkün olan diğer atıklardan daha kolay ayrıştırıldığı bildirilmiştir (Akıncı ve ark., 2010; Öztürk & Özgüven, 2022). Kış aylarında bölgede kömürlerin yakılması sonucu oluşan küller evsel atıklarla birlikte depolama sahasına taşınmaktadır. Külün uygunsuz yönetimi insan ve çevre sağlığı açısından tehdit oluşturmaktadır. Küldeki ağır metal ve dioksin konsantrasyonları yeterince yüksekse, yutulması halinde insan sağlığını ve ekolojik dengeyi etkileyebilir. Odun külü, potasyum, magnezyum ve fosfor gibi bir takım besin maddelerini içeren, yakıtın yanmamış artıklarını da içerir ve çevre açısından sorunlu diğer maddelerin içeriği yeterince yüksek değilse, gübre olarak kullanılabilir.

Yanan temiz odun, kömür kaynaklı külden daha temiz bir kül çıkarmasına karşın, odun külünün insan sağlığı ve çevre açısından endişe kaynağı olabileceği Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından resmi olarak kanıtlanmıştır. Kömür külündeki toksik maddeler erozyon, su akışı ve hava yoluyla ince parçacıklar veya toz halinde çevreye yayılabilir. EPA, kömür külünün içme suyu, göller, akarsular ve nehirleri kirleterek çevreye olumsuz etki yaptığı 70 durum vakası belirleyerek raporlamıştır (EPA, 2009). Kül depolama alanları belirlenirken yeraltı suyuna zarar vermeden sulak alanlara uzak bertaraf edilmesi gerekmektedir. Bu alanlar, kullanılmayan maden sahaları ve kum çakıl ocakları kül depolama alanı olarak değerlendirilebilir.

Kül atıkları doğaya kazandırılmak amacıyla parke ve kilitli taşı yapımında ve yol altyapı malzemesi olarak da kullanılabilir. Kilitli parke taşı yapımı için agrega, çimento, uçucu kül ve su belirli oranlarda kullanılarak yapılabilir. Ayrıca kül atıklarının zemin stabilizasyonunda ve yol dolgularında kullanılması ülke ekonomisine katkıda bulunabilir.

Hakkari Merkez, Yüksekova ve Şemdinli ilçelerinden kül numuneleri alınarak Ankara'da bulunan İzanlab Laboratuvar A.Ş. gönderilmiş ve analiz sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir. Hakkari, Yüksekova ve Şemdinli'ye ait kül analizleri sonuçlarına göre farklı elementlerin ve bileşiklerin miktarlarını ve standartlara uyup uymadığını kontrol etmek için kömür külü standart değerleri ile karşılaştırılması gereklidir.

Çizelge 3. Hakkari, Yüksekova ve Şemdinli'ye ait kül analizi

| Parametre | Birim | Hakkari | Yüksekova | Şemdinli | Standart Değer (WHO, 2011) |
|---|---|---|---|---|---|
| pH | - | 11.57 | 11.32 | 11.80 | 7-12 |
| Klor(Cl) | ppm | 285.2368 | 244.5492 | 318.6866 | 10-100 |
| Flor (F) | ppm | 237.6540 | 141.9046 | 141.6423 | 5-50 |
| Kurşun(Pb) | ppm | 0.0328 | 0.0075 | 0.0441 | 0.1-0.5 |
| Bakır(Cu) | ppm | 1.8033 | 1.6830 | 2.0092 | 0.5-5 |
| Arsenik(As) | ppm | 0.3847 | 0.1088 | 0.4940 | 0.01-0.1 |
| Kadmiyum(Cd) | ppm | 0.3726 | 0.1463 | 0.2549 | 0.01-0.1 |
| Selenyum(Se) | ppm | 0.2428 | 0.1317 | 0.1814 | 0.01-0.2 |
| Civa(Hg) | ppm | 0.0011 | 0.0010 | 0.0009 | 0.001-0.01 |

**pH**

Çevresel açıdan külün pH değerinin, genellikle 7-12 arasında olması önerilmektedir. Çalışmada elde ettiğimiz pH değeri 11.57, bazik bir ortamı göstermektedir. Bu değer, asit-baz dengesi açısından yüksek bir alkalinite içeriğini göstermektedir. pH seviyesi, külün içerdiği minerallerin asidik veya bazik özelliklerine bağlıdır. Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) ve kalsiyum oksit (CaO) gibi minerallerin bulunması pH'ı yükseltmektedir ve kömürün bazik özellikler taşıdığını göstermektedir (Li ve ark., 2007).

**Klor (Cl)**

Genellikle klor oranı 10-100 ppm arasında kabul edilir, burada yüksek konsantrasyonda (285.24 ppm) Cl değeri tespit edilmiştir. Yanma sırasında kullanılan yakıtın (örneğin kömür veya biyokütle) yüksek klor konsantrasyonu, atık yakımı kaynaklı olabilir. Bu değerler dioksin ve furan gibi zehirli bileşiklerin oluşumuna neden olabilir. Çevreye yayılması durumunda toprak ve su sistemlerinde tuzlaşmaya ve bitki gelişiminin engellenmesine neden olur (WHO, 2011). Aşırı klor seviyesi, bitkilerin büyümesini engelleyebilir ve toprak kirliliğine yol açabilir. Bu seviyedeki klor genellikle zararlı etkiler yaratabilir, su ekosistemlerine zarar verebilir. Klor, kömürün içinde bulunan tuzlar ve özellikle deniz kökenli kömürlerde bolca bulunan NaCl (sodyum klorür) gibi bileşiklerden ileri gelmektedir (Taylor & Lichte, 1980). Ayrıca, kömürün yeraltı suyu ile etkileşimi ve bazı organik bileşikler de klor birikimine yol açabilir. Klor, kömür külüne kömürün organik bileşiklerinden ya da kömürün içeriğinde bulunan bazı kimyasal kirleticilerden gelir. Klor bileşenleri genellikle kömürün yakılması sırasında ortaya çıkar ve atmosferdeki su buharıyla birleşerek külde çözünür. Külün içeriğindeki klorun giderilmesi için külün yıkanması ve/veya bağlayıcılarla stabil hale getirilmesi önerilir. Kullanılan kömür/katı atığın kimyasal özellikleri önceden analiz edilmelidir ve ön işleme ile yüksek klor içeren fraksiyonlar ayrıştırılmalıdır. Ayrıca külün nihai bertarafında su ile yıkama (leaching) gibi çözümlerle klor içeriği azaltılabilir (Kabakcı & Çelikçi, 2019).

**Flor (F)**

Flor seviyesi 237.6540 ppm, çok yüksek bir değeri göstermektedir. Florun konsantrasyonu genellikle 5-50 ppm civarlarında tutulmalıdır. Bu değerin aşılması, toksik etkiler yaratabilir ve dişlerde florozis gibi sağlık sorunlarına yol açabilir (Demir Yetiş ve ark., 2024). Flor, çevresel sistemlere zarar verebilir özellikle toprakta fitotoksisiteye neden olabilir. Flor, linyit kömürün içinde bulunan florit ($CaF_2$) gibi minerallerden veya kömürün organik flor bileşiklerinden kaynaklanabilir (Ando ve ark., 2001). Ayrıca, kömürün yeraltı mineralleri ve su ile etkileşimi, flor birikimine neden olabilir. Bölge jeolojisine bağlı olarak ham madde kaynaklı flor, kömürün mineral yapısında yer alabilir veya yakıldığında ortaya çıkan flor formunda külde bulunabilir. Flor giderimi için yıkama işlemi veya stabilizasyon teknikleri (örneğin $Ca(OH)_2$ ile nötralizasyon) kullanılabilir (Jeong ve ark., 2019). Flor içeriği yüksek olan bu tür külün tarımda veya açık alanda kullanımından kaçınılmalıdır.

**Kurşun (Pb)**

Kurşun seviyesi 0.0328 ppm oldukça düşük bir değerdir. Kurşun için önerilen sınır 0.1-0.5 ppm aralığındaki seviyelerdir. Bu değer, kabul edilebilir bir düzeyde olup, çevresel ve sağlık açısından tehlike oluşturmaz. Kurşun, kömürün içinde bulunan kurşun mineralleri (örneğin galen (PbS)) ve kömürün yeraltı mineralleri ile etkileşimlerinden kaynaklanır. Ayrıca, çevresel kirlenme sonucu

kömürün kurşun içeriği artabilir (Cui ve ark., 2019). Kurşun, endüstriyel kirletici olarak kömür içinde bulunan bazı metal mineralleri ve bileşenlerden gelmektedir. Ayrıca kömürün yanma sürecinde atmosfere salınan kurşun oksitleri, külde birikebilir.

**Bakır (Cu)**

Bakır seviyesi 1.8033 ppm olduğu için genellikle 0.5-5 ppm civarında kabul edilen seviyelere göre oldukça düşük bir değer olarak kabul edilebilir. Bu düzeyde bakır, bitkiler için besin maddesi olabilir. Ancak, çok yüksek bakır konsantrasyonları toksik olabilir, fakat bu değer bu riskten uzak bir seviyededir. Bakır, kömürün içinde bulunan bakır mineralleri (örneğin kalkopirit ($CuFeS_2$) ve diğer metal minerallerinden gelir (Covre ve ark., 2022). Kömürün yeraltı suyu ile etkileşimi bakır içeriğini artırabilir. Bakır, kömürün mineral yapısında bulunan bir başka metaldir.

**Arsenik (As)**

Arsenik seviyesi 0.3847 ppm, oldukça yüksek bir değeri göstermektedir. Arsenik için önerilen limit 0.01-0.1 ppm civarındadır. Arsenik, kömürün içinde bulunan arsenopyrit (FeAsS) gibi minerallerden gelir (Yenial, 2012). Ayrıca, kömürün organik arsenik bileşenleri de arsenik içeriğini artırabilir. Arsenik, kömürün doğal olarak içerdiği bir elementtir. Kömürün yakılması sırasında arsenik bileşenleri buharlaşır ve külde birikir. Yüksek arsenik içeriği, toprak ve yer altı suyuna karışarak ciddi sağlık sorunlarına (kanser) neden olabilir. Bitkiler tarafından alınarak gıda zincirine girebilir (WHO, 2011). Arsenik açısından yüksek kül, tehlikeli atık sınıfında değerlendirilmelidir. Külün içeriğindeki arsenik giderimi için demir hidroksit katkısı ile solidifikasyon/stabilizasyon (S/S) yöntemi önerilebilir (Bayar & Talinli, 2010). Jeotekstil/geotüp sistemlerinde arsenik mobilitesini önleyici bağlayıcılar (ör. demir oksitler) kullanılabilir. Kimyasal bağlayıcılar (flokülantlar) seçilirken, metal immobilizasyonuna katkı sağlayan türler tercih edilmelidir. Geotüp uygulamaları yapılırken standart dışı ağır metal içeriğine sahip külün doğrudan çevreye maruz kalması önlenmelidir.

**Kadmiyum (Cd)**

Kadmiyum seviyesi 0.3726 ppm, yüksek bir değeri göstermektedir. Kadmiyum için önerilen limit 0.01-0.1 ppm civarındadır. Kadmiyum çok toksik bir metal olup, böbrekler ve kemikler üzerinde zararlı etkilere yol açabilir. Yüksek Cd değeri, toksik etkilere ve yeraltı suyunun kirlenmesine yol açabilir. Kadmiyum içeren materyallerin çevreye salınımı, sağlık üzerinde ciddi tehditler oluşturabilir. Kadmiyum, böbrek toksisitesi ve kemik bozukluklarına neden olabilir (WHO, 2011). Kadmiyum, kömürün içinde bulunan sfalerit (ZnS) ve diğer minerallerden gelir (Çelebi, 2023). Ayrıca, kömürün yeraltı suyu ve mineralleriyle etkileşimi kadmiyum içeriğini artırabilir. Kadmiyum, genellikle kömürün içindeki doğal metalik minerallerden gelir. Kömürün yanma işlemi sırasında kadmiyum buharlaşarak külde çökelir. Külün potansiyel yeniden kullanımı (örneğin yapı malzemesi olarak) planlanıyorsa, ön işlem şarttır. Bu kül, tarım alanlarında kullanılmamalı, özel depolama alanlarında izole edilmelidir. Geotüp içinde tutulacaksa, geçirimsiz örtülerle sızıntı riski minimize edilmelidir. Kadmiyum gideriminde geçirimsiz alanlarda depolama veya S/S işlemi uygulanmalıdır. S/S yöntemiyle çözünür iyonların ve ağır metallerin sızma potansiyelinin azaltılabileceği gösterilmiştir (Kocaer & Başkaya, 2003).

**Selenyum (Se)**

Selenyum seviyesi 0.2428 ppm, insan sağlığı açısından genellikle kabul edilebilir bir seviyededir ve yalnızca Hakkari külündeki Selenyum değeri sınırı aşmaktadır. Selenyum için önerilen limit 0.01-0.2 ppm civarındadır. Selenyum, vücutta antioksidan özelliklere sahip bir elementtir, ancak aşırı miktarda toksik olabilir. Selenyum, kömürün içinde bulunan selenit ($Na_2SeO_4$) gibi minerallerden ve organik selenyum bileşiklerinden gelebilir (Akbıyık, 2021). Bu seviyedeki selenyum, kömürün jeolojik yapısına ve mineral içeriğine bağlı olarak doğal olarak düşük seviyelerde bulunabilir. Selenyum, kömürün içinde az miktarda bulunan bir elementtir ve organik selenyum bileşenleri kömürün içinde doğal olarak yer alır. Yakma işlemi sırasında selenyum buharlaşır ve külde birikir. Külün depolanmadan önce yıkanması veya S/S uygulanması önerilebilir. Bu yöntem ile çözünebilir iyonlar bağlayıcı malzemelerle (çimento, kireç, bentonit v.b.) immobilize edilebilir (Yiğit ve ark., 2020).

**Civa (Hg)**

Civa seviyesi 0.0011 ppm çok düşük bir değeri işaret eder ve genellikle kabul edilebilir seviyelerdedir. Civa için önerilen limit 0.001-0.01 ppm civarındadır (WHO, 2011). Civa, çok toksik bir element olup, su ve gıda kaynaklarında çok düşük seviyelerde bulunmalıdır. Bu seviyede, sağlık açısından risk oluşturmaz. Civa, kömürün içinde doğal olarak bulunan bir elementtir ve cinabar (HgS) gibi minerallerde bulunabilir. Ayrıca, kömürün atmosferik civa ile etkileşimi de civa birikimine yol açabilir (Sullivan ve ark., 2006). Civa, kömürün içinde doğal olarak bulunan bir elementtir. Kömürün yakılması sırasında, özellikle civa buharlaşır ve külde iz miktarlarda bulunur.

## 4. Tartışma ve Sonuç

### 4.1. Teknik ve finansal zorluklar

Hakkari ve Yüksekova, dağlık ve ulaşımı zor olan bir coğrafyada yer aldığı için teknik altyapı çalışmalarında ciddi zorluklarla karşılaşılmıştır. Özellikle drenaj sistemlerinin inşası ve gaz toplama ünitelerinin kurulumu sırasında zemin stabilitesi ile ilgili sorunlar yaşanmıştır. Rehabilitasyon projeleri yüksek maliyetlidir ve Hakkari gibi bütçesi sınırlı olan bölgelerde bu projelerin finansmanı büyük bir yük oluşturmaktadır. Bu alandaki rehabilitasyon çalışmaları Avrupa Birliği fonlarıyla yapılmıştır.

### 4.2. Toplum katılımı ve bilgilendirme

Halkın projelere katılımı ve bilinçlendirilmesi, projenin başarısında kilit rol oynamıştır. Ancak, başlangıçta halkın bu çalışmalara karşı duyarsız olduğu ve çevre bilincinin yeterince gelişmediği görülmüştür. Belediyelerin düzenlediği bilgilendirme kampanyaları ve eğitimlerle bu sorun kısmen aşılmıştır.

### 4.3. Sürdürülebilirlik ve izleme

Rehabilitasyon sonrası alanlarda sürekli izleme ve bakım çalışmaları gerekmektedir. Ancak bu bölgelerdeki (belediyelerde çalışan) teknik ekipman ve insan kaynağı eksikliği, izleme süreçlerinin aksamasına neden olabilmektedir. Çalışmanın sonuçlarına göre, rehabilite edilen katı atık vahşi depolama alanlarının park, yeşil alan, rekreasyon alanları veya yenilenebilir enerji tesislerine dönüştürülmesi mümkündür. Literatürde benzer çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin Mersin Çavuşlu çöp depolama sahasının rehabilitasyonu sonrası üzerinde kurulan spor ve rekreasyon tesisleri sayesinde sahayı halkın sosyal amaçlı kullanımına hizmet eden bir alan haline dönüştürmüşlerdir (Ertürk & Görgün, 2011). Bu durum, sadece çevresel iyileşme sağlamakla kalmayıp, topluma sosyal ve ekonomik katkılar da sunmaktadır. Tunus'ta El Yahoudia çöp sahasının rehabilitasyonu ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada alanın yeşil bir parka dönüştürülmesi ve süs bitkileri fidanlığı uygulanması önerilmiştir (Zairi ve ark., 2004).

### 4.4. Bölgesel ve ulusal düzeyde etkiler

Hakkari ve Yüksekova'da yapılan rehabilitasyon projeleri, diğer bölgeler için örnek teşkil edebilecek niteliktedir. Ancak bu projelerin başarısının artırılması için ulusal ölçekte daha fazla destek sağlanmalıdır. Rehabilitasyon çalışmalarının iklim değişikliğiyle mücadele kapsamında değerlendirildiği ve Türkiye'nin ulusal karbon emisyon hedeflerine katkı sağladığı belirtilmiştir.

Bu çalışmada, Hakkari ve Yüksekova'daki katı atık vahşi depolama alanlarının çevreye olan olumsuz etkilerini en aza indirmek ve bu alanları yeniden değerlendirmek amacıyla yapılan rehabilitasyon çalışmalarının sonuçları ve önerileri detaylı bir şekilde ele alınmıştır. Yapılan incelemeler, kontrolsüz katı atık vahşi depolama alanlarının sadece çevre kirliliğine yol açmadığını, aynı zamanda halk sağlığını ciddi biçimde tehdit ettiğini ortaya koymuştur. Bu nedenle, vahşi depolama alanlarının rehabilite edilmesi ve sürdürülebilir bir şekilde yönetilmesi büyük bir önem taşımaktadır. Rehabilite edilen alanların yeniden değerlendirilmesi ve çevreye kazandırılmaları toplum için yeni fırsatlara olanak tanımıştır.

Rehabilite edilen alanlar uzun vadeli sürdürülebilirlik için sürekli izlenmeli ve yönetilmelidir. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar doğru bakım ve denetim olmazsa bu alanların zamanla yeniden sorun oluşturabileceğini göstermektedir. Bu nedenle, sürdürülebilir bir atık yönetimi politikası, gelecekte oluşabilecek çevresel risklerin önlenmesi açısından kritik öneme sahiptir.

Hakkari ve Yüksekova katı atık vahşi depolama alanlarının rehabilitasyonu, çevresel ve sosyal açılardan olumlu sonuçlar doğurmuştur. Ancak, bu tür çalışmaların sürdürülebilirliği için:

- Daha fazla mali kaynak ayrılmalı,
- Teknik altyapı güçlendirilmeli,
- Halk katılımı ve çevre bilinci artırılmalıdır.

Türkiye'de vahşi depolama alanlarının doğaya geri kazandırılması konusunda sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Hakkâri ilinde vahşi depolama alanlarının rehabilitasyonu ve peyzaj restorasyonu konusunda hiçbir çalışma yapılmamış veya önerilmemiştir. Bu çalışma bu açıdan önemlidir. Sonuç olarak, Hakkari ve Yüksekova'daki katı atık vahşi depolama alanlarının rehabilite edilmesi, bölgedeki çevresel ve toplumsal sorunları hafifletmiş ve bu alanların yeniden değerlendirilmesi için fırsatlar sunmuştur. Sürdürülebilir atık yönetimi ve çevre koruma politikalarının hayata geçirilmesi hem doğal kaynakların korunmasına hem de toplumun yaşam kalitesinin artmasına katkı sağlayacaktır.

## Teşekkür

Araştırma sürecinde desteklerini esirgemeyen Proje Müşavirimiz Enviroplan Proje Uzmanı İbrahim Cumhur KALE'ye ve Yüklenicimiz Gündoğu Proje Müdürü Yalçın YAŞAR'a teşekkür ederim.

## Kaynakça

Akbıyık, A. O. (2021). *Karaiğdemir baraj gölü (Tekirdağ) çevresindeki kömürlü birimlerin ana-eser element zenginleşmeleri ve bunların çevre sağlığı açısından etkileri.* (Yüksek Lisans), Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya, Türkiye.

Akıncı, G., Onargan, T., Danışman, M. A., Küçük, K., Güven, D., Gök, G., & Bilgin, M. (2010). Uşak Belediyesi katı atık yönetimi fizibilite raporuna esas sondajlı atık sahası karakterizasyonu belirlenmesi ve gaz varlığının araştırılmasına yönelik Ar-Ge projesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir*.

Allaire, S. E., Lafond, J. A., Cabral, A. R., & Lange, S. F. (2008). Measurement of gas diffusion through soils: comparison of laboratory methods. *Journal of Environmental Monitoring*, *10*(11), 1326-1336. https://doi.org/10.1039/B809461F

Ando, M., Tadano, M., Yamamoto, S., Tamura, K., Asanuma, S., Watanabe, T., & Cao, S. (2001). The health effects of fluoride contamination caused by coal combustion. *Total Environmental Science Journal,* 271(1-3), 107-116. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00836-6

Anonim. (2024). *Hakkari.* Erişim tarihi: 04.10.2024. https://tr.wikipedia.org/wiki/Hakkari

Bayar, S., & Talinli, İ. (2010). Zararlı atıkların solidifikasyon/stabilizasyon teknolojisi ile yönetimi. *İtüdergisi/d*, *5*(1), 281-289.

Bolan, N. S., Thangarajan, R., Seshadri, B., Jena, U., Das, K. C., Wang, H., & Naidu, R. (2013). Landfills as a biorefinery to produce biomass and capture biogas. *Bioresource Technology*, *135*, 578-587. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.135

Citaristi, I. (2022). United Nations Environment Programme-UNEP. In *The Europa Directory of International Organizations 2022* (pp. 193-199). Europa Publications.

Covre, W. P., Ramos, S. J., da Silveira Pereira, W. V., de Souza, E. S., Martins, G. C., Teixeira, O. M. M., ... & Fernandes, A. R. (2022). Impact of copper mining wastes in the Amazon: Properties and risks to environment and human health. *Journal of Hazardous Materials*, *421*, 126688. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126688

Cui, W., Meng, Q., Feng, Q., Zhou, L., Cui, Y., & Li, W. (2019). Occurrence and release of cadmium, chromium, and lead from stone coal combustion. *International Journal of Coal Science & Technology*, *6*(4), 586-594. https://doi.org/10.1007/s40789-019-00281-4

Çelebi, E. E. (2023). Balya Pb/Zn flotasyon atığının BCR sıralı ekstraksiyon tekniği ile metal türleşmesinin belirlenmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, *12*(4), 1409-1416. https://doi.org/10.28948/ngumuh.1314247

Demir Yetiş, A., İlhan, N., & Kara, H. (2024). Integrating deep learning and regression models for accurate prediction of groundwater fluoride contamination in old city in Bitlis province, Eastern Anatolia Region, Türkiye. *Environmental Science and Pollution Research*, *31*(34), 47201-47219. https://doi.org/10.1007/s11356-024-34194-w

Dönmez, Y., & Aydınözü, D. (2012). Bitki özellikleri açısından Türkiye. *Coğrafya Dergisi, 1*(24), 1-17.

Erdoğan, R., & Uzun, G. (2007). Katı atık depolama alanlarının bitkisel ıslahına bir örnek: Adana-Sofulu çöp depolama alanı. *Akdeniz University Journal of the Faculty of Agriculture*, *20*(1), 71-82.

Ertürk, M. C., & Görgün, E. (2011). An actual example for rehabilitation of open dump areas in Turkey: Rehabilitation of Mersin Çavuşlu open dump area. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, *3*, 200-208.

Gökçe, G. F., Aydemir, P. K., Hasanoğlu, P., & Özbay, M. (2015). Katı atık düzenli depolama sahalarının ve vahşi depolama alanlarının ıslahı ve bitkilendirilmesi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 3(1), 258-271.

Gökçe, G., & Hasanoğlu, P. (2015). Katı atık düzenli depolama sahalarının ve vahşi depolama alanlarının ıslahı ve bitkilendirilmesi. *Duzce University Journal of Science and Technology, 3*(1), 258-271.

Jeong, S., Kim, D., & Yoon, H. O. (2019). Stabilization of fluorine in soil using calcium hydroxide and its potential human health risk. *Environmental Engineering Research*, *24*(4), 654-661. https://doi.org/10.4491/eer.2018.347

Kabakcı, S. B., & Çelikçi, G. G. (2019). Atıktan türetilmiş yakıtın demineralizasyonu. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, *8*(2), 604-616. https://doi.org/10.17798/bitlisfen.485179

Kadılar, G., & Dursun, Ş. (2025). Ünye ilçesi vahşi depolama alanının ıslahı ve düzenli depolama alanının araştırılması. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi, 7*(2), 103-116.

Kocaer, F. O., & Başkaya, S. H. (2003). Metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde uygulanan teknolojiler. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi,8*(1).

Li, X., Bertos, M. F., Hills, C. D., Carey, P. J., & Simon, S. (2007). Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes. *Waste Management*, *27*(9), 1200-1206. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.011

Mejjad, N., Fekri, A., El Hammoumi, O., El Aouidi, S., El Kharraz, J., Kaya, S., & Moumen, A. (2021). Application of DPSIR framework to analyze the groundwater pollution threats of municipal solid waste: case study Médiouna Landfill, Morocco. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 314, p. 06004). EDP Sciences. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202131406004

Nas, S. S., & Bayram, A. (2008). Municipal solid waste characteristics and management in Gümüşhane, Turkey. *Waste Management*, *28*(12), 2435-2442. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.09.039

Öztürk, D., & Özgüven, A. (2022). Katı atık depo alanlarında bulunan atıklardan biyogaz enerjisi üretme potansiyelinin değerlendirilmesi; Van ili örneği. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *26*(1), 160-170. https://doi.org/10.19113/sdufenbed.1007624

Palabıyık, H., & Altunbaş D. (2004). Kentsel katı atıklar ve yönetimi. C. Marin, & U. Yıldırım (Eds.), *Çevre sorunlarına çağdaş yaklaşımlar: ekolojik, ekonomik, politik ve yönetsel perspektifler* (pp. 103- 124). Beta Yayınları.

Sullivan, T. M., Adams, J., & Blake, R. (2006). Urban impacts of mercury emissions from coal-fired power plants. *Journal of Urban Technology*, *13*(2), 53-70. https://doi.org/10.1080/10630730600872047

Şen, L., & Dursun, S. (2021). Konya Aslim Wild Storage Field Rehabilitation and gains. *Advanced Engineering Days (AED)*, *1*, 78-80.

Tarakci-Eren, E., Duzenli, T., & Akyol, D. (2018). A study on plantation of Trabzon-Sürmene Kutlular solid waste landfill site. *Fresenius Environmental Bulletin, 27*, 9463-9472.

Taylor, H. E., & Lichte, F. E. (1980). Chemical composition of Mount St. Helens volcanic ash. *Geophysical Research Letters*, *7*(11), 949-952. https://doi.org/10.1029/GL007i011p00949

TÜİK. (2024). *Hakkâri il-ilçe nüfus verileri.* Erişim tarihi: 07.12.2024. https://data.tuik.gov.tr

U.S. EPA. (2009). Characterization of Coal Combustion Residues from Electric Utilities Leaching and Characterization Data (EPA-600/R-09/151).

U.S. EPA. (2020). *Greenhouse Gas Customized Search*. Erişim tarihi: 11.05.2021. https://www.epa.gov/enviro/greenhouse-gas-customized-search

World Health Organization. (2011). *Lead in drinking water*. World Health Organization. Erişim tarihi: 15.12.2024. https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/lead.pdf

World Health Organization. (2019). *Health risks of uncontrolled waste sites*. World Health Organization. Erişim tarihi: 18 Aralık 2024. https://www.who.int/publications

Yenial, U. (2012). *Sulardan arseniğin giderilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

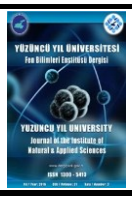
Yiğit, B., Salihoğlu, G., Mardani-Aghabaglou, A., Salihoğlu, N. K., & Özen, S. (2020). Atıksu arıtma çamurlarının yakılmasıyla oluşan küllerin yapı malzemesi olarak geri kazanımı. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *35*(3), 1647-1664. https://doi.org/10.17341/gazimmfd.544678

Zairi, M., Ferchichi, M., Ismael, A., Jenayeh, M., & Hammami, H. (2004). Rehabilitation of El Yahoudia dumping site, Tunisia. *Waste Management, 24*(10), 1023-1034. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.07.002

Zhang, C., Xu, T., Feng, H., & Chen, S. (2019). Greenhouse gas emissions from landfills: A review and bibliometric analysis. *Sustainability*, *11*(8), 2282. https://doi.org/10.3390/su11082282

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi

# Şamran Karst Kaynağında Toplam Sertlik Parametresi Gideriminin Kolon Sistemi ile İncelenmesi (Gürpınar, Van) †

**Muhammed Fatih DOĞRAR*[1], Erkan DİŞLİ[2]**

[1]İskele Mahallesi, Şemsibey Caddesi, Van Merkez İleri Biyolojik AAT, VASKİ, 65040, Van, Türkiye
[2]Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: fatihdograr@hotmail.com

**Öz:** Bu çalışmada, Şamran Karst Kaynağı'ndan (Gürpınar, Van) temin edilen suyun toplam sertliğini (TH) gidermek amacıyla laboratuvar ortamında kolon adsorpsiyon yöntemi uygulanmıştır. Sawyer ve McCarthy'nin toplam sertlik sınıflandırmasına göre, Şamran Kaynağı 374.12 mg $CaCO_3$/L ile 614.40 mg $CaCO_3$/L arasında ölçülen TH değerleriyle "çok sert sular" sınıfında yer almaktadır. Kolon deneylerinde adsorban malzeme olarak kuvars kumu kullanılmıştır. Elde edilen kolon adsorpsiyon verileri, üç farklı matematiksel model (Adams-Bohart, Yoon-Nelson ve Thomas) kullanılarak değerlendirilmiş; sonuçlar, adsorpsiyon sürecinin 0.97 korelasyon katsayısı ($R^2$) ile en iyi Adams-Bohart modeline uyduğunu göstermiştir. Kullanılan adsorbanın adsorpsiyon öncesi ve sonrası yapısal özellikleri FTIR ve SEM analizleriyle incelenmiş; bu sayede adsorbanın karakteristik yüzey özellikleri ortaya konulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda, kolon adsorpsiyon yöntemiyle en yüksek TH giderimi, 1-2 mm tane boyutuna sahip kuvars kumu kullanılarak hazırlanan kolonla sağlanmış ve bu yöntemde %18.68 oranında giderim verimi elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kolon deneyi, Kuvars kumu, Şamran Karst Kaynağı, Toplam sertlik, Van

# Investigation of Total Hardness Parameter Removal in Şamran Karst Spring Water with Fixed Bed Adsorption Column System (Gürpınar, Van)

**Abstract:** In this study, a column adsorption method was applied under laboratory conditions to remove the total hardness (TH) of water obtained from the Şamran Karst Spring (Gürpınar, Van). According to the total hardness classification of Sawyer and McCarthy, the Şamran Spring is classified as "very hard water" with TH values measured between 374.12 mg $CaCO_3$/L and 614.40 mg $CaCO_3$/L. Quartz sand was used as the adsorbent material in the column experiments. The experimental data obtained from the column adsorption studies were evaluated using three different mathematical models (Adams-Bohart, Yoon-Nelson, and Thomas), and the results indicated that the adsorption process best fit the Adams-Bohart model with a correlation coefficient ($R^2$) of 0.97. The structural characteristics of the adsorbent before and after adsorption were examined using FTIR and SEM analyses, thereby revealing the typical surface properties of the adsorbent. Among the experiments conducted, the highest TH removal was achieved using a column packed with quartz sand of 1-2 mm particle size, resulting in a removal efficiency of 18.68%.

**Keywords:** Column method, Quartz sand, Şamran Karst Spring, Total hardness, Van

## 1. Giriş

Dünya genelinde insan sağlığı, sosyo-ekonomik gelişmeler ve ekosistemlerin sürekliliği, büyük ölçüde tatlı su kaynaklarının varlığına ve bu kaynakların kalite ve miktar açısından sürdürülebilir bir şekilde yönetilmesine bağlıdır (Eshtawi ve ark., 2016; Dişli, 2017). Tatlı su kaynaklarının sürekliliği ve etkin bir şekilde yönetimi, yalnızca insan topluluklarının temel ihtiyaçlarını karşılamakla kalmayıp, aynı

† Bu çalışma sayın Muhammed Fatih Toğrar'ın Yüksek Lisans tezinin bir parçasıdır.

Gönderilme Tarihi: 14.02.2025
Kabul Tarihi: 29.06.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Doğrar, M. F., & Dişli, E. (2025). Şamran Karst Kaynağında toplam sertlik parametresi gideriminin kolon sistemi ile incelenmesi (Gürpınar, Van). *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 663-682. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1640043

zamanda tarım, sanayi ve diğer ekonomik faaliyetlerin devamlılığı için de kritik bir öneme sahiptir (Liu ve ark., 2019; Yang ve ark., 2021; Dişli & Şapcı, 2024). Tatlı su kaynakları genellikle yüzey suları ve yeraltı sularından elde edilmektedir. Yüzey suları; nehirler, göller, göletler ve baraj gölleri gibi yüzeyde bulunan su kütlelerinden oluşurken, yeraltı suları ise akiferler ve yer altındaki su rezervlerinden elde edilen kaynaklardan oluşmaktadır (Dişli & Gülyüz, 2020).

Günümüz dünyasında özellikle kurak-yarı kurak bölgelerde sürekli artan sosyo-ekonomik gelişmeler, hızlı sanayileşmeye ve tarıma bağlı olarak desteklenen yaygın kentleşme, yerleşim ve toplulukların yeniden yerleşimi gibi parametreler su kaynaklarında arz ve talep dengesizliğine neden olmaktadır (Caraballo ve ark., 2016; Shang ve ark., 2016; Sun ve ark., 2021). Özellikle, antropojenik (insan kaynaklı) kirleticilerden kaynaklanan kirlilik, yüzey suyu kaynaklarının yanı sıra yeraltı suyu kaynaklarının kalitesini de doğrudan etkileyerek, içme ve kullanma suyu açısından çeşitli sorunlara neden olmaktadır. Özellikle tarımda kullanılan pestisit ve gübreler, sanayi atıkları ve kentsel atık sular gibi kirleticiler, yüzey sularına karışarak ekosistemde olumsuz değişikliklere yol açmaktadır. Bu kirlilik kaynakları, yeraltı sularına da sızabilir ve suyun mineral yapısını bozarak insanların yaşam koşullarının değişmesine yol açarak insan sağlığı tehdit edici seviyelere uluşabilmektedir (Dişli, 2018; Verma ve ark., 2021; Keskin ve ark., 2024). Bundan dolayı, kurak ve/veya yarı kurak bölgelerde, yeraltı suyu kaynaklarının optimum kullanımı için yeraltı suyu evrimi, kimyasal değişimler, akış yolu ve yeniden şarj süreçleri gibi hidrojeolojik mekanizmaların anlaşılmasına büyük ihtiyaç vardır (Pradhan ve ark., 2022; Öztürk & Dişli, 2022).

Su kalitesi açısından önemli sorunlardan biri, su ve kayaç etkileşimi sonucu meydana gelen mineral çözünmeleriyle yeraltı sularında doğal olarak florür ve iki değerlikli katyonların (özellikle kalsiyum ve magnezyum) birikmesidir. Yeraltı suyunun akiferi oluşturan kayaçlarla uzun süreli teması, bu minerallerin suya geçişine neden olarak hem suyun kimyasal bileşimini hem de sertlik derecesini önemli ölçüde artırmaktadır (Halpegama ve ark., 2021). Doğal sularda sertlik, başlıca çözünmüş minerallerin, özellikle de kalsiyum ($Ca^{2+}$) ve magnezyum ($Mg^{2+}$) gibi iki değerlikli metal iyonlarının varlığıyla oluşur (Boysan & Şengörür, 2009). Kalsiyum ve magnezyum, genellikle karbonatlar (kireçtaşı ve dolomit) ve florür mineralleri (fluorit, $CaF_2$) ile çözünerek suyun sertliğini artırır (Verma ve ark., 2018: Jodhani ve ark., 2025).Ayrıca, demir ($Fe^{3+}$) ve alüminyum ($Al^{3+}$) gibi üç değerlikli metal iyonlarının da suda bulunması, sertliği etkileyebilir, ancak bu iyonların su sertliğine katkısı kalsiyum ve magnezyuma göre daha azdır (Bindhu ve ark., 2021). TH, genellikle kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) cinsinden, miligram/litre (mg/L) birimiyle ifade edilmektedir (Dişli, 2017). İçme suyunda çok düşük veya çok yüksek kalsiyum ($Ca^{2+}$) ve magnezyum ($Mg^{2+}$) konsantrasyonları veya TH, korozyon, kireçlenme veya suyun tadı ile ilgili sorunlara yol açabilir (Kozisek, 2020). İnsanlar, içme suyunda aşırı kalsiyum ve magnezyum alımı nedeniyle osteoporoz, böbrek taşı, kolon kanseri, yüksek tansiyon gibi sağlık sorunları yaşayabilir (Akram & Rehman, 2018). Dünya Sağlık Örgütü (WHO, 2011) içme suyu standartlarına göre, içme suyunda kalsiyum değeri 75-200 mg/L ve magnezyum değeri 30-150 mg/L arasında olmalıdır (Dişli & Gülyüz, 2020).

Birçok araştırmacı, sudaki sertliği gidermek amacıyla termal yöntemler, membran filtrasyonu, kimyasal çöktürme, ters ozmoz membran filtrasyonu, adsorpsiyon, iyon değiştirme reçineleri, koagülasyon ve manyetik yöntemler gibi çeşitli yaklaşımlar kullanmıştır (Kannan & Mani, 2015; Liu ve ark., 2020; Payus ve ark., 2021). Son yıllarda ise, özellikle yüksek sertlik oranına sahip yeraltı sularının arıtımında etkili sonuçlar sunan indüklenmiş kristalleşme yumuşatma teknolojisi öne çıkan yenilikçi bir yöntem olarak dikkat çekmektedir. Bu teknoloji, sertlik iyonlarının kontrollü bir şekilde kristalleşmesini sağlayarak kalsiyum ve magnezyum gibi sertlik yaratan minerallerin çökelmesini hedeflemektedir (Li ve ark., 2023). Waangsir ve ark. (2006), kuvars kumunun filtrasyon sistemlerinde ön arıtım materyali olarak etkin şekilde kullanıldığını belirtmişlerdir. Kuvars kumunu filtreleme ortamı olarak kullanan filtrasyon süreciyle arıtılan suyun sertlik düzeyi, ham su sertliğini azaltmada daha etkili bulunmuş ve %35.26 oranında bir azalma verimliliği elde edilmiştir. Diğer bir çalışmada, Singh ve ark. (2015), kuvars kumunun suyun sertliğini giderme verimliliği üzerine yapılan araştırmalarında, doğrudan sertlik giderimi ($Ca^{2+}$ ve $Mg^{2+}$) oranının %5-%10 arasında değiştiğini raporlamıştır. Madhusudhan ve ark. (2023), Mandya'daki Keelara köyü sondaj suyunda sertlik giderimi için düşük maliyetli bir filtre sistemi geliştirmiş; kuvars kumu, aktif karbon, reçine boncukları ve biyo-seramik alkili toplar kullanılmış ve %85–90 sertlik giderim verimliliği elde edilmiştir. Mubarak ve ark. (2022), yeraltı suyundaki ağır metallerin ve sertlik iyonlarının $TiO_2$ destekli zeolit-4A üzerinde hem sürekli hem de kesikli modlarda adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışmanın sonuçlarına göre, Fe(III) ve Mn(II) geri

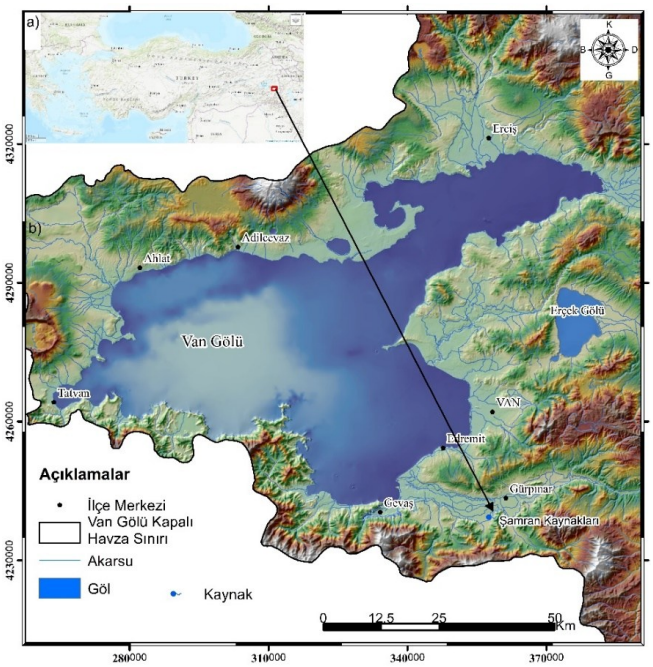
kazanımı için optimum pH aralığı 6-8 olarak belirlenmiştir. Kaewmee ve ark. (2021), atık kömür uçucu külünden potasyum ile aktive edilen bir jeopolimer küp adsorban kullanarak su sertliğini azaltmak amacıyla toplu adsorpsiyon sürecini uygulamışlardır. Çalışmada, $Ca^{2+}$ ve $Mg^{2+}$ iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 52.0 mg/g ve 17.3 mg/g olduğu tespit edilmiştir. Farrag ve ark. (2016), termojenik zeolit kullanarak yeraltı suyundaki sert tuzların uzaklaştırılmasını incelemiş ve TH değerinin %35 ile %100 arasında azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışma, termojenik zeolitin yeraltı suyu kalitesini iyileştirmek için etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Zuo ve ark. (2019), kalsinasyon yöntemini kullanarak aktif karbon fiberlerini modifiye edip kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) azaltmayı amaçlamışlardır. Çalışmada, aktif karbon fiberlerdeki bazı iyonların yüzey fonksiyonel gruplarının asitten baz özelliğine dönüştüğü gözlemlenmiştir. Zereffa ve Bekalo (2017), yumuşak ahşap ve kaolin kullanarak hazırladıkları seramik bir filtre ile sertlik iyonları, nitrit ve demirin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Sonuçlar, kalsiyum, magnezyum, demir ve nitrit giderim oranlarının sırasıyla %63.08, %54.3, %72.77 ve %70.56 olduğunu göstermiştir. Naghsh & Shams (2017), $Ca^{2+}$ ve $Mg^{2+}$ iyonlarının farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonunu incelemek amacıyla iki aşamalı bir yöntem kullanmışlardır. İlk aşamada, kaolinin sodyum hidroksit ile füzyonu gerçekleştirilmiş, ikinci aşamada ise hidratasyon ve de-alkalizasyon işlemleri uygulanmıştır. 45 °C sıcaklıkta yapılan çalışmada, 94 mg/g (110.8 mg/L'den 69.2 mg/L'ye) $Ca^{2+}$ ve 52 mg/g (40.1 mg/L'den 33.6 mg/L'ye) $Mg^{2+}$ iyonlarının giderildiği gözlemlenmiştir.

Van iline bağlı merkez ilçelerin içme ve kullanma suyu ihtiyacını karşılayan Şamran Karst Kaynağı, Gürpınar ilçesi sınırlarında yer almaktadır. Kaynak, Van ilinin güneydoğusunda geniş bir alanda yayılım gösteren ve kristalize kireçtaşlarından oluşan Paleozoyik-Mesozoyik yaşlı jeolojik birimden beslenmektedir (Aydın ve ark., 2009). Bu özellik, kayaç-su etkileşimi sürecinde kireçtaşının çözünmesiyle suya karışan kalsiyum ($Ca^{2+}$) ve magnezyum ($Mg^{2+}$) iyonlarının, kaynak suyunun TH değerini artırmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada, Şamran Karst Kaynağı suyu ile ilgili olarak TH parametresinin laboratuvar ortamında kolon adsorpsiyon yöntemi kullanılarak giderilme süreci incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Çalışma alanı

Şamran Karst kaynağı, Van Gölü Kapalı Havzası içerisinde, Van ilinin güneydoğusunda yer alan Gürpınar ilçesine bağlı Sakalar bölgesinde yer almaktadır (Şekil 1). Bu önemli su kaynağı, Van Su ve Kanalizasyon İdaresi (VASKİ) Genel Müdürlüğü tarafından şehrin içme suyu ihtiyacını karşılamak amacıyla kullanılmakta olup, Van ilindeki su temininde kritik bir rol oynamaktadır (Doğrar, 2022). Kaynak suyunun TH parametresini belirlemek ve sertlik sınıflandırmasını yapmak amacıyla kaynaktan su örnekleri alınmıştır. Ayrıca, arazide, yerinde su kaynağına ait bazı fiziko-kimyasal parametrelerin (pH, toplam çözünmüş madde miktarı (TDS) ve elektriksel iletkenlik (EC)) ölçümleri YSI Professional Plus Portatif Multi Parametre cihazı kullanılarak yerinde ölçülmüştür. Su örneklerindeki $Mg^{2+}$ ve $Ca^{2+}$ iyon konsantrasyon analizleri ise Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.




Şekil 1. Çalışma alanına ait yer bulduru (a,b) haritası.

## 2.2. Toplam sertlik

Su sertliğinin belirlenmesi, suyun evsel, tarımsal ve endüstriyel kullanım açısından uygunluğunu değerlendirme sürecinde kritik bir öneme sahiptir (Dişli, 2017). TH, sudaki $Ca^{2+}$ ve $Mg^{2+}$ iyonlarının toplam konsantrasyonuna bağlıdır ve genellikle mg/L $CaCO_3$ birimiyle ifade edilmektedir (Meng, 2024). Bu çalışmada su örneklerine ait TH değerleri, atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenen $Ca^{2+}$ ve $Mg^{2+}$ iyon konsantrasyonları kullanılarak, 1 numaralı denklem aracılığıyla hesaplanmıştır (Hem, 1985; Ragunath, 1987). Ayrıca, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ ve TH'ın giderim yüzdeleri ise 2 numaralı denklem yardımıyla belirlenmiştir (Hailu ve ark., 2019).

$$TH(CaCO_3) = (Ca^{2+} + Mg^{2+})\, meq/L * 50 \quad (1)$$

$$Giderim\ Verimi\ (\%) = \frac{(\text{Örneğin başlangıçtaki toplam sertliği} - \text{örneğin dengedeki toplam sertliği})}{\text{Örneğin başlangıçtaki toplam sertliği}} * 100 \quad (2)$$

Burada $Ca^{2+}$ ve $Mg^{2+}$, sırasıyla kalsiyum ve magnezyum iyonlarının konsantrasyonlarını temsil etmektedir. Hesaplanan TH değerine göre su, uluslararası sınıflandırma kriterlerine uygun olarak değerlendirilmiş ve sertlik kategorisine göre sınıflandırılmıştır (Çizelge 1).

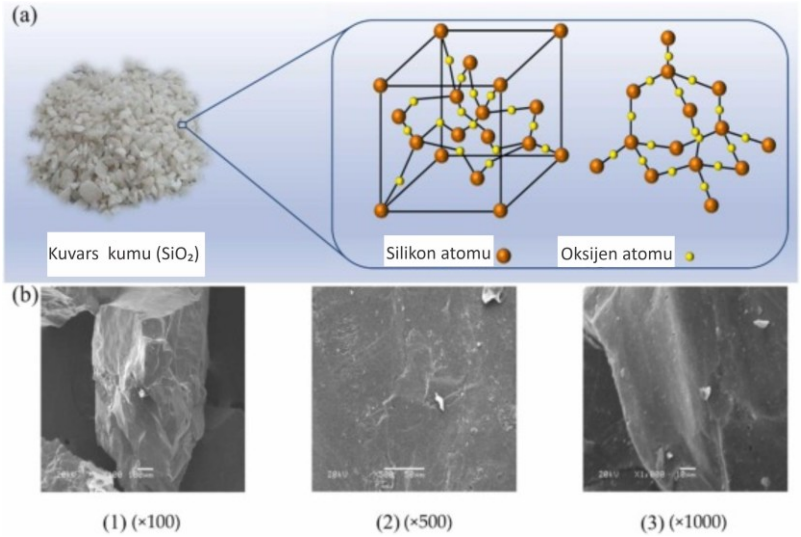
Çizelge 1. Suların sertlik derecesine göre sınıflandırılması (Sawyer & McCarthy, 1967)

| **TH miktarı (mg $CaCO_3$/L)** | **Su sertlik sınıfı** |
|---|---|
| 50-75 | Yumuşak |
| 75-150 | Orta Sert |
| 150-300 | Sert |
| >300 | Çok sert |

## 2.3. Adsorbanlar ve malzemeler

Bu çalışmada, içme suyundaki toplam sertliğin giderim süreci sabit yataklı kolon adsorpsiyon yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Kesikli laboratuvar adsorpsiyon çalışmaları, TH giderme için adsorbanların uygulanması konusunda yararlı veriler ve parametreler sağlasa da kesikli adsorpsiyon

sistemlerinden elde edilen veriler sürekli adsorpsiyon sistemlerine uygulanamaz; bu nedenle sürekli sorpsiyon çalışmalarına ihtiyaç duyulmaktadır (Bibiano-Cruz ve ark., 2016). Kolon çalışmaları, 5 cm iç çapa ve 20 cm uzunluğa sahip bir Plexiglass© kolon sistemleri kullanılarak yürütülmüştür. Adsorban olarak tercih edilen kuvars kumu toksik olmayan, sert, aşınmaya dayanıklı ve kararlı kimyasal özelliklere sahip silikat mineraller olarak tanımlanmakta olup çapı genellikle 2 ile 5 mm arasında değişen tanelerden oluşmaktadır (Madhusudhan ve ark., 2023). Kuvars kumu, sertliği, aşınmaya karşı dayanıklılığı ve kimyasal kararlılığı ile bilinen bir silikat mineralidir. Temel bileşeni silisyum dioksit ($SiO_2$) olup, genellikle süt beyazı ya da renksiz yarı saydam bir görünüme sahiptir (Şekil 2). Filtrasyon sistemlerinde yaygın olarak tercih edilen kuvars kumu; yüksek mekanik dayanımı, kimyasal stabilitesi, yüksek kir tutma kapasitesi, verimliliği ve uzun hizmet ömrü sayesinde tek veya çift katmanlı filtre havuzlarında, filtrelerde ve iyon değiştirici sistemlerde kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2023). Mineralojik açıdan kuvars kumu, birbirine bağlı Si-O tetrahedronlarından oluşan sürekli bir ağ yapısına sahiptir ve yüksek oranda silisyum dioksit ($SiO_2$) içerir. Kimyasal bileşim analizi sonuçlarına göre, kuvars kumunun yaklaşık %96.2'si $SiO_2$'den oluşmaktadır. Bunun yanında, küçük oranlarda %1.75 $Al_2O_3$, %0.78 $K_2O$, %0.46 $Fe_2O_3$, %0.15 $Na_2O$, %0.11 CaO, %0.06 $SO_3$, %0.03 $P_2O_5$, %0.02 BaO, %0.02 MgO ve %0.01 $Mn_3O_4$ içermektedir. Ayrıca %0.28 oranında kızdırma kaybı (Loss on Ignition, LOI) gözlemlenmiştir (Fountouli ve ark., 2019; Qaidi ve ark., 2022; Wang ve ark., 2023). Kuvars kumunun bileşimi, katı-sıvı arayüzeyinde iyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonunu güçlü bir şekilde etkileyerek kum yüzeyinde negatif bir yük oluşmasına yol açmaktadır (Amran ve ark., 2022). Kirleticilerin konsantrasyonu daha yüksek olan su kuvars kumundan geçmesi durumunda organik madde, askıda katı maddeler, mikroorganizmalar ve bazı toksik ağır metalleri tutulabilmekte ve bu da sudaki sertlik konsantrasyonunun azalmasına neden olmaktadır. Tane boyutu, düzensizlik ve sertlik, uygun filtrelemeden sorumlu olan başlıca özelliklerdir (Madhusudhan ve ark., 2023).




Şekil 2. Kuvars kumunun makroskobik ve mikroskobik yapıları: (a) kuvars kumunun dijital fotoğrafları ve mikro yapı diyagramı, (b) kuvars kumunun SEM (taramalı elektron mikroskobu, SEM görüntüsü) (Wang ve ark., 2023).

Kolon deneylerinde, TH giderim etkisi, doğal kaynak suyu ve doğal kaynak suyu + karbondioksit çözeltisi olmak üzere iki farklı koşulda incelenmiştir (Çizelge 2). 2 numaralı kolon deneyinde, 1 numaralı kolonda uygulanan deney koşulları aynen korunmuş; ancak bu koşullara ek olarak sisteme karbondioksit ($CO_2$) çözeltisi ilave edilmiştir. Bu iki farklı koşul arasındaki TH giderim performansı karşılaştırılarak, karbondioksit çözeltisinin su sertliği üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Çalışma kapsamında, toplam su sertliğinin giderilmesini değerlendirmek amacıyla iki kolon düzeneği hazırlanmış ve buna ek olarak bir kaskat tip havalandırma sistemi tasarlanmıştır. Bu sistem, sertlik azaltma sürecinde suyun kalitesini iyileştirmek ve adsorpsiyon verimliliğini artırmak amacıyla geliştirilmiştir. Kaskat tip havalandırma, suyun çeşitli basamaklardan düşerek havalandırılmasını sağlayan bir yapıya sahip olup, suyun oksijenle temasını artırarak gaz değişimini optimize etmektedir. Bu tasarım, sertlik giderimi sürecine önemli katkılar sağlamakta ve adsorpsiyon verimliliğini

artırmaktadır (Şekil 3). Bu çalışmada, ham suyun homojen bir şekilde kaskat sistemine yönlendirilerek havalandırılması ve ardından kolonda bulunan adsorpsiyon filtre malzemesinden geçirilmesi hedeflenmiştir. Böylece, suyun kalitesindeki iyileşme ve sertlik giderimi verimliliği artırılmaya çalışılmaktadır. Süreç boyunca belirli aralıklarla alınan su örnekleri, Whatman GF/C filtre kâğıdı (gözenek çapı: 1.2 µm) kullanılarak süzülmüş ve bu süzüntü örneklerinde analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, sertlik giderimi sürecinin etkinliğini değerlendirmek için analiz edilmiştir. Bu değerlendirmeler neticesinde, sertlik giderimi sürecinin etkinliği ortaya konulmuştur.

Çizelge 2. Çalışılan kolon deneyine ait veriler (2 numaralı deneyde, 1 numaralı deneyden farklı olarak $CO_2$ debisi 200 g/sa olarak uygulanmıştır)

| Kolon no | Malzeme tipi | Kolondaki malzeme miktarı (g) | Dakikadaki pompa devir sayısı (rpm ) | Kolon debisi (mL/sn) | Örnekleme aralığı (dk) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1-2 mm kuvars kumu | 265 | 5 | 0.0625 | 13 |
| 2 | 1-2 mm siyah kuvars kumu +200 g/sa $CO_2$ | 265 | 5 | 0.0625 | 13 |




Şekil 3. Kolon çalışmaları için deneysel düzenek a) kaskat sistemi, b) kolon sistemi, c) karbondioksit tüpü.

## 2.4. Adsorbanların karakterizasyonu

Kolon deneylerinde kullanılan adsorbanların yüzey morfolojisi, yapısal özellikleri ve gözeneklilik durumu detaylı bir şekilde karakterize edilebilmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri gerçekleştirilmiştir. SEM ve FTIR analizleri, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Merkez Laboratuvar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan cihazlar kullanılarak yapılmıştır. Yüzey morfolojisinin incelenmesi için emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Sigma 300), fonksiyonel grupların belirlenmesi için ise Thermo Scientific Nicolete S10 FT-IR spektrometresi kullanılmıştır.

## 2.5. Kolon çalışmasının modellenmesi

Laboratuvar ölçekli sabit yataklı kolon adsorpsiyonunu tanımlamak ve elde edilen verileri analiz etmek amacıyla çeşitli basit ancak etkili matematiksel modeller geliştirilmiştir (Han ve ark., 2009; Chen ve ark., 2012). Bu çalışmada, sabit yataklı kolon testinden elde edilen sürekli akış verilerinin değerlendirilmesi sürecinde adsorban-adsorbat sisteminin dinamik davranışını analiz etmek için üç farklı matematiksel model uygulanmıştır. Sabit yataklı kolon sistemlerinin tasarımı ve performans analizinde kolon akış hızı, kolon boyu ile dolgu maddesinin tipi ve miktarı gibi operasyonel parametreler

sistem verimliliğini doğrudan etkileyen temel değişkenlerdir. Söz konusu parametrelerin belirlenmesinde, benzer koşullarda gerçekleştirilen ve sistematik olarak optimize edilmiş deneysel tasarıma sahip Dişli ve ark. (2021) çalışmasından yararlanılmıştır. Çalışmada uygulanan modeller Thomas, Yoon-Nelson ve Bohart-Adams modelleridir. Bu modeller, kolon performansının tahmin edilmesi, tasarım parametrelerinin hesaplanması ve deneysel verilerle model uyumunun değerlendirilmesi amacıyla kullanılmıştır. İlgili model denklemleri ve parametreler Çizelge 3'te sunulmuştur (Sarin ve ark., 2006; Hanbali ve ark., 2014; Dişli ve ark., 2021).

### 2.5.1. Thomas modeli

Thomas (1944) modeli, çeşitli yatak derinliklerindeki akış hızlarında ve başlangıç konsantrasyonlarında kolon performansının ve kırılma eğrilerinin (breakthrough curves) tahmin edilmesinde kullanılan en yaygın ve en çok tercih edilen modellerden birisidir (Yan ve ark., 2017; Dişli ve ark., 2021). Sürekli proses çalışmalarında bir kolondan elde edilen veriler, Thomas kinetik modeli kullanılarak analiz edilir (Han ve ark., 2009). Thomas modelinin bazı sınırlamaları da bulunmaktadır. Özellikle, modelin ikinci dereceden tepkime kinetiğine dayanması ve adsorpsiyon sürecinin katı-sıvı fazlar arasındaki kütle transferiyle kontrol edilmesi, modelin doğruluğunu sınırlayan faktörlerdir (Pilli ve ark., 2012). Thomas modelinde kullanılan doğrusal olmayan (a) ve doğrusal (b) denklemlerinde, $k_{Th}$ adsorpsiyon hızı sabit veya Thomas hız sabiti (mL/min mg); $q_0$, adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g); $C_0$, kullanılan çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L); $C_t$, t zamanındaki çıkış konsantrasyonu (mg/L); W, kolondaki adsorbentin toplam miktarı (g) ve Q ise çözelti akış hız (mL/sn) sabitidir. $K_0$ ve $q_0$ parametrelerinin değerleri, doğrusal regresyon analizi kullanılarak belirli bir akış hızı için zamana (t) karşı $[(C_o/C_t)-1]$ grafiğinin eğiminden ve ordinatı kesim noktasından hesaplanmaktadır (Çizelge 3; Eşitlik 1b) (Bibiano-Curz ve ark., 2016).

### 2.5.2 Yoon-Nelson modeli

Yoon-Nelson (1984) modeli, kolon adsorpsiyon işlemlerini analiz etmek için en basit ve yaygın olarak kullanılan modellerden biridir. Bu modelin temel varsayımı, her adsorban molekülünün kolon boyunca adsorpsiyona uğrama olasılığının, adsorpsiyon yapılabilirliğine bağlı olarak eksponansiyel olarak azalacağıdır. Yani, adsorpsiyon olasılığının azalma hızı, adsorbanın adsorpsiyon olasılığı ile orantılı olduğu varsayımına dayanmaktadır (Pilli ve ark., 2012). Yoon-Nelson modeli diğer matematiksel adsorpsiyon modellerine göre daha az karmaşıklığa sahip olduğu için avantajlıdır. Bununla beraber adsorban özellikleri, adsorbanın türü ve yatağın fiziksel özellikleri (örneğin, kolonun iç çapı, uzunluğu vb.) gibi ayrıntılı bilgilere gerek duyulmadığı için, deneysel ve operasyonel süreçleri hızlandırır ve daha basit hale getirir (Aksu & Gönen, 2004; Hanbali ve ark., 2014). Tek bileşenli bir sistem için Yoon-Nelson modeli, adsorpsiyon sürecini tanımlamak amacıyla doğrusal olmayan (2a) ve doğrusal (2b) formlarda ifade edilmektedir (Çizelge 3). Burada, $C_o$, kullanılan çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/L); $C_t$, t anındaki konsantrasyonu (mg/L); $k_{YN}$, Yoon-Nelson hız sabiti (1/dk); $\tau$, konsantrasyonun %50'sine ulaşıldığı kırılma süresi (dk) ve t, kırılma zamanıdır (dk).

### 2.5.3. Bohart-Adams modeli

Bohart-Adams (1920) modeli yılında, klorun odun kömürü üzerine adsorpsiyonunu incelemek amacıyla geliştirilmiş olup, sabit yataklı kolonlarda adsorpsiyon süreçlerini tanımlayan ilk modellerden biridir. Sürekli bir kolon sisteminde çıkış/giriş konsantrasyon oranı ($C/C_0$) ve zaman (t) arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır (Aksu & Gönen, 2004; Sarin ve ark., 2006). Bohart-Adams modeli özellikle kolon adsorpsiyon süreçlerinde kırılma eğrisinin ilk bölümü olan $C/C_o<0.15$ aralığında kullanılmak üzere geliştirilmiştir ve bu aralıkta çeşitli sistemlerde oldukça güvenilir sonuçlar sunmuştur (Calero ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2019). Bu yaklaşım, Bohart-Adams modelinden maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($N_0$) ve kinetik sabit ($k_{AB}$) gibi karakteristik parametrelerin, yarı kimyasal kinetik hız ifadesi kullanılarak tahminine odaklanmıştır (Bohart & Adams, 1920). Bohart-Adams modeline göre, sürekli adsorpsiyon kolonlarının performansını tahmin etmek için kullanılan doğrusal olmayan (3a) ve doğrusal (3b) denklemler Çizelge 3 de sunulmuştur. Burada $C_0$ ve $C_t$, herhangi bir zamanda giriş ve çıkış

konsantrasyonları (mg/L), $k_{AB}$ Bohart-Adams modeli kinetik sabiti (ml/mg dk), V lineer hız (cm/dk), t zaman (dk), Z kolonun yatak yüksekliği (cm) ve $N_0$ ise maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/L)'dir.

Çizelge 3. Kırılma eğrisinin tahmininde kullanılan doğrusal olan ve doğrusal olmayan denklemler (Dişli ve ark., 2021)

| Kinetik model | Eşitlik nosu | Doğrusal olmayan (a) | Doğrusal eşitlikler (b) |
|---|---|---|---|
| Thomas model | 1 | $\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1+\exp(\frac{k_{Th}q_0W}{Q} - k_{Th}C_0t)}$ | $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right) = \frac{k_{Th}q_0W}{Q} - k_{Th}C_0t$ |
| Yoon-Nelson model | 2 | $\frac{C_t}{(C_0-C_t)} = exp(k_{YN}t - \tau k_{YN})$ | $ln\frac{C_t}{(C_0-C_t)} = k_{YN}t - \tau k_{YN}$ |
| Adams-Bohart model | 3 | $\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0\frac{Z}{v}\right)$ | $ln\frac{C_t}{C_0} = k_{AB}C_0t - k_{AB}N_0\frac{Z}{v}$ |

## 3. Bulgular

### 3.1. Kaynak suyunun fizikokimyasal özellikleri

Şamran Karst kaynağında yerinde gerçekleştirilen ölçümler sonucunda, pH değerlerinin 6.87 ile 7.57 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu bulgular, kaynak suyunun hafif alkali özellik gösterdiğini ortaya koymaktadır (Çizelge 4). EC ve TDS değerleri sırasıyla 1344.00-1371.00 µS/cm ve 572.00-598.00 mg/L aralığında ölçülmüştür. Bu değerler, suyun yüksek mineral içeriğine ve çözünmüş iyonlar açısından zengin bir bileşime sahip olduğunu göstermektedir. Kaynak suyundan alınan örneklerde tespit edilen $Ca^{2}$ ve $Mg^{2+}$ konsantrasyonları sırasıyla 48.57-150.68 mg/L ve 57.99-69.89 mg/L aralığında değişmektedir. Bu durum, suyun yüksek düzeyde sertlik oluşturan iyonlar içerdiğini göstermektedir. Ayrıca, TH değerlerinin 408.59-614.40 mg $CaCO_3$/L arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu bulgu, suyun Sawyer ve McCarthy (1967) tarafından yapılan sınıflandırmaya göre "çok sert su" kategorisinde yer aldığını ortaya koymaktadır (Çizelge 4).

Çizelge 4. Şamran Karst kaynağına ait fiziko-kimyasal analiz sonuçları

| Örnekleme Adı | Ölçüm tarihi | pH | EC (µS/cm) | TDS (mg/L) | Mg (mg/L) | Ca (mg/L) | TH (mg$CaCO_3$/L) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K1 | 10.09.2022 | 6.87 | 1344.00 | 598.00 | 69.89 | 48.57 | 408.59 |
| K2 | 01.10.2022 | 7.57 | 1371.00 | 572.00 | 57.99 | 150.68 | 614.40 |

### 3.2. Kolon model yaklaşımlarının değerlendirilmesi

Yapılan çalışmada siyah kuvars kumu ile hazırlanan 1 nolu kolonda K1 numaralı (Çizelge 2) örnekleme kullanılarak toplamda 11.09.2022 tarihinde 8 adet numune alınmış ve bu numunelerin fiziko-kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; en düşük pH 6.80 ile 4 nolu örnek numunesinde ve en yüksek pH değerinin 7.73 ile 1 nolu örnek numunesinde ölçüldüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca, gerçekleştirilen analizler sonucunda TH değerinin 8 numaralı ölçümde maksimum seviyeye ulaştığı tespit edilmiştir. Verim oranlarının %0.002 ile %18.68 aralığında değiştiği belirlenmiştir (Çizelge 5). Başlangıçta yüksek olan verim değeri (%18.68), sonraki numune alımlarında kademeli olarak azalarak %0.002 seviyesine kadar düşmüştür. Bu durum, adsorpsiyon işleminin zamanla etkinliğini kaybettiğini ve kolondaki adsorban materyalin giderek

doygunluğa ulaştığını göstermektedir. Elde edilen bulgular, adsorpsiyon sürecinin başlangıcında yüksek giderim verimi sağlandığını, ancak ilerleyen aşamalarda adsorbanın kapasitesinin tükenmesiyle birlikte giderim etkinliğinin önemli ölçüde azaldığını ortaya koymaktadır.

Çizelge 5. 1 nolu kolon deneyi için laboratuvarda ölçülen su örneğine ait fizikokimyasal analiz sonuçları (265 g kuvars kumu, pompa devir sayısı =5 rpm kolon debisi=0.0625 ml/sn)

| Örnekleme sayısı | Örnekleme no | pH | Mg (mg/L) | Ca (mg/L) | TH ($mgCaCO_3/L$) | Giderim verimi (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kaynak suyu | K1 | 6.87 | 48.57 | 69.89 | 374.10 | - |
| 1 | 1 | 7.73 | 38.38 | 58.68 | 304.23 | 18.68 |
| 2 | 2 | 7.42 | 40.84 | 55.16 | 305.57 | 18.32 |
| 3 | 3 | 7.35 | 44.65 | 54.86 | 320.49 | 14.33 |
| 4 | 4 | 6.80 | 53.86 | 46.91 | 338.52 | 9.51 |
| 5 | 5 | 7.12 | 43.11 | 69.13 | 349.76 | 6.51 |
| 6 | 6 | 6.90 | 43.26 | 72.12 | 357.83 | 4.35 |
| 7 | 7 | 6.95 | 53.73 | 59.11 | 368.43 | 1.52 |
| 8 | 8 | 7.44 | 54.95 | 59.37 | 374.09 | 0.002 |

2 numaralı kolon sisteminde 01.10.2025 tarihinde gerçekleştirilen çalışmada, K1 numaralı örnekleme 200 g/sa $CO_2$ eklenmiş ve her 13 dakikada bir olmak üzere toplam 8 numune alınarak laboratuvar ortamında fiziko-kimyasal analizler yapılmıştır (Çizelge 2 ve Çizelge 6). Laboratuvar analiz sonuçlarına göre, en düşük pH değeri 7.39 ile 1 numaralı örnek numunesinde, en yüksek pH değeri ise 7.58 ile 6 numaralı örnek numunesinde ölçülmüştür. $CO_2$'nin suda çözünmesiyle oluşan $HCO_3^-$ ve $H^+$ iyonlarının varlığı, suyun kimyasal dengesini etkileyerek sertlik gideriminde belirgin bir katkı sağlamamıştır. Ayrıca, özellikle sert sularda, $CO_2$ eklenmesinin, suda bulunan kalsiyum karbonatın ($CaCO_3$) çözünmesini destekleyen bikarbonat iyonlarının oluşumuna yol açarak $Ca^{2+}$ ve $Mg^{2+}$ iyonlarının konsantrasyonunun artmasına neden olduğu gözlemlenmiştir (Ahn ve ark., 2018). Çizelge 6'da yer alan negatif giderim verimleri, bazı kimyasal reaksiyonlar veya iyon değişim süreçlerinden kaynaklanmış olabilir. Örneğin, su içeriğindeki çözünür minerallerin diğer minerallerle reaksiyona girerek çözünürlüklerini artırması ya da çözünmeyen formlara dönüşmesi, çözünürlük değişimleriyle sonuçlanabilir (Fendorf ve ark., 2007).

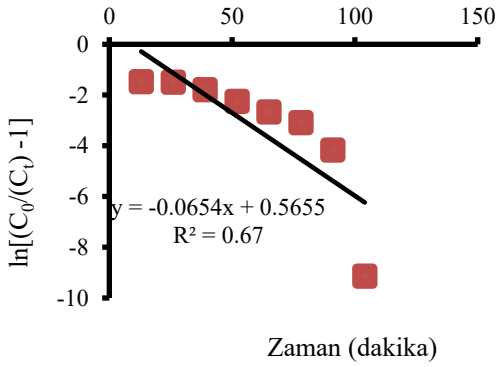
Çizelge 6. 2 nolu kolon deneyi için laboratuvarda ölçülen su örneğine ait fizikokimyasal analiz sonuçları (265 g kuvars kumu, 200 g/sa $CO_2$ dozlaması, pompa devir sayısı=5 rpm, kolon debisi=0.0625 ml/sn)

| Örnekleme sayısı | Örnekleme no | pH | Mg (mg/L) | Ca (mg/L) | TH ($mgCaCO_3/L$) | Giderim verimi (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Kaynak suyu | K1 | 6.87 | 69.89 | 48.57 | 408.58 | - |
| 1 | 1 | 7.39 | 45.25 | 98.81 | 432.61 | -5.88 |
| 2 | 2 | 7.42 | 53.71 | 97.01 | 462.91 | -13.29 |
| 3 | 3 | 7.55 | 46.57 | 83.72 | 400.39 | 2.01 |
| 4 | 4 | 7.53 | 49.05 | 83.14 | 409.14 | -0.13 |
| 5 | 5 | 7.54 | 49.65 | 81.32 | 407.06 | 0.37 |
| 6 | 6 | 7.58 | 51.5 | 91.75 | 440.69 | -7.86 |
| 7 | 7 | 7.57 | 45.72 | 76.77 | 379.55 | 7.11 |
| 8 | 8 | 7.57 | 50.29 | 75.44 | 395.03 | 3.32 |

### 3.2.1. Thomas modeli

Thomas modelini ifade eden $\ln[(C_o/C_t)-1]$-t grafiği, Şekil 4 de gösterilmiştir ve bu model doğrultusunda doğrusal denklem yöntemi kullanılarak $k_{Th}$, $q_0$ değerleri ve korelasyon katsayısı ($R^2$)

hesaplanmıştır. Kolon verileri (Çizelge 7), 374.12 mg/L giriş TH konsantrasyonu ve 3.75 ml/dk akış hızı için korelasyon katsayısı ($R^2$) 0.67 olarak bulunmuştur. Bununla beraber $k_{Th}$ ve $q_0$ parametrelerine ait değerler ise $1.75x10^{-4}$ L/(mgdk) ve 0.0458 mg/g olarak hesaplanmıştır (Çizelge 8).




Şekil 4. t- ln[($C_o$/$C_t$)-1] grafiği.

Çizelge 7. Thomas, Yan-Nelson ve Bohart -Adams modelleri için hesaplamalar

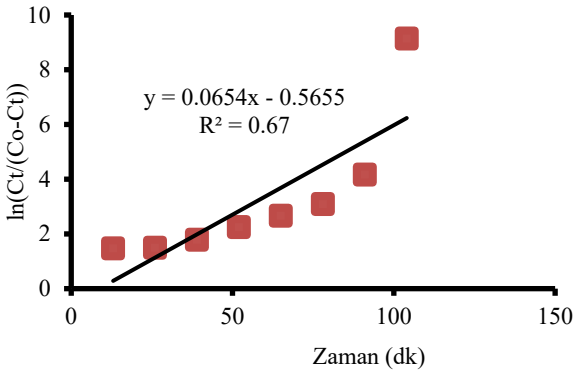
| **Ortak veriler** | | | **Thomas** | | | | **Bohart- Adams** | | **Yoon-Nelson** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Örnekleme no | t (dk) | $C_t$ (mg/L) | $C_0$ | ($C_0$/$C_t$) | ($C_0$/$C_t$) -1 | ln(($C_0$/$C_t$) -1)) | (Ct/$C_0$) | ln($C_t$/$C_0$) | (Ct/($C_0$ -Ct) | ln(($C_t$/($C_0$ -$C_t$)) |
| 1 | 13 | 304.24 | 374.12 | 1.230 | 0.230 | -1.471 | 0.813 | -0.207 | 4.354 | 1.471 |
| 2 | 26 | 305.58 | 374.12 | 1.224 | 0.224 | -1.495 | 0.817 | -0.202 | 4.459 | 1.495 |
| 3 | 39 | 320.48 | 374.12 | 1.167 | 0.167 | -1.788 | 0.857 | -0.155 | 5.975 | 1.788 |
| 4 | 52 | 338.54 | 374.12 | 1.105 | 0.105 | -2.253 | 0.905 | -0.100 | 9.515 | 2.253 |
| 5 | 65 | 349.74 | 374.12 | 1.070 | 0.070 | -2.663 | 0.935 | -0.067 | 14.345 | 2.663 |
| 6 | 78 | 357.85 | 374.12 | 1.045 | 0.045 | -3.091 | 0.957 | -0.044 | 21.994 | 3.091 |
| 7 | 91 | 368.41 | 374.12 | 1.015 | 0.015 | -4.167 | 0.985 | -0.015 | 64.520 | 4.167 |
| 8 | 104 | 374.08 | 374.12 | 1.000 | 0 | -9.143 | 1.000 | 0 | 9352.000 | 9.143 |

Çizelge 8. Thomas, Yan–Nelson ve Bohart -Adams modelleri için kinetik model parametreleri

| | **$C_o$** (mg/L) | **Q** (mL/dk) | **L** (cm) | | **a** | **$K_{th}$** L/(mg.dk) | **$q_0$** | **$q_o$** (mg/g) | **$R^2$** | **C** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Thomas modeli | 374.12 | 3.75 | 20 | | 0.0654 | $1.75*10^{-4}$ | 45.78 | 0.0458 | 0.67 | 0.5655 |
| | | | | | | **$K_{YN}$** (1/dk) | **t** (dk) | | | |
| Yoon-Nelson modeli | 374.12 | 3.75 | 20 | | 0.0654 | 0.0654 | 8.647 | | 0.67 | 0.5655 |
| | | **V** (cm/dk) | **L** (cm) | **Alan** ($cm^2$) | | **$K_{AB}$** L/(mg.dk) | **$N_o$** (mg/L) | | | |
| Bohart-Adams modeli | 374.12 | 0.299 | 20 | 12.56 | 0.0025 | $6.72*10^{-6}$ | 546.36 | | 0.97 | 0.2459 |

### 3.2.2. Yoon-Nelson modeli

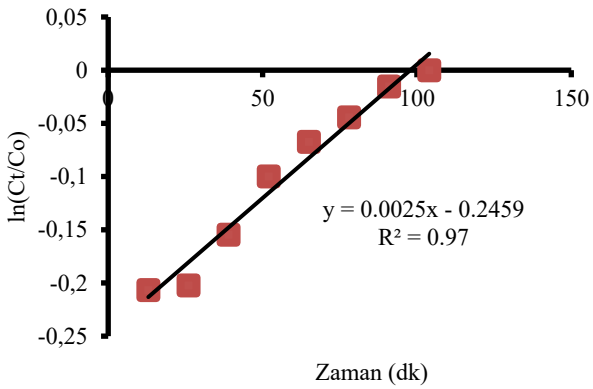
Yoon-Nelson modeli kapsamında yapılan analiz sonuçlarının (Çizelge 7) değerlendirilmesi örnekleme süresi (t) ile ln [$C_t$/($C_o$-$C_t$)] grafiği (Şekil 5) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yoon-Nelson modeli grafiğinden $k_{YN}$ =0.0654 L/dk ve geçiş süresi olan $\tau$ =8.647 dk ve $R^2$ ise 0.67 olarak bulunmuştur (Çizelge 8).




Şekil 5.t- ln [$C_t/(C_o-C_t)$] grafiği.

### 3.2.3. Bohart-Adams model

Bu modelde, deneysel verilere dayalı (Çizelge 7) doğrusal analiz yapılmış ve elde edilen model parametreleri, hız sabiti ($k_{BA}$) ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($N_0$), korelasyon katsayısı ($R^2$) ile birlikte Şekil 6 ve Çizelge 8 de verilmiştir. Çizelge 8 'de de görüldüğü gibi, $k_{AB}$ ve $N_0$ değerleri sırasıyla $6.72x10^{-6}$ mL/mg dk ve 546.36 mg/L olarak hesaplanmış korelasyon katsayısı ($R^2$) ise 0.97 olarak bulunmuştur.




Şekil 6. t-ln [$(C_t/C_o)$] grafiği.

### 3.3. Karakterizasyon çalışmalarının değerlendirilmesi

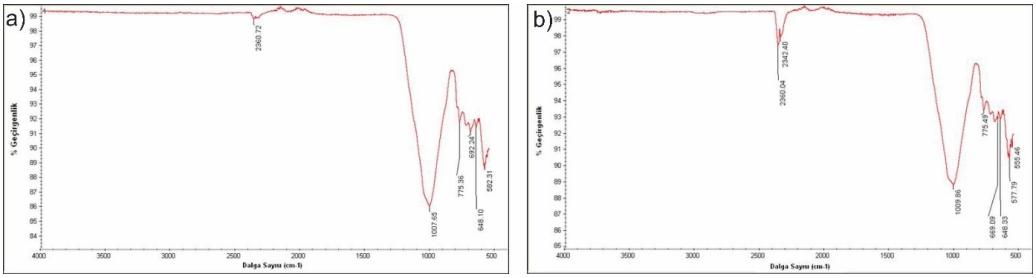
Kolon deneyinde adsorban olarak kullanılan kuvars kumu malzemesine ait 1 numaralı örneğin, adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR ve SEM analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

### 3.3.1. FTIR analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

Kuvars kumu yüzeyinde oluşan yapısal değişiklikleri belirlemek amacıyla FTIR analizleri uygulanmıştır. FTIR spektrumları, yüzeydeki fonksiyonel grupların dağılımını niteliksel olarak incelemede kullanılan etkili ve güvenilir bir yöntemdir (Açışlı, 2019). Filtre ortamının modifikasyon öncesine ve sonrasına ait FTIR spektrumları Şekil 7a ve b'de sunulmuştur. Kuvars kumu örneklerine ait FTIR spektrumlarında, 2500-500 $cm^{-1}$ aralığındaki bantların hidroksil gruplarının gerilme titreşimlerine ve 2360.72 $cm^{-1}$ civarındaki bükülme titreşimlerine karşılık geldiği; ayrıca bu titreşimlerden kaynaklanan belirgin bir hidroksil tepe noktası oluştuğu belirlenmiştir (Fang ve ark., 2008; Elghniji ve ark., 2018). FTIR spektrumlarında, 3300-2500 $cm^{-1}$ aralığında gözlemlenen geniş O-H gerilme titreşim piki, hidrojen bağlarının ve su moleküllerinin varlığına işaret etmektedir (Silverstein ve ark., 2014).

Ancak, Şekil 7'de bu tür bir pikin gözlemlenmemesi, analiz edilen örneğin düşük su içeriğine sahip olmasından veya FTIR spektrumunda suya ait sinyalin zayıf olmasından kaynaklanıyor olabilir. Ayrıca, analiz koşulları (örneğin, örnek hazırlama yöntemi, sıcaklık ve cihazın spektral çözünürlüğü) da bu sonucun oluşmasında etkili olmuş olabilir (Jenkins, 1999).

Şekil 7a, kontrol numunesi olarak kuvars kumunun FTIR spektrumunu göstermektedir. FTIR spektrumlarında, sırasıyla Si-O-Si asimetrik gerilme ve eğilme titreşimlerine karşılık gelen ve Si-O-Si bağının tetrahedral titreşimine atfedilen yaklaşık 600 $cm^{-1}$, 650 $cm^{-1}$, 693 $cm^{-1}$ ve 800 $cm^{-1}$ dalga boylarında görülen emilim bantları, kum parçacıklarının ana bileşeninin kuvars minerali olduğunu göstermektedir. Bu emilim bantları, kristalin kuvarsın tipik özellikleri arasında yer almaktadır (Ramasamy ve ark., 2009; Elghniji ve ark., 2018; Yue ve ark., 2018). Kızılötesi spektrumun tepe noktası, C=O gerilme-eğilme titreşimini temsil eden ve Si-O simetri bölgesinde yer alan 2370 $cm^{-1}$ dalga boyunda bulunmaktadır (Amran ve ark., 2022). Burada gözlenen pik, muhtemelen atmosfere maruz kalan kuvars kumunun yüzeyinde adsorplanmış $CO_2$ moleküllerinden kaynaklanmaktadır (Kiruba ve Ganesan, 2015; Wang ve ark., 2018). Kuvars kumunun kolon deneyi sonrasındaki FTIR spektrumu Şekil 7b'de gösterilmektedir. Şekil 7b'de görüldüğü gibi, 600-4000 $cm^{-1}$ dalga boyu aralığında her spektrumda belirli farklılıklar gözlemlenmiş ve bu aralıkta birden fazla karakteristik tepe noktası ortaya çıkmıştır. Özellikle 2500 $cm^{-1}$ ve 800 $cm^{-1}$'deki tepe noktaları, karbonat ($CO_3^{2-}$) minerallerinin karakteristik emilim bantları olup, kalsit, dolomit ve diğer karbonat minerallerindeki $CO_3^{2-}$ gruplarının gerilme ve eğilme titreşimleriyle ilişkili olabilmektedir (Yang ve ark., 2022). Yaklaşık 580 $cm^{-1}$, 660 $cm^{-1}$, 774 $cm^{-1}$ ve 800 $cm^{-1}$ dalga boylarında gözlenen pik noktaları, kuvars grubunun Si-O-Si bağları ve gerilme titreşimleri ile ilişkilidir (Choudhary ve ark., 2015). Bununla beraber 550 $cm^{-1}$'deki pik, O-Ca-O bağlarına atfedilmekte olup, kuvars kumunun kalsiyum iyonlarını tuttuğunu göstermektedir. Benzer şekilde, 580 $cm^{-1}$'deki pik, O-Mg-O bağları ile ilişkilendirilmekte ve magnezyum iyonlarının kuvars yüzeyine adsorbe olduğunu işaret etmektedir (Choudhary ve ark., 2015). Spektrum ölçüm aralığı 500 $cm^{-1}$'in altındaki titreşimleri kapsamadığından, daha düşük frekanstaki bağ titreşimleri gözlemlenememiştir. Bu veriler, kolon adsorpsiyon işlemi sonrasında kuvars kumunun $Ca^{2+}$ ve $Mg^{2+}$ iyonlarını yüzeyinde tutabildiğini ve bu iyonların karakteristik bağ titreşimlerinin FTIR spektrumunda gözlemlenebilir hale geldiğini ortaya koymaktadır. Sonuçlar, kuvars kumunun sertlik giderme sürecindeki etkinliğini doğrulamaktadır.

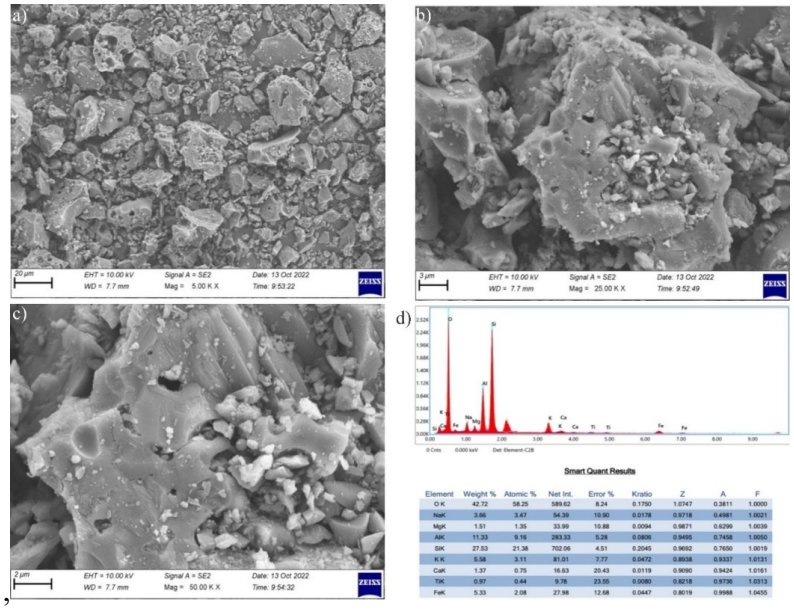



Şekil 7. a) Kuvars kumu adsorpsiyon öncesi, b) adsorpsiyon sonrası FTIR grafiği.

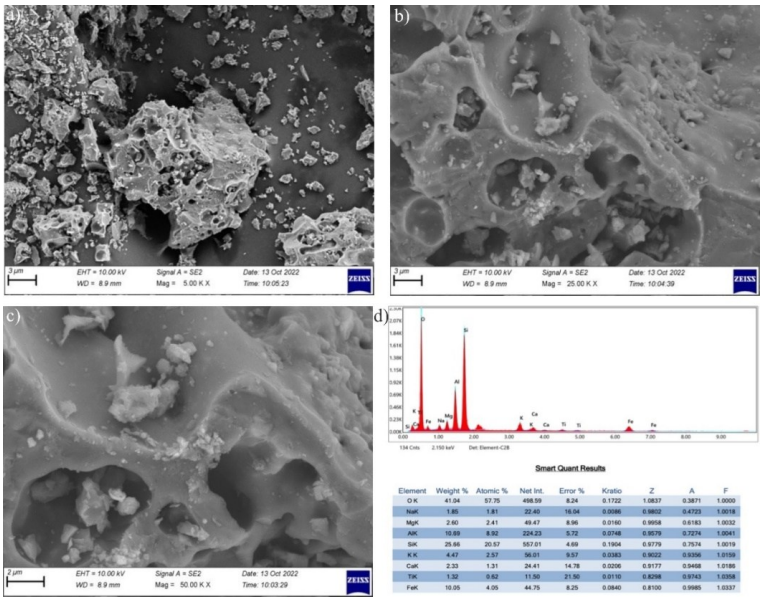
### 3.3.2. Kuvars kumu adsorbanının SEM-EDX analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

SEM analizleri kullanılarak elde edilen iki boyutlu (2D) görüntüler, gözenek tiplerini, morfolojilerini, kristal boyutlarını ve dağılımlarını hem nitel hem de nicel olarak analiz etmek amacıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Zhang ve ark., 2023). Aşınmış bir mineral yüzeyinde genellikle farklı ölçeklerde kenarlar ve mikro çatlaklar bulunmaktadır. Bu nedenle, atomik yeniden yapılanma ve gevşeme süreçleri, mineral yüzeyinin karakteristik aktivite ve adsorpsiyon özelliklerine sahip olmasını sağlamaktadır (Yang ve ark., 2022). Adsorban olarak kullanılan kuvars kumunun adsorpsiyon öncesi yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 8'de sunulmuştur. SEM görüntülerine göre, adsorpsiyon öncesi kuvars kumunun yüzey morfolojisi Şekil 8a, b ve c'de sırasıyla 20 µm, 3 µm ve 2 µm ölçeklerinde gösterilmektedir. Adsorpsiyon sonrası yüzey morfolojisi ise Şekil 9 ve 10a, b ve c'de sırasıyla 3 µm, 3 µm ve 2 µm ölçeklerinde incelenmiştir. Bu analizler, kuvars kumunun boyut, şekil ve yapısal özelliklerinin daha ayrıntılı olarak değerlendirilmesini sağlamıştır.

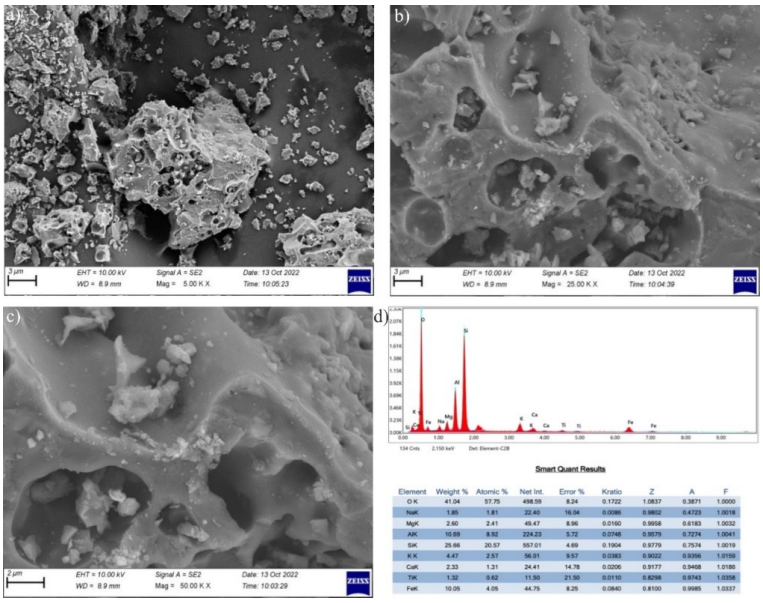
SEM analizlerinden elde edilen görüntüler, adsorpsiyon öncesinde (Şekil 8) kuvars kumunun gözenekli ve camsı bir morfolojiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. Orijinal kuvars kumu, dış kaynaklardan temin edilerek öğütme ve kırma işlemleriyle hazırlanmıştır. Bu işlemler sonucunda, örneklerde pürüzsüz yüzeyli, düzensiz kesitli ve keskin kenarlı küçük kırık parçacıkların oluştuğu gözlemlenmiştir (Wei ve ark., 2020). Küçük parçacıkların boyutu birkaç mikron ile on mikron arasında değişirken, büyük parçacıkların boyutu yaklaşık 100-600 µm arasındadır (Hailu ve ark., 2019). Bu nedenle, adsorpsiyon süreci, düzensiz şekil ve boyutlara sahip gözenekli yüzeyler aracılığıyla geliştirilebilir. Bu durum, pürüzlü yüzeye sahip küçük parçacıkların kuvars kumunun toplam yüzey alanını artırmasını ve dolayısıyla malzemeye daha geniş bir adsorpsiyon yüzeyi kazandırmasını sağlamaktadır (Amran ve ark., 2022). Bu özellik, yüzeyde tepkime için daha fazla aktif bölge oluşturarak adsorpsiyon etkinliğini ve dolayısı ile kapasitesini artırmaktadır (Mulak ve ark., 2002; Wei ve ark., 2009). Adsorpsiyon sonrası SEM görüntülerinde (Şekil 9,10), kuvars kumunun gözenek hacimlerinde ve boyutlarında azalma gözlemlenmiştir. Bu durum, başlangıçtaki büyük gözenekli yapıların $Mg^{2+}$ ve $Ca^{2+}$ iyonları ile dolmasıyla açıklanabilir. %18.68 (13 dk) ve %0.01 (104 dk) TH giderim verimi koşullarında elde edilen SEM-EDX analizleri, sırasıyla Şekil 9 ve 10'da sunulmaktadır. Bu analizler, kuvars kumunun yüzeyindeki $Mg^{2+}$ ve $Ca^{2+}$ iyonlarının adsorpsiyon sürecindeki davranışını göstermektedir. İlk 13 dakikalık süreçte gerçekleşen yüksek giderim verimi koşullarında $Mg^{2+}$ ve $Ca^{2+}$ iyonlarının kuvars kumunun gözenekli yapısına tutunduğu görülmektedir (Şekil 9a,b,c). Bu iyonların gözenekli alanları yoğun şekilde doldurması, yüzeyde tepkimeye açık aktif bölgelerin etkin kullanımını yansıtmaktadır. Bu yüksek adsorpsiyon oranı, başlangıçtaki daha yüksek verimi destekler niteliktedir. Süre uzadıkça ve yüzey aktif alanları daha fazla iyon ile doldukça, $Mg^{2+}$ ve $Ca^{2+}$ iyonlarının yüzeyde daha büyük kümeler halinde toplandığı görülmektedir (Şekil 10a,b,c). Bu durum, yüzeydeki boş aktif alanların azalmasına ve iyonların daha yoğun kümelenmesine neden olarak çıkış suyundaki adsorpsiyon verimini düşürmektedir. İyonların büyük kümeler halinde birikmesi, yüzeyin artık yeni iyonlar için yeterince aktif olmadığına işaret etmektedir. Yani tepkime süresi geçtikçe materyal yüzeyinde aktif alanların azalması ve bu alanların daha fazla sertlik oluşturan iyonlarla dolması çıkış suyundaki adsorpsiyon verimini düşürmüştür.




Şekil 8. Kuvars kumu adsorpsiyon öncesi yüzey morfolojisi.




Şekil 9. Kuvars kumu adsorpsiyon sonrası 13.dk'da alınan kuvars kumunun yüzey morfolojisi.




Şekil 10. Kuvars kumu adsorpsiyon sonrası 104.dk'da alınan kuvars kumunun yüzey morfolojisi.

Ham ve adsorpsion sonrası kuvars kumunun elementel bileşimi EDX ile belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 8, 9, ve 10d'de yer verilmiştir. Şekil 8d incelendiğinde, toprak örneklerindeki ana kimyasal bileşiklerin $SiO_2$ bakımından zengin olduğu ve en yüksek ağırlık yüzdesine sahip elementin %42.72 ile oksijen (O) olduğu görülmektedir (Ali ve ark., 2023). Bunu sırasıyla %27.53 ile silikon (Si), %11.33 ile alüminyum (Al), %5.58 ile potasyum (K), %5.33 ile demir (Fe), %3.66 ile sodyum (Na), %1.51 ile magnezyum (Mg) ve %1.37 ile kalsiyum (Ca) takip etmektedir. Kuvars kumunun ana bileşeni $SiO_2$ (silika) olduğundan, bu malzeme yüksek geçirgenlik ve gözenekli yapılar oluşturma eğilimindedir. Silika içeriğinin yüksek olması, genellikle mezogözenekli yapılar oluşturur. Mezogözenekli yapılar, gözenek boyutları genellikle 2 nm ile 50 nm arasında olan yapıları ifade eder ve bu yapılar kumlu topraklarda yaygındır. Kuvars kumu, yüksek $SiO_2$ içeriğiyle, özellikle suyun hareketine uygun gözenekli yapılar oluşturur (Amran ve ark., 2022). Ayrıca, toprakta bulunan diğer elementlerin dağılımı, bu yapının düzensizliğini ve heterojenliğini pekiştirir (Ali ve ark., 2023).

Adsorpsiyon sonrasında partikülün yüzey bileşiminde tür olarak bir değişiklik gözlenmezken değişiklik sadece elementlerin yüzdece ağırlık oranlarında meydana gelmiştir (Şekil 9,10d). Suyun

toplam sertliğinde (TH) gözlenen azalmayı destekler nitelikte olarak, 13. ve 104. dakikalarda alınan örneklemelerde $Mg^{2+}$ iyonunun ağırlıkça yüzdesi sırasıyla %2.18 ve %2.60; $Ca^{2+}$ iyonunun ağırlıkça yüzdesi ise sırasıyla %1.93 ve %2.33 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca Al ve Fe oranlarında da değişimler gözlenmiştir. Toplam sertliği giderilecek olan suyun çok kompleks yapıda olmaması sebebiyle partikülün yapısına yeni elementler katılmamıştır. Si ağırlıkça yüzdelik oranının azalma sebebi ise sadece yüzeye tutunan $Mg^{2+}$ ve $Ca^{2+}$'nın oranının artması sebebiyle yüzdelik dilimdeki payının azalmasıdır. Oksijenin ağırlıkça yüzdesinin azalması sudaki bileşenlerin, yapısında oksijen içeren bileşenler şeklinde çökelmesi şeklinde açıklanabilir.

## 4. Tartışma ve Sonuç

Van ilinin güneydoğusunda geniş bir alana yayılım gösteren ve kristalize kireçtaşlarından oluşan Paleozoyik-Mesozoyik yaşlı jeolojik birimlerden beslenen Şamran Karst kaynağında, kayaç-su etkileşimi sürecinde kireçtaşının çözünmesiyle suya karışan kalsiyum ($Ca^{2+}$) ve magnezyum ($Mg^{2+}$) iyonları, kaynak suyunun TH değerini artırmaktadır. Kaynak suyundaki TH parametresini belirlemek amacıyla, Eylül ve Ekim 2022 tarihlerinde yerinde doğal kaynak suyu örnekleri alınmış ve bazı fizikokimyasal parametreler ölçülmüştür. Yerinde yapılan ölçümlere göre, kaynak suyunun pH değeri 6.87 ile 7.57 arasında değişmekte olup hafif alkali özellik göstermektedir. TH değerinin 408.59-614.40 mg $CaCO_3$/L arasında değişmesi, Sawyer & McCarthy (1967) sınıflandırmasına göre bu suyun "çok sert su" kategorisinde yer aldığını göstermektedir. Bu çalışmada, kaynak suyundaki toplam sertliğin giderilme süreci, iç çapı 5 cm ve uzunluğu 20 cm olan sabit Plexiglass kolon sistemi kullanılarak, sabit yataklı kolon adsorpsiyon yöntemiyle araştırılmıştır. Adsorban olarak tercih edilen kuvars kumu genellikle silikat mineraller olarak tanımlanmakta olup birbirine bağlı büyük miktarda $SiO_2$ içermekte ve rengi süt beyazı veya renksiz yarı saydam bir özelliğe sahiptir. Kolon deneyleri sonucunda, kuvars kumu kullanılarak yapılan çalışmada en yüksek TH giderim verimi, 0.0625 mL/sn debiyle işletilen 1 numaralı adsorpsiyon kolonunda %18.68 olarak hesaplanmıştır. Widodo ve ark. (2019), Bangunjiwo Köyü yeraltı suyunda yüksek sertlik ($Mg^{2+}$ ve $Ca^{2+}$ >180 ppm) tespit etmiş ve bio-kum filtresi kullanarak sertliği %78.67 oranında azaltmışlardır. Kobya ve ark. (2005), doğal adsorbanlarla yürüttükleri sertlik giderimi çalışmalarında benzer şekilde saf kuvars kumu ile %15'in altında giderim değerleri elde etmişlerdir. %18.68 giderim verimi, modifiye edilmemiş saf kuvars kumu için beklenen sınırlar içinde yer almakta ve literatürdeki diğer benzer malzeme kullanımlarına uyumludur. Bu sonuç, kuvars kumunun düşük maliyetli ve doğal bir adsorban olarak sınırlı ama anlamlı bir TH giderim kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir.

Thomas, Yoon-Nelson ve Adams-Bohart modelleri, sürekli akış koşullarında kolon kinetik parametrelerini belirlemek amacıyla uygulanmıştır. Elde edilen korelasyon katsayılarına bakıldığında, Adams-Bohart modelinin korelasyon katsayısı ($R^2$ = 0.97), Thomas ve Yoon-Nelson modellerinin korelasyon katsayılarından ($R^2$ = 0.67) belirgin şekilde daha yüksektir. Bu sonuç, TH parametresinin kuvars kumu üzerinde farklı koşullarda adsorpsiyon sürecinin modellenmesi açısından Adams-Bohart modelinin, diğer modellere göre daha uygun ve geçerli olduğunu göstermektedir. Deneysel verilerin Adams–Bohart modeline yüksek uyum göstermesi, kolon sisteminde adsorpsiyonun kinetik kontrollü olduğunu ve işlemin büyük ölçüde kolondaki ilk temas bölgesinde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum, sistemin henüz doygunluğa ulaşmadığını ve adsorban yüzeyinde hâlâ birçok aktif yer bulunduğunu ortaya koyar. Model, adsorpsiyon hızının çözelti konsantrasyonu ile adsorban üzerindeki boş aktif yüzey alanına bağlı olduğunu varsayar ve özellikle sürecin başlangıç aşamalarının modellenmesinde etkilidir (Bohart & Adams, 1920). Ayrıca model, sabit yataklı sistemlerde tek yönlü akış ve izotermal koşullar altında çalışıldığını kabul eder. Bu nedenle, modelin deneysel verilerle uyumlu olması, sistemde kütle transferinin kimyasal reaksiyonlarla belirlendiğini ve kinetik etkilerin kolon davranışında belirleyici olduğunu göstermektedir (Faust & Aly, 1983; Foo & Hameed, 2010).

Kuvars kumuna ait adsorpsiyon öncesi FTIR spektrumu incelendiğinde, sırasıyla Si-O-Si asimetrik gerilme ve eğilme titreşimlerine karşılık gelen ve Si-O-Si bağının tetrahedral titreşimine atfedilen yaklaşık 600 $cm^{-1}$, 650 $cm^{-1}$, 693 $cm^{-1}$ ve 800 $cm^{-1}$ dalga boylarında görülen emilim bantları, kum parçacıklarının ana bileşeninin kuvars minerali olduğunu göstermektedir. Kızılötesi spektrumun tepe noktası, C=O gerilme-eğilme titreşimini temsil eden ve Si-O simetri bölgesinde yer alan 2370 $cm^{-1}$ dalga boyunda bulunmaktadır. FTIR spektrum sonuçları, adsorban olarak kullanılan siyah kuvars kumunun tipik karakteristik piklerini yansıttığını göstermektedir. Özellikle 2500 $cm^{-1}$ ve 800 $cm^{-1}$'deki

tepe noktaları, karbonat ($CO_3^{2-}$) minerallerinin karakteristik emilim bantları olup, kalsit, dolomit ve diğer karbonat minerallerindeki $CO_3^{2-}$ gruplarının gerilme ve eğilme titreşimleriyle ilişkili olabilmektedir. Bununla beraber 550 $cm^{-1}$'deki pik, O-Ca-O bağlarına atfedilmekte olup, kuvars kumunun kalsiyum iyonlarını tuttuğunu göstermektedir. Benzer şekilde, 580 $cm^{-1}$'deki pik, O-Mg-O bağları ile ilişkilendirilmekte ve magnezyum iyonlarının kuvars yüzeyine adsorbe olduğunu işaret etmektedir. Adsorpsiyon öncesi kuvars kumunun gözenekli ve camsı bir yapıya sahip olduğu, ayrıca pürüzlü yüzeye sahip daha küçük parçacıkların malzemeye geniş yüzey alanı kazandırdığı ve bu durumun tepkime için aktif alanlar oluşturduğu tespit edilmiştir. Küçük partiküllerin malzemeye daha yüksek yüzey alanı ve gözeneklilik özellikleri kazandırdığı, adsorpsiyon sonrası ise gözenek hacimlerinin azaldığı ve gözenek boyutlarının küçüldüğü, böylece yüzeyin daha üniform bir yapıya dönüştüğü gözlenmiştir. Bu durum, başlangıçta kuvars kumunda mevcut olan geniş gözenekli yapıların $Mg^{2+}$ ve $Ca^{2+}$ iyonları ile dolması ile açıklanabilir. Kuvars kumuna adsorbe olan $Mg^{2+}$ ve $Ca^{2+}$ iyonlarının daha büyük kümeler halinde birikerek yüzeyde aktif alanların azalmasına yol açtığı, kolon örnekleme süresi arttıkça ise TH giderim veriminin azalacağı gözlemlenmiştir.

## Kaynakça

Açışlı, Ö. (2019). Doum palm meyve kabuklarından aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 16, 544-551. https://doi.org/10.31590/ejosat.574830

Ahn, M. K., Chilakala, R., Han, C., & Thenepalli, T. (2018). Removal of hardness from water samples by a carbonation process with a closed pressure reactor. *Water*, *10*(1), 54. https://doi.org/10.3390/w10010054

Akram, S., & Rehman, F. (2018). Hardness in drinking-water, its sources, its effects on humans and its household treatment. *Journal of Chemistry &Applications*, *4*(1), 1-4.

Aksu, Z., & Gönen, F. (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, *39*(5), 599-613. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8

Ali, J. K., Ghaleb, H., Arangadi, A. F., Le, T. P. P., Moraetis, D., Pavlopoulos, K., & Alhseinat, E. (2023). Comprehensive assessment of the capacity of sand and sandstone from aquifer vadose zone for the removal of heavy metals and dissolved organics. *Environmental Technology & Innovation, 29*, 102993, https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102993

Amran, T., Mohd, T., Bohairah, T. A., & Jaafar, M. Z. (2022). Characterization of quartz sand as an adsorbent for anionic surfactant adsorption with presences of alkaline and polymer. *Chemical Engineering Transactions*, *95*, 283-288. https://doi.org/10.3303/CET2295048

Aydın, H., Ekmekçi, M., Tezcan, L., Dişli, E., Aksoy, N., Yalçın, M. P., & Özcan, G. (2009). *Gürpınar karst su kaynaklarının potansiyelinin belirlenmesi ve sürdürülebilir yönetim açısından değerlendirilmesi*. Tübitak-Çaydağ, Proje No: 106Y040, 200 s.

Bibiano-Cruz, L., Garfias, J., Salas-García, J., Martel, R., & Llanos, H. (2016). Batch and column test analyses for hardness removal using natural and homoionic clinoptilolite: breakthrough experiments and modeling. *Sustainable Water Resources Management*, *2*(2), 183-197. https://doi.org/10.1007/s40899-016-0050-y

Bindhu, B. K., Shaji, H., Kuruvila, K. J., Nazerine, M., & Shaji, S. (2021). Removal of total hardness using lowcost adsorbents. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1114, No. 1, p. 012089). IOP Publishing. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1114/1/012089

Bohart, G. S., & Adams, E. Q. (1920). Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, *42*(3), 523-544. https://doi.org/10.1021/ja01448a018

Boysan, F., & Şengörür, B. (2009). Su sertliğinin insan sağlığı için önemi. *SAÜ Fen Bilimleri Dergisi, 13*(1), 7-10.

Calero, M., Hernáinz, F., Blázquez, G., Tenorio, G., & Martín-Lara, M. A. (2009). Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, *171*(1-3), 886-893. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.082

Caraballo, M. A., Macías, F., Nieto, J. M., & Ayora, C. (2016). Long term fluctuations of groundwater mine pollution in a sulfide mining district with dry Mediterranean climate: implications for

water resources management and remediation. *Science of the Total Environment*, *539*, 427-435. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.156

Chen, S., Yue, Q., Gao, B., Li, Q., Xu, X., & Fu, K. (2012). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: a fixed-bed column study. *Bioresource Technology*, *113*, 114-120. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.110

Choudhary, R., Koppala, S., & Swamiappan, S. (2015). Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol–gel combustion synthesis. *Journal of Asian Ceramic Societies*, *3*(2), 173-177. https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.01.002

Dişli, E. (2017). Hydrochemical characteristics of surface and groundwater and suitability for drinking and agricultural use in the Upper Tigris River Basin, Diyarbakır–Batman, Turkey. *Environmental Earth Sciences*, *76*(14), 500. https://doi.org/10.1007/s12665-017-6820-5

Dişli, E. (2018). Murgul Bakır Madeni-Damar Atık Barajı (Artvin) alanındaki yeraltı ve yüzey suyu kaynaklarının hidrojeolojik özellikleri ve boya deneyi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, *33*(1), 163-178. https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.420703

Dişli, E., & Gülyüz, N. (2020). Hydrogeochemical investigation of an epithermal mineralization bearing basin using multivariate statistical techniques and isotopic evidence of groundwater: Kestanelik Sub-Basin, Lapseki, Turkey. *Geochemistry*, *80*(4), 125661. https://doi.org/10.1016/j.chemer.2020.125661

Disli, E., Ozturk, D., & Aladağ, E. (2021). Utilizing mining dam bottom sludge as a novel adsorbent for AuO removal from wastewaters: Batch and column studies. *Journal of Molecular Liquids*, *338*, 116644. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116644

Dişli, E., & Ayaş, Z. Ş. (2024). Erçek Gölü (Van) kapalı havzası arazi kullanım/arazi örtüsü değişiklerinin uzaktan algılama yöntemi kullanılarak belirlenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *29*(2), 514-529. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1440273

Doğrar, M. F. (2022). *Gürpınar (Van) ilçesinde bulunan şamran karts kaynak suyunda sertlik parametresinin incelenmesi ve sertlik giderim yöntemlerinin değerlendirilmesi*. (Yüksek Lisans), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.

Elghniji, K., Virlan, C., Elaloui, E., & Pui, A. (2018). Synthesis, characterization of SiO2 supported-industrial phosphoric acid catalyst for hydrolysis of NaBH4 solution. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, *193*(12), 806-821. https://doi.org/10.1080/10426507.2018.1515946

Eshtawi, T., Evers, M., & Tischbein, B. (2016). Quantifying the impact of urban area expansion on groundwater recharge and surface runoff. *Hydrological Sciences Journal*, *61*(5), 826-843. https://doi.org/10.1080/02626667.2014.1000916

Fang, X. Y., Wang, T. J., Wu, H. X., & Jin, Y. (2008). Surface chemical modification of nanosized oxide particles with a titanate coupling reagent in isopropanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *47*(5), 1513-1517. https://doi.org/10.1021/ie0710824

Farrag, A. E. H. A, Moghny, A., Gad, A. M., Saleem, S. S., Fathy, M., & Ahmed, M. A. (2016). Removing of hardness salts from groundwater by thermogenic synthesis zeolite. *SDRP Journal of Earth Sciences & Environmental Studies, 1*(3), 109-119. https://doi.org/10.15436/JESES.1.3.5

Faust, S. D., & Aly, O. M. (1983). *Adsorption processes for water treatment*. Butterworth Publishers.

Fendorf, S., Herbel, M. J., Tufano, K. J., & Kocar, B. D. (2007). Biogeochemical processes controlling the cycling of arsenic in soils and sediments. In A. Violante, P. M. Huang & G. M. Gadd (Eds.), *Biophysico-chemical processes of heavy metals and metalloids in soil environments* (pp.313-338). Wiley. https://doi.org/10.1002/9780470175484.ch8

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, *156*(1), 2-10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013

Fountouli, T. V., Chrysikopoulos, C. V., & Tsanis, I. K. (2019). Effect of salinity on formaldehyde interaction with quartz sand and kaolinite colloid particles: batch and column experiments. *Environmental Earth Sciences*, *78*(5), 152. https://doi.org/10.1007/s12665-019-8147-x

Hailu, Y., Tilahun, E., Brhane, A., Resky, H., & Sahu, O. (2019). Ion exchanges process for calcium, magnesium and total hardness from ground water with natural zeolite. *Groundwater for Sustainable Development*, *8*, 457-467. https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.01.009

Halpegama, J. U., Heenkenda, K. Y., Wu, Z., Nanayakkara, K. G. N., Rajapakse, R. M. G, Bandara, A., Herath, A. C., Chen, X., & Weerasooriya, R. (2021). Concurrent removal of hardness and fluoride in water by monopolar electrocoagulation. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 9*(5), 106105. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106105

Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., & Tang, M. (2009). Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, *245*(1-3), 284-297. https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.07.013

Hanbali, M., Holail, H., & Hammud, H. (2014). Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies. *Green Chemistry Letters and Reviews*, *7*(4), 342-358. https://doi.org/10.1080/17518253.2014.955062

Hem, J. D. (1985). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water* (3rd ed). US Geological Survey Water-Supply Paper.

Jenkins, R. (1999). *X-ray fluorescence spectrometry*. Wiley.

Jodhani, K.H., Gupta, N., Dadia , S., Patel, H., Patel, D., Jamjareegulgarn, P., Singh,. S.K., & Rathnayake, U. (2025). Sustainable groundwater management through water quality index and geochemical insights in Valsad India. *Scientific Reports, 15*, 8769. https://doi.org/10.1038/s41598-025-92053-1

Kaewmee, P., Hungwe, D., & Takahashi, F. (2021). Adsorptive reduction of water hardness by a highly porous and regenerative geopolymer fabricated from coal fly ash waste with low-temperature calcination. *Environmental Science and Pollution Research*, *28*(39), 54594-54607. https://doi.org/10.1007/s11356-021-14478-1

Kannan, D., & Mani, N. (2015). Removal of hardness ($Ca^{2+,}$ $Mg^{2+}$) and alkalinity from ground water by low cost activated carbon using Eicchornia Crassipes plant. *International Journal of Institutional Pharmacy and Life Sciences, 5*(1), 2249-6807.

Keskin, S., Çakır, M., Gülyüz, N., Açıkgöz, E., & Dişli, E. (2024). *The importance of potential treatment aspects of hydrogeological and hydromineral resources in Van region for health tourism.* (pp. 67-88). Duvar Yayınları.

Kiruba, S., & Ganesan, S. (2015). FTIR and Micro-Raman spectroscopic studies of archaeological potteries recently excavated in Poompuhar, Tamilnadu, India. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *145*, 594-597. https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.055

Kobya, M., Demirbas, E., Senturk, E., & Ince, M. (2005). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, *96*(13), 1518-1521. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.005

Kozisek, F. (2020). Regulations for calcium, magnesium or hardness in drinking water in the European Union member states. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, *112*, 104589. https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2020.104589

Li, C., Liu, C., Cao, Z., Shan, M., & Bing, Y. (2023). Effect and mechanism of induced crystallization softening treatment on water quality in drinking water distribution system with high hardness water source. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(5), 110474. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110474

Liu, F., Wang, S., Wang, L., Shi, L., Song, X., Yeh, T. C. J., & Zhen, P. (2019). Coupling hydrochemistry and stable isotopes to identify the major factors affecting groundwater geochemical evolution in the Heilongdong Spring Basin, North China. *Journal of Geochemical Exploration*, *205*, 106352. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106352

Liu, W., Singh, R. P., Jothivel, S., & Fu, D. (2020). Evaluation of groundwater hardness removal using activated clinoptilolite. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*(15), 17541-17549. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06193-9

Madhusudhan, M. S., Surendra, H. J., Rajendra, H. J., Chinmay, V., & Udaygowda, U. S. (2023). Removal of hardness using natural and synthetic water treatment system for safe and sustainable

water supply in the Indian context. *Sustainable Water Resources Management*, *9*(6), 179. https://doi.org/10.1007/s40899-023-00954-8

Meng, C. (2024). Analysis of the chemical characteristics and causes of high total hardness of groundwater in Jianghan Plain, China. *Environmental Geochemistry and Health*, *46*(4), 134. https://doi.org/10.1007/s10653-024-01896-6

Mubarak, M. F., Mohamed, A. M. G., Keshawy, M., Abd elMoghny, T., & Shehata, N. (2022). Adsorption of heavy metals and hardness ions from groundwater onto modified zeolite: Batch and column studies. *Alexandria Engineering Journal*, *61*(6), 4189-4207. https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.09.041

Mulak, W., Balaž, P., & Chojnacka, M. (2002). Chemical and morphological changes of millerite by mechanical activation. *International Journal of Mineral Processing*, *66*(1-4), 233-240. https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00067-4

Naghsh, M., & Shams, K. (2017). Synthesis of a kaolin-based geopolymer using a novel fusion method and its application in effective water softening. *Applied Clay Science*, *146*, 238-245. https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.008

Öztürk, M., & Dişli, E. (2022). Hydrochemical and environmental isotopes characteristic of groundwater and controlling factors for waters' chemical composition in the iron–copper mine area of Elazığ, SE Turkey. *Environmental Chemistry*, *19*(6), 350-374.

Payus, C. M., Refdin, M. A., Zahari, N. Z., Rimba, A. B., Geetha, M., Saroj, C., ... & Oliver, P. A. (2021). Durian husk wastes as low-cost adsorbent for physical pollutants removal: Groundwater supply. *Materials Today: Proceedings*, *42*, 80-87. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.006

Pilli, S. R., Goud, V. V., & Mohanty, K. (2012). Biosorption of Cr (VI) on immobilized Hydrilla verticillata in a continuous up-flow packed bed: prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Desalination and Water Treatment*, *50*(1-3), 115-124. https://doi.org/10.1080/19443994.2012.708555

Pradhan, R. M., Behera, A. K., Kumar, S., Kumar, P., & Biswal, T. K. (2022). Recharge and geochemical evolution of groundwater in fractured basement aquifers (NW India): Insights from environmental isotopes (δ18O, δ2H, and 3H) and hydrogeochemical studies. *Water*, *14*(3), 315. https://doi.org/10.3390/w14030315

Qaidi, S. M., Atrushi, D. S., Mohammed, A. S., Ahmed, H. U., Faraj, R. H., Emad, W., ... & Najm, H. M. (2022). Ultra-high performance geopolymer concrete: A review. *Construction and Building Materials*, *346*, 128495. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128495

Ragunath, H. M. (1987). *Groundwater*. Wiley Eastern Ltd.

Ramasamy, V., Rajkumar, P., & Ponnusamy, V. (2009). Depth wise analysis of recently excavated Vellar river sediments through FTIR and XRD studies. *Indian Journal of Physics*, *83*(9), 1295-1308. https://doi.org/10.1007/s12648-009-0110-3

Sarin, V., Singh, T. S., & Pant, K. K. (2006). Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark. *Bioresource Technology*, *97*(16), 1986-1993. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.001

Sawyer, C.N., & McCarty, P. L. (1967). *Chemistry for Sanitary Engineers.* McGraw-Hill, New York.

Shang, Y., You, B., & Shang, L. (2016). China's environmental strategy towards reducing deep groundwater exploitation. https://doi.org/10.1007/s12665-016-6110-7

Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2014). *Spectrometric identification of organic compounds* (8th ed.). Wiley.

Singh, A. K., Gupta, L. K., & Singh, V. K. (2015). *A review of low-cost alternative of water treatment in rural area*. 10th all India People's Technology Congress at Kolkata. https://doi.org/10.13140/2.1.3970.1287

Sun, C., Chen, W., & Shen, Y. (2021). The seasonal and spatial distribution of hydrochemical characteristics of groundwater and its controlling factors in the eastern Loess Plateau. *Earth Science Informatics*, *14*(4), 2293-2308. https://doi.org/10.1007/s12145-021-00696-1

Thomas, H. C. (1944). Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, *66*(10), 1664-1666. https://doi.org/10.1021/ja01238a017

Verma, K. K., Singh, M., & Verma, C. L. (2018). Fluoride in water: A risk assessment perspective. *Asian Journal of Botany, 1*, 1-8.

Verma, A., Yadav, B. K., & Singh, N. B. (2021). Hydrochemical exploration and assessment of groundwater quality in part of the Ganga-Gomti fluvial plain in northern India. *Groundwater for Sustainable Development*, *13*, 100560. https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100560

Waangsir, F. W., Arnawa, G. P., Sadukh, J. J., & Suluh, D. G. (2023). The use of various filtaritaion media in lowering the level of water hardness. *Jurnal Penelitian Pendidikan IPA, 9*(3), 1182–1186. https://doi.org/10.29303/jppipa.v9i3.3086

Wang, W., Cong, J., Deng, J., Weng, X., Lin, Y., Huang, Y., & Peng, T. (2018). Developing effective separation of feldspar and quartz while recycling tailwater by HF pretreatment. *Minerals*, *8*(4), 149. https://doi.org/10.3390/min8040149

Wang, T., Cao, W., Wang, Y., Qu, C., Xu, Y., & Li, H. (2023). Surface modification of quartz sand: A review of its progress and its effect on heavy metal adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *262*, 115179. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115179

Wei, L., Hu, H., Chen, Q., & Tan, J. (2009). Effects of mechanical activation on the HCl leaching behavior of plagioclase, ilmenite and their mixtures. *Hydrometallurgy*, *99*(1-2), 39-44. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.06.003

Wei, B., Luo, X., Song, X., Guo, H., Dai, L., Zhang, H., & Wang, G. (2020). Quartz sand filter media with special wettability for continuous and efficient oil/water separation and dye adsorption. *Processes*, *8*(9), 1083. https://doi.org/10.3390/pr8091083

Widodo, C., Worokinkkin, S. P. D. A., Aridito, M. N., Nurusman, H. A., & Widyawidura, W. (2020). Utilization of bio-sand filter technology to reduce the hardness of groundwater in Bangunjiwo Village, Yogyakarta. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 477,* 012009. https://doi.org/10.1088/1755-1315/477/1/012009

World Health Organization. (2011). *Guidelines for drinking-water quality* (4th ed.).

Yan, Y., An, Q., Xiao, Z., Zheng, W., & Zhai, S. (2017). Flexible core-shell/bead-like alginate@ PEI with exceptional adsorption capacity, recycling performance toward batch and column sorption of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*, *313*, 475-486. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.099

Yang, N., Zhou, P., Wang, G., Zhang, B., Shi, Z., Liao, F., ... & Gu, X. (2021). Hydrochemical and isotopic interpretation of interactions between surface water and groundwater in Delingha, Northwest China. *Journal of Hydrology*, *598*, 126243. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126243

Yang, J., Tao, Y., Gao, Y., Wang, L., & Kang, B. (2022). Experimental study on the water–rock interaction mechanism in a groundwater heat pump reinjection process. *Journal of Water and Climate Change*, *13*(3), 1516-1533. https://doi.org/10.2166/wcc.2022.393

Yoon, Y. H., & Nelson, J. H. (1984). Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. *American Industrial Hygiene Association Journal*, *45*(8), 509-516. https://doi.org/10.1080/15298668491400197

Yue, C., Liu, J., Zhang, H., Dai, L., Wei, B., & Chang, Q. (2018). Increasing the hydrophobicity of filter medium particles for oily water treatment using coupling agents. *Heliyon*, *4*(9).

Zereffa, E. A. & Bekalo, T. B. (2017). Clay ceramic filter for water treatment. *Materials Science and Applied Chemistry*, *34*, 69-74. https://doi.org/10.1515/msac-2017-0011

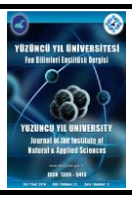
Zhang, Y. H., Jin, F., Shen, Z. T., Wang, F., Lynch, R., & Al-Tabbaa, A. (2019). Adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) onto ZSM-5 zeolite: Fixed-bed column tests, breakthrough curve modelling and regeneration. *Chemosphere, 220*, 422-431. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.170

Zhang, P., Lu, S., Li, J., Wang, J., Zhang, J., Chen, G., ... & Yin, Y. (2023). Microscopic characteristics of pore-fracture system in lacustrine shale from Dongying Sag, Bohai Bay Basin, China: Evidence from scanning electron microscopy. *Marine and Petroleum Geology*, *150*, 106156. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2023.106156

Zuo, Q., Zhang, Y., Zheng, H., Zhang, P., Yang, H., Yu, J., ... & Mai, J. (2019). A facile method to modify activated carbon fibers for drinking water purification. *Chemical Engineering Journal*, *365*, 175-182. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.047

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi

# Erzurum İçme Suyu Arıtma Tesisi Arıtılmış Suların Niteliğinin Değerlendirilmesi

**Fatma EKMEKYAPAR TORUN*[1], Mehmet TOPAL[2]**

[1]Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 25240, Erzurum, Türkiye
[2]Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı, 06400, Ankara, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: fyapar@atauni.edu.tr

**Öz:** Erzurum ili Palandöken ilçesinde bulunan içme suyu arıtma tesisi, il merkezini oluşturan Aziziye, Palandöken ve Yakutiye ilçelerine içme ve kullanma suyu dağıtımını gerçekleştirmektedir. Bu araştırmada, içme ve kullanma sularının ilgili Yönetmelik ve standartlar kapsamında kalitesini belirlemek ve sürdürülebilirliğini öğrenmek amacıyla bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda, içme suyu arıtma tesisi arıtılmış çıkış sularına ait analiz verileri Haziran 2022-Mayıs 2023 tarihleri arasında aylık periyotta tesisten alınmıştır. Karşılaştırması yapılan içme suyunda 3 adet fiziksel özellik (bulanıklık, sıcaklık (°C), renk) ve 9 adet kimyasal özellik (pH, elektriksel iletkenlik, çözünmüş oksijen, alüminyum, demir, mangan, klorür, sülfat, sodyum) olmak üzere toplam 12 adet parametrenin analizleri değerlendirilmiştir. Türk İçme Suyu Standartları'nda yer alan 17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanarak yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik'e göre Erzurum İli içme suyu arıtma tesisi çıkış sularının uygun olduğu görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Arıtma, İçme suyu, Su kalitesi

# Evaluation of the Quality of Treated Water from Erzurum Drinking Water Treatment Plant

**Abstract:** The drinking water treatment plant located in Palandöken district of Erzurum province distributes drinking and utility water to Aziziye, Palandöken and Yakutiye districts, which constitute the provincial center. In this research, the study was carried out to determine the quality of drinking and utility water within the scope of the relevant regulations and standards and to learn its sustainability. In this context, treatment plant treated effluent analysis data of drinking water samples were taken from the plant in a monthly period between June 2022 and May 2023. Analyses of a total of 12 parameters, including 3 physical properties (turbidity, temperature (C°), color) and 9 chemical properties (pH, electrical conductivity, dissolved oxygen, aluminum, iron, manganese, chloride, sulfate, sodium) were evaluated in the drinking water. According to the Regulation on Water Intended for Human Consumption, which was published in the Official Gazette dated 17.02.2005 and numbered 25730 and entered into force in the Turkish Drinking Water Standards, it was found that the effluent water of the Erzurum Province drinking water treatment plant was suitable.

**Keywords:** Drinking water, Treatment, Water quality

## 1. Giriş

Su; dünyamızda yaşayan tüm canlıların yaşamının devamı için hayat kaynağıdır ve yüzyıllardan beri yerleşik hayata geçişte gelişmeyi sağlamıştır. Medeniyet kurulacak alanların seçiminde dahi su kaynaklarına yakın alanların seçilmesi ve buralarda yaşam kurmaları suyun insan hayatındaki en önemli unsur olduğunu göstermektedir. Eski çağlardan bu zamana giderek yükselen kentleşme süreci sonucunda insanlığın en temel ihtiyaçları olan içme suyunun temin edilmesi önem göstermektedir (Özbilen, 2005; Uzundumlu ve ark., 2016). Yapılan araştırmalar neticesinde yeryüzünün %75'ini kaplayan suyun %97.5'lik kısmı okyanuslar ve denizlerde tuzlu su olarak, %2.5'lik kısmı ise tatlı su

Gönderilme Tarihi: 18.06.2025
Kabul Tarihi: 16.07.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Ekmekyapar Torun, F., & Topal, M. (2025). Erzurum içme suyu arıtma tesisi arıtılmış suların niteliğinin değerlendirilmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 683-698. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1722465

şeklinde bulunmaktadır (Gediklioğlu, 2021). Küresel tatlı su hacmi içerisinde içme suyu yaklaşık olarak 10.6 milyon km³ olarak hesaplanmaktadır. Bu istatistik, tüm dünya üzerinde yer alan suyun ise yalnızca yaklaşık %1'ini oluşturmaktadır. Dünyada temiz su kaynaklarının bu kadar az olmasına karşın nüfusun hızlı artışı, bilinçsiz kentleşme, iklim değişiklikleri, tarımsal sulama, endüstriyel üretim ve elektrik enerjisi üretimi gibi pek çok farklı alanda kullanımı tüketimin katlanarak artmasına neden olmaktadır (Ateş & Bektaş, 2016; Akın & Akın, 2017; Uzundumlu ve ark., 2020). Dünya geneli için tatlı su kaynaklarının %67-70'i tarım sektöründe sulama amaçlı, %22-23'ü endüstriyel alanda üretime dönüştürme amaçlı ve %8-10'u ise insanların günlük hayatında içme, temizlik ve diğer birtakım amaçları için kullanılmaktadır (Muslu, 2015). Ancak bireylerde ve toplumlarda çevre bilinci aynı hızda gelişmemekte ve tatlı su kaynakları sorumsuzca kullanılmaktadır. Bu durumun bir sonucu olarak kullanılabilir su miktarı giderek azalmakta ve gelecekte birçok sorunla karşı karşıya kalma riski doğmaktadır. Bu nedenle canlılar için hayati önem taşıyan sınırlı su kaynaklarının rasyonel yönetimi son yıllarda giderek artan şekilde önemli hale gelmektedir (Terzi & Dündar, 2020).

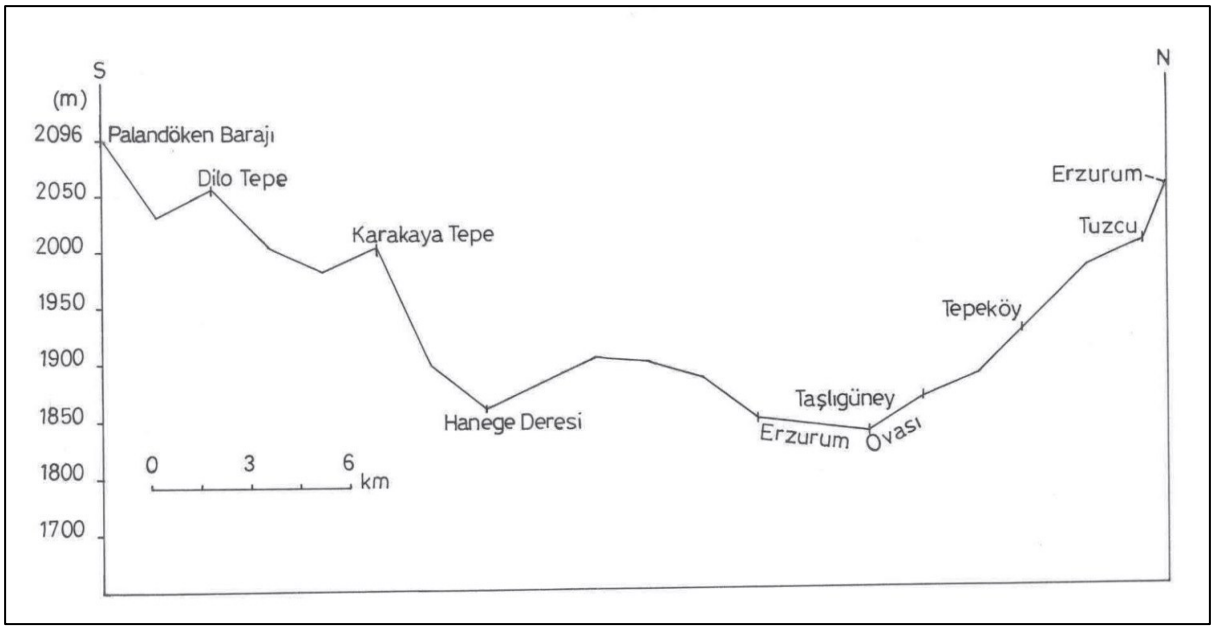
Ülkemizde içme ve kullanma suyu olarak tatlı su kullanımı gelişmiş ülkelere yakın bir oranda olup %15-16 civarındadır. Ham su, doğal ve beşerî faktörlere bağlı olarak özelliklerinde değişiklikler gösterebilir ancak verimli bir arıtma ile topluma güvenli içme ve kullanma suyu temini sağlanabilir (Gray, 2008; Muslu, 2015). Bu nedenle içme suyu kalitesi kaynak suyunun kalitesinden doğrudan etkilenir ve ilişkilidir. Ayrıca bir topluma yeni bir kaynağın içme suyu olarak seçilmesinden önce dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta da suyun kalitesinin içme için uygunluğu veya arıtılabilir olmasıdır (Karavoltsos ve ark., 2008).

Bir topluma devamlı olarak belirli bir kalite seviyesinde su sağlayabilmek için içme suyu standartları oluşturulmaktadır. Bileşikler hakkında mevcut verilerin elde edilmesi ve geliştirilmesi ile ham ve içme sularında bulunan kimyasal ve biyolojik bileşiklerin sağlık üzerindeki etkileri daha net anlaşıldığından, izlenmesi gereken parametreler ve bu parametreler için belirlenen sınır değerler günden güne güncellenmektedir (Artiola, 2004; Dombaycı, 2009). Ülkemizde içme sularının fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özellikleri için belirlenen standartlar Türk İçme Suyu Standartları (TS 266)'nda bulunmaktadır (Türk Standardı, 2005).

Bu araştırmada, Erzurum İli içme suyu arıtma tesisinden çıkan arıtılmış içme ve kullanma sularının kalitesini belirlemek ve içme suyu arıtma tesisinin Haziran 2022-Mayıs 2023 tarihleri arasında aylık periyotta olmak üzere toplam 12 aya ait arıtılmış su verileri değerlendirilerek 17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı Resmî Gazete'de yayınlanarak yürürlüğe giren İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik (İTASHY) ve TS 266 Standartları'na göre karşılaştırılması amaçlanmaktadır.

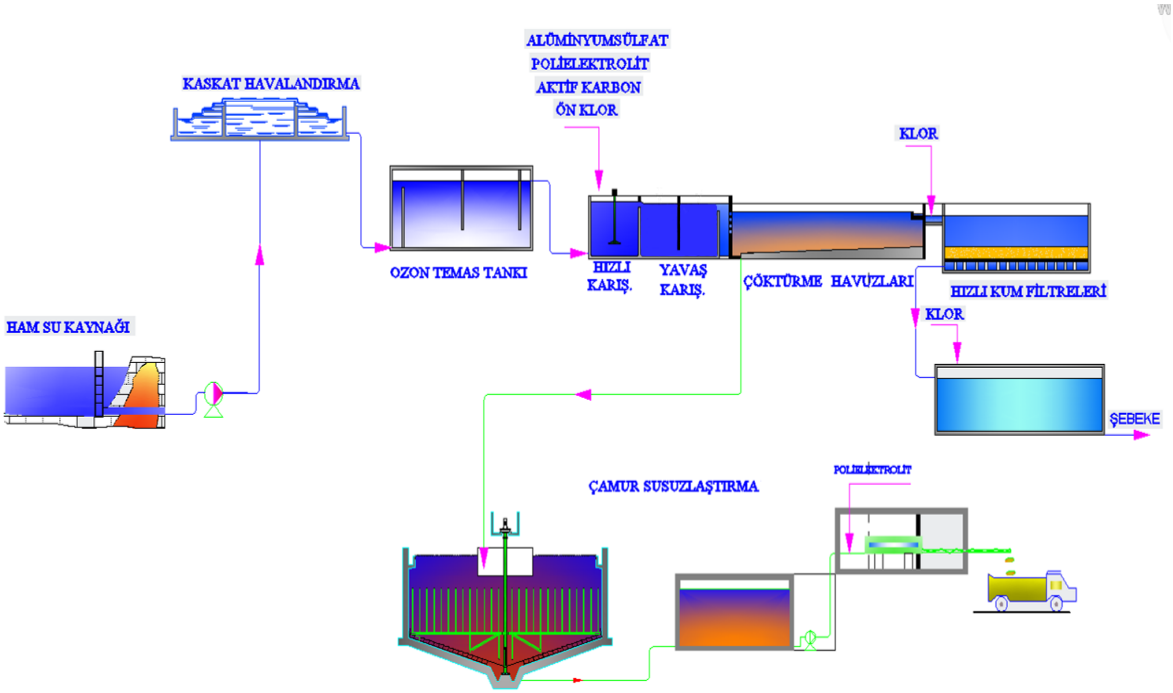
## 2. Materyal ve Metot

2001 yılında faaliyete geçen ve Lezgi deresi üzerine kurulan Palandöken Barajı'ndan gelen kaynak sularının arıtma işlemi için 2008 yılında içme suyu arıtma tesisi kurulmuştur. Palandöken Barajı'ndaki kaynak suları, 4 900 m uzunluğunda inşa edilen tünel üzerindeki su alma yapısı ve 1.5 metrelik çelik borular ile Şekil 1'de görülen yaklaşık 19 km uzunluğundaki isale hattı vasıtasıyla arıtma tesisi sahasına kadar getirilerek Erzurum ortalama il nüfusu olan 400 000 kişiye hizmet vermektedir. Şekil 2'de akış şeması verilen içme suyu arıtma tesisi; akım kontrol ve by-pass vana odası, havalandırma, ozonlama, ön klorlama, alüm ve kireç dozlama, hızlı ve yavaş karıştırma, çöktürme, filtreleme ve son klorlama ünitelerini bulundurmakta olup burada arıtılan su şebekeye içme ve kullanma suyu olarak verilmektedir. Ayrıca tesiste bulunan çamur susuzlaştırma ünitesinde, çöktürmede oluşan çamurun su muhtevası azaltılır ve tehlikeli olmayan atık olarak düzenli depolama sahasına gönderilerek bertaraf edilir.




Şekil 1. Erzurum ili kaynak suyu isale hattı kesiti.

Araştırmada; Haziran 2022-Mayıs 2023 tarihleri arasında içme suyu arıtma tesisi arıtılmış sularına ait parametre değerleri, tesisin işletilmesinden sorumlu olan Erzurum Büyükşehir Belediyesi'ne bağlı olarak çalışan Erzurum Su ve Kanalizasyon İdaresi (ESKİ)'nden temin edilmiştir. 1995 yılında kurulan ESKİ, Erzurum merkezinin yanı sıra ilçe, belde, köy ve mahallelerde su ve kanalizasyon hizmetlerini yürüterek halkın sağlıklı içme suyu temini ve atıksu yönetimi konusunda ihtiyaçlarını karşılamaktadır (Anonim, 2025). Türk Standartları Enstitüsü (TSE), Avrupa Standartları (EN), spektrofotometrik metot (SM), Çevre Koruma Ajansı (EPA) vb. metotlarla akredite olmuş içme suyu arıtma tesisine ait laboratuvarda tesis çıkış suyu parametrelerine ait ölçümler gerçekleştirilmiş olup kullanılan laboratuvar ölçüm metotları Çizelge 1'de verilmiştir.




Şekil 2. Erzurum içme suyu arıtma tesisi akış şeması.

Çizelge 1. Analizlerde kullanılan metotlar (EPA, 2002; Türk Standardı, 2005)

| Parametreler | Analiz Metotları |
|---|---|
| Bulanıklık | SM 2130 Metodu |
| Sıcaklık | SM 2550 Metodu |
| Renk | SM 2120 Metodu |
| pH tayini | TS EN ISO 10523 Metodu |
| Eİ | TS9748 EN 27888 Metodu |
| ÇO | TS EN ISO 5814 |
| Al | EPA 200-7 ICP ve TS EN ISO 17294-2 Metotları |
| Fe | EPA 200-7 ICP ve TS EN ISO 17294-2 Metodu |
| Mn | EPA 200-7 ICP ve TS EN ISO 17294-2 Metodu |
| $Cl^-$ | SM 4500 ve TS EN ISO 10304-1 Metodu |
| $SO_4^{-2}$ | TS EN ISO 10304-1 Metodu |
| Na | TS EN ISO 14911 Metodu |

Bu kapsamda, tesise ait laboratuvarda ölçümü gerçekleştirilen 3 fiziksel özellik (bulanıklık, sıcaklık(°C), renk) ve 9 kimyasal özellik (pH, elektriksel iletkenlik (Eİ), çözünmüş oksijen (ÇO), alüminyum (Al), demir (Fe), mangan (Mn), klorür ($Cl^-$), sülfat ($SO_4^{-2}$), sodyum (Na)) olmak üzere toplam 12 adet parametrenin analizleri aylık olarak incelenerek İTASHY sınır değerleri ve standartlar kapsamında uygunluk durumu değerlendirilmiştir.

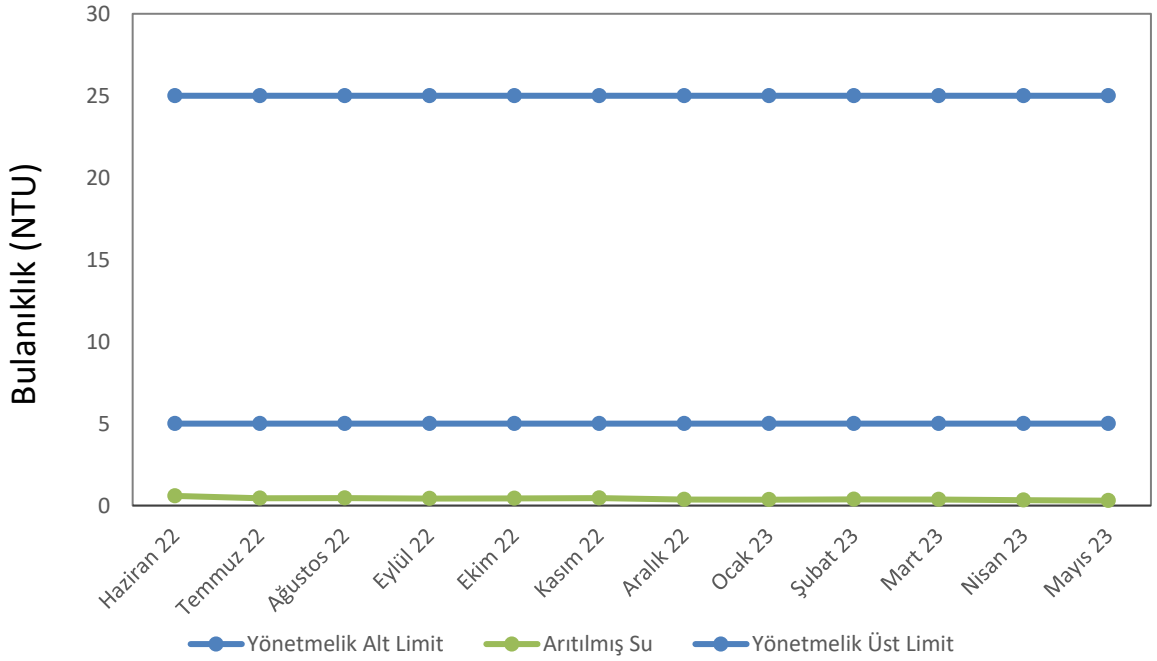
## 3. Bulgular

İçme suyu arıtma tesisi çıkış suyundan alınan 12 adet parametreye ait aylık veriler, İTASHY ve TS 266 standartlarından oluşturulan grafikler aşağıda yer almaktadır.

### 3.1. Bulanıklık değerlendirilmesi

İçme sularında bulanıklık, suda süspanse (asılı) halde bulunan maddelerin miktarını belirtir. Sudaki parçacıkların ışığı absorbe etmesi ve dağıtmasından dolayı bulanık görünüm oluşur. İçeriğindeki maddeler organik veya inorganik olabileceği gibi boyutlarının ufak olması, suyun yapısından ayrılmasını veya dip tarafa çökelmesini zorlaştırmaktadır. Su içerisinde yer alan parçacıklar bulanıklığa sebep olmalarından dolayı arıtım yapılması gerekmektedir (Akar, 2000). Bulanıklık verileri ve İTASHY'te belirtilen 5-25 NTU sınır değerleri Şekil 3'te gösterilmiştir.

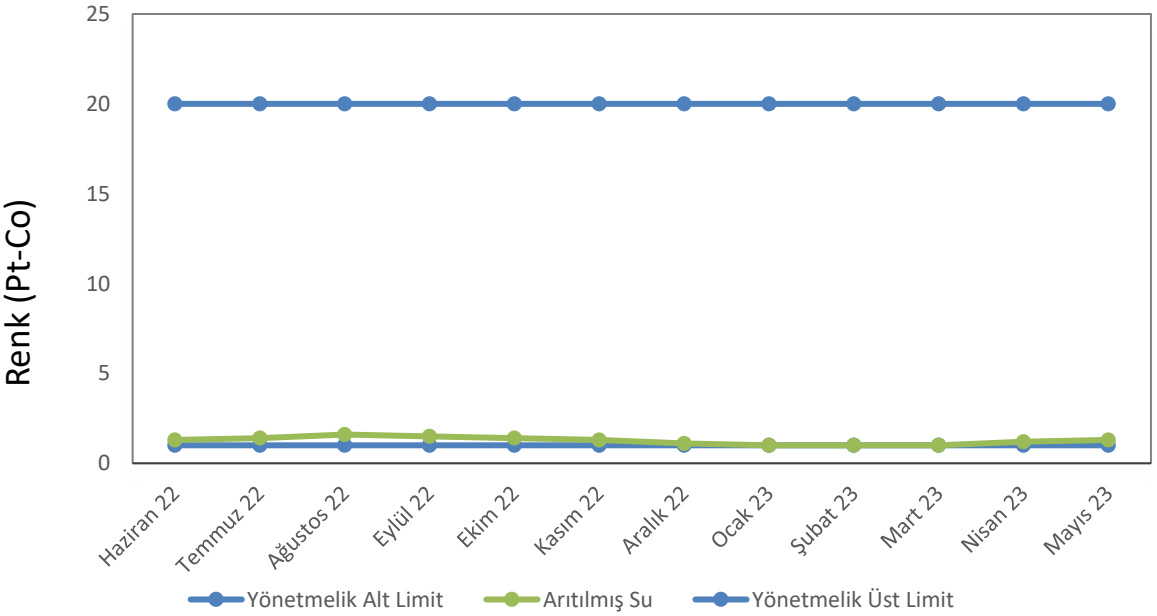
Şekil 3'te görüldüğü üzere Haziran ayında ölçülen arıtma çıkış değeri 0.59 NTU olarak ölçülmüş ve en yüksek çıkış değeri olarak belirlenmiştir. Arıtılmış çıkış suyu bulanıklık verilerinin, yıl boyunca standartlara uygun olarak yaklaşık aynı değerlerde olduğu görülmüş ve en düşük çıkış suyu verisi Mayıs ayında 0.3 NTU olarak ölçülmüştür. Haziran ve Kasım ayları arasındaki bulanıklık verilerinin az da olsa daha yüksek olmasının sebebi yaz ve sonbahar yağışları olarak gösterilebilir.




Şekil 3. Bulanıklık değerlerinin aylık değişimi.

### 3.2. Renk değerlendirilmesi

Sudaki süspanse halde bulunan ağır metaller, organik maddeler vb. suyun renk bileşenini oluşturmaktadır. Özellikle kaynak sularında ve arıtılmış sularda renk özelliği oldukça önemli olup renk oluşturan maddelerin bir an önce tespit edilmesi gerekmektedir. Ayrıca sularda renk özelliği koku, tat ve bulanıklık ile doğru orantılıdır (Güler, 1997). İnsanlar, görme organı olan gözleriyle 15 TCU (renk görme eksikliği testi)'dan daha fazla renkleri fark edemezler. Bu kapsamda içme ve kullanma sularının bu değerden düşük şekilde kullanılması uygun bulunmaktadır. Renk verileri ve İTASHY'te yer alan 1-20 Pt-Co sınır değerleri Şekil 4'te gösterilmiştir.




Şekil 4. Renk değerlerinin aylık değişimi.

Arıtılmış suya ait renk verileri yıl boyunca standartlara uygun olup yapılan analizler genel olarak renk parametresinin 1 Pt-Co civarında olduğunu göstermiştir. En yüksek değer Ağustos ayında 1.6 Pt-Co olarak belirlenmiş ve Aralık ayına kadar renk verileri sürekli düşerek 1.1 Pt-Co olarak ölçülmüştür. Ocak, Şubat ve Mart aylarında ise çıkış suyu renk verileri sabit kalmış ve 1.0 Pt-Co olarak ölçülmüştür. Nisan ve Mayıs aylarında renk değerlerinde az da olsa artış görülmüş ve Mayıs ayında çıkış suyu renk değeri 1.3 Pt-Co olarak belirlenmiştir. İçme sularında renk ve bulanıklık verilerinin doğru orantılı olması nedeniyle iki grafikte de benzer özellikler gözlemlenmiştir. Renk verilerinin yılın diğer aylarına göre yaz ve sonbahar aylarında daha yüksek olması bu zaman aralığında artan yağış miktarı ile açıklanabilir. Renk parametresinin mevsimsel olarak etkilendiği görülmektedir.

### 3.3. Sıcaklık değerlendirilmesi

İçme sularında sıcaklık, sudaki birçok kimyasal, fiziksel ve biyolojik içerikleri etkileyen önemli parametrelerden biridir. Sıcaklık artışı, birçok etkeni tetiklemekte olup özellikle suların konsantrasyonu, pH'sı, içeriğindeki kimyasalların reaksiyona girme derecesi, biyolojik bozunmaları, oksijen değeri ve miktarı gibi birçok parametreyi etkilemektedir (Eroğlu, 2012). Sıcaklık verileri ve İTASHY'te yer alan 12-25°C sınır değerleri Şekil 5'te gösterilmiştir.



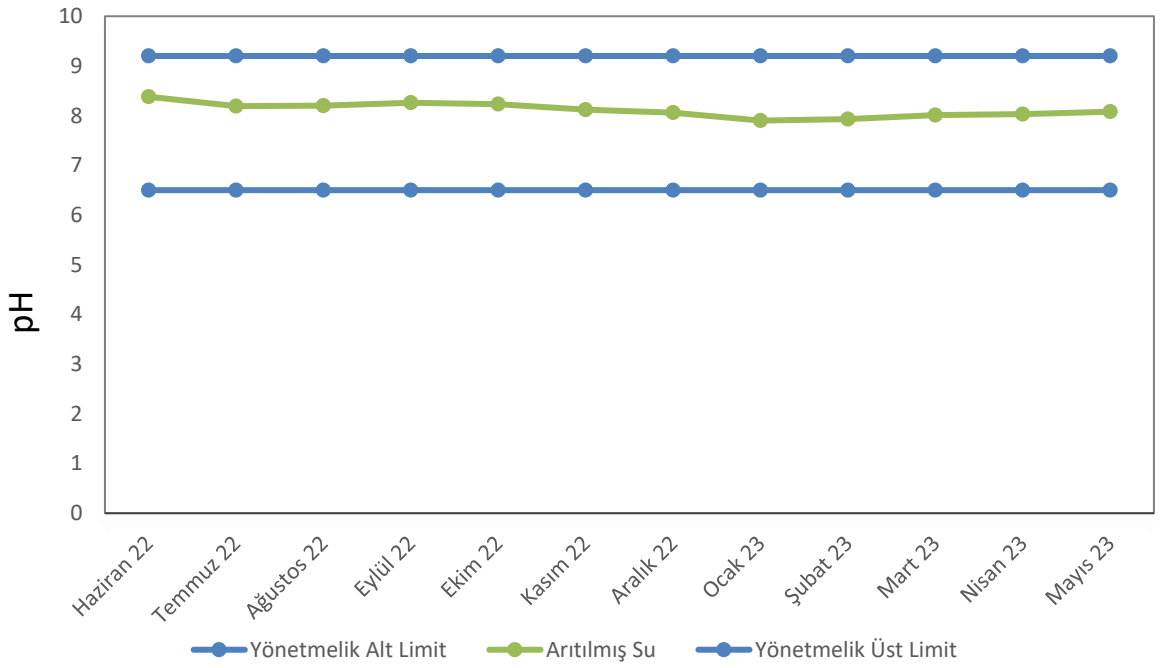

Şekil 5. Sıcaklık değerlerinin aylık değişimi.

Şekil 5'te görüldüğü üzere yaz mevsimi olmasından dolayı Haziran ayından Ağustos ayına kadar çıkış suyu sıcaklık değerleri düzenli olarak artış göstermiştir. Haziran ayında ölçülen arıtma çıkışı su sıcaklığı 16.64°C iken Ağustos ayında en yüksek sıcaklık değeri olan 21.28°C'ye yükselmiştir. Ağustos ayı sonrası sonbahar etkisi ile su sıcaklıklarında düşüş gözlenmiş olup yıl sonuna kadar düşüş devam etmiş ve Aralık ayı çıkış suyu sıcaklığı 10.98°C ölçülmüştür. Ocak ayı çıkış suyu sıcaklığı 10.61°C olarak ölçülmüş olup sıcaklık verileri içinde en düşük değer olarak belirlenmiştir. Ocak ayı itibariyle çıkış suyu verileri yükselmeye başlamış olup Mayıs ayı çıkış suyu sıcaklık değeri 17.03°C olarak ölçülmüştür.

Tesis çıkışında yıllık bazda su sıcaklığı sadece kış mevsimi olan Aralık, Ocak ve Şubat aylarında İTASHY ile tavsiye edilen 12-25°C sıcaklık aralığının altında kalmıştır. Bunun dışında maksimum sıcaklık olan 25°C değerinin aşılmadığı görülmüştür. Kış mevsiminde arıtılmış su sıcaklık verilerinin ilgili Yönetmelikte tavsiye edilen sınır değerlerinin altında kalmasının sebebi, bölgenin sert karasal iklim şartları nedeniyle hava sıcaklıklarının düşük olması ve kar yağışları olarak gösterilebilir.

### 3.4. pH değerlendirilmesi

Sudaki hidrojen atomlarının konsantrasyonlarının 10 tabanına göre eksi logaritması pH olarak tanımlanmaktadır ve içme sularından suyun asidik, bazik ve nötr durumlarını göstermektedir. Sularda hidrojen (H) atomunun artmasıyla sular asidik, hidroksil ($OH^-$) molekülünün artması sonucu ise bazik özellik göstermektedir. Asidik suların insan sağlığı açısında tehlikeli olması ve su yapılarında korozyon vb. durumlar oluşturmasından dolayı içme ve kullanma sularının bazik özellik göstermesi istenmektedir (Samsunlu, 1999). pH verileri ve İTASHY'te bulunan 6.5<pH<9.2 sınır değerleri Şekil 6'da gösterilmiştir.

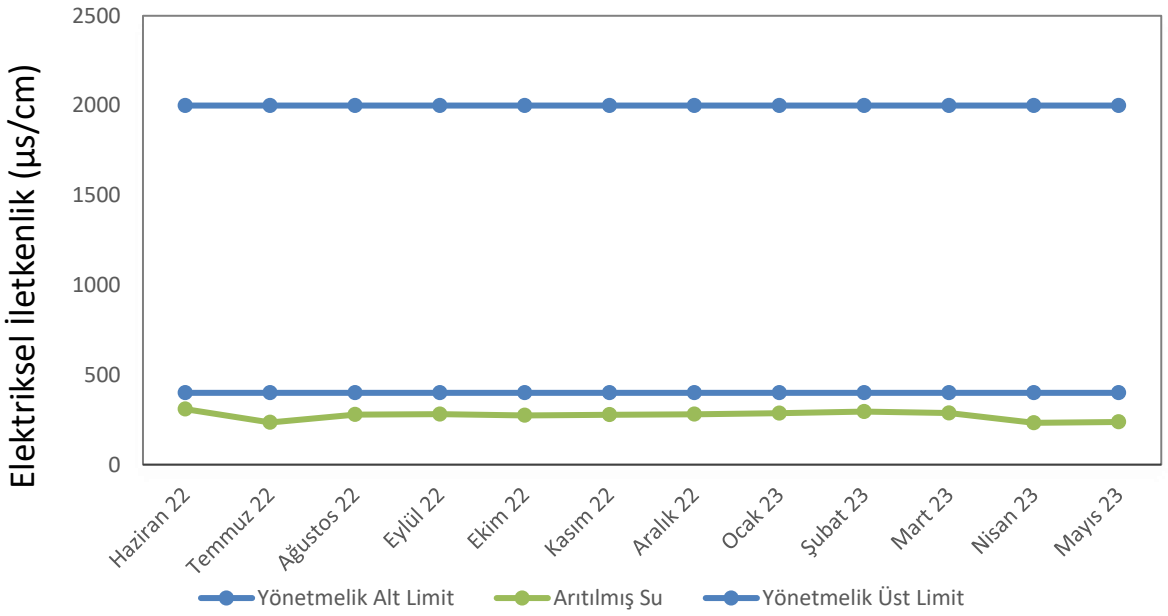



Şekil 6. pH değerlerinin aylık değişimi.

Şekil 6'da görüldüğü üzere tesise ait çıkış suyu pH değeri Haziran ayında 8,38 olarak ölçülmüş ve bu değerin yılın en yüksek çıkış suyu pH verisi olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni yaz aylarında yüksek fotosentez sonucu karbondioksit tüketimi olarak düşünülebilir. Çıkış suyu pH verileri Kasım ve Ocak ayları arasında düşüş eğilimi göstermiş olup Ocak ayında yılın en düşük pH değeri 7.90 olarak görülmüştür. Şubat ayından sonra ufak farklılıklarla verilerin arttığı gözlemlenmiş olup Mayıs ayı çıkış verisi 8.08 olarak ölçülmüştür. Yıl bazında ortalama çıkış pH verilerinin 8 üstü olduğu, sadece Ocak ve Şubat aylarında 8'in altına düştüğü tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak kış aylarında görülen yoğun kar yağışlarının uzun zaman toprak üstünde kalması sonucu kaynak suyuna karışması ve suyun asitliğinin artması gösterilebilir. İçme suyu tesisi çıkış sularının yıl bazında İTASHY sınır değerlerine göre tavsiye edilen pH aralığında kaldığı gözlemlenmiş olup arıtılmış su için istenilen sınır değerler yıl boyunca sağlanmıştır.

### 3.5. Elektriksel iletkenlik değerlendirilmesi

Su, iletkenliği olan bir kimyasal bileşiktir ve iletkenlik değerliği suda çözünmüş halde bulunan iyonların toplam ve bağıl konsantrasyonlarına, hareketliliklerine ve ölçüm sıcaklıklarına bağlıdır. Suyun iletkenliğinin belirlenmesi, suların değişik kökenli ve farklı kalitede sular olup olmadığı veya suyun kirlilik durumu hakkında bilgi verir. Eİ ile sıcaklık parametreleri arasında doğru orantı bulunmakta olup sıcaklıkların yükseldiği durumda suyun konsantrasyonu yükseleceğinden dolayı Eİ değerlerinde de artış yaşanmaktadır (Lawson, 1995). Eİ verileri ve İTASHY'te belirtilen 400-2 000 µs/cm sınır değerleri Şekil 7'de gösterilmiştir.



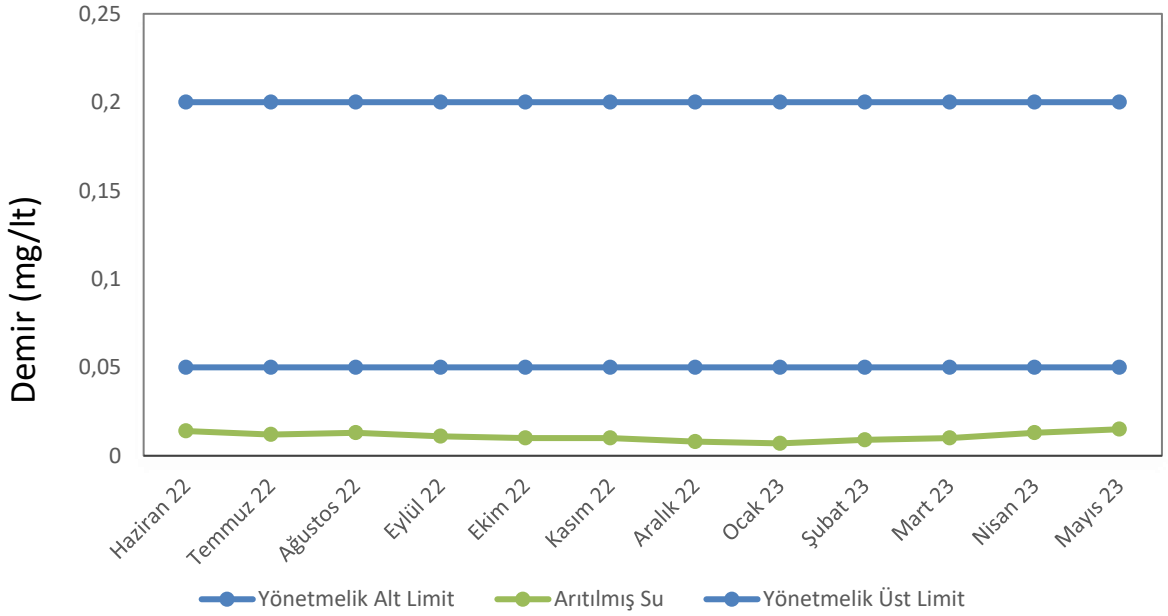

Şekil 7. Eİ değerlerinin aylık değişimi.

Şekil 7'de görüldüğü üzere tesis çıkış suyuna ait Eİ değeri Haziran ayında 309.1 µs/cm olarak ölçülmüştür. Temmuz ayı çıkış suyu Eİ değeri 235.14 µs/cm'ye düşmüş ancak Ağustos ayında yükselerek 278.97 µs/cm olarak belirlenmiştir. Ağustos ayından Mart ayına kadar küçük farklarla veriler değişmiş olup Nisan ayı çıkış verisi 233.03 µs/cm ile en düşük değer olarak ölçülmüştür. İçme suyu arıtma tesisi çıkış suyuna ait aylık verilerin oluşturduğu grafik genel anlamında değerlendirildiğinde; İTASHY ile belirtilen ve tavsiye edilen 400-2 000 µs/cm aralığındaki elektriksel iletkenlik değerlerinin aşılmadığı ancak alt sınır değerinin altında ölçüm sonuçları olduğu görülmüştür. Üst sınır değeri olan 2 000 µs/cm değeri aşılmadığı için çıkış suyu kalitesinin Eİ bakımından uygun olduğu görülmektedir.

### 3.6. Demir değerlendirilmesi

Demir minerali çoğunlukla topraklarda ve kayaçların yapısında yer almaktadır ve genellikle mangan minerali ile birlikte bulunmaktadır. Demir, yeraltı kaynak sularının özellikle kayaçlardan ve ortamda bulunan topraklardan akarak su içerisine girebilmektedir. Ayrıca suyun rengini değiştirir, paslı ve bulanık bir görünüm oluşturur ve suya metalik bir tat verir (Aydın, 2007). Çıkış suyundaki demir konsantrasyonuna ait veriler ve İTASHY'de bulunan 0.05-0.2 mg/lt sınır değerleri Şekil 8'de gösterilmiştir.

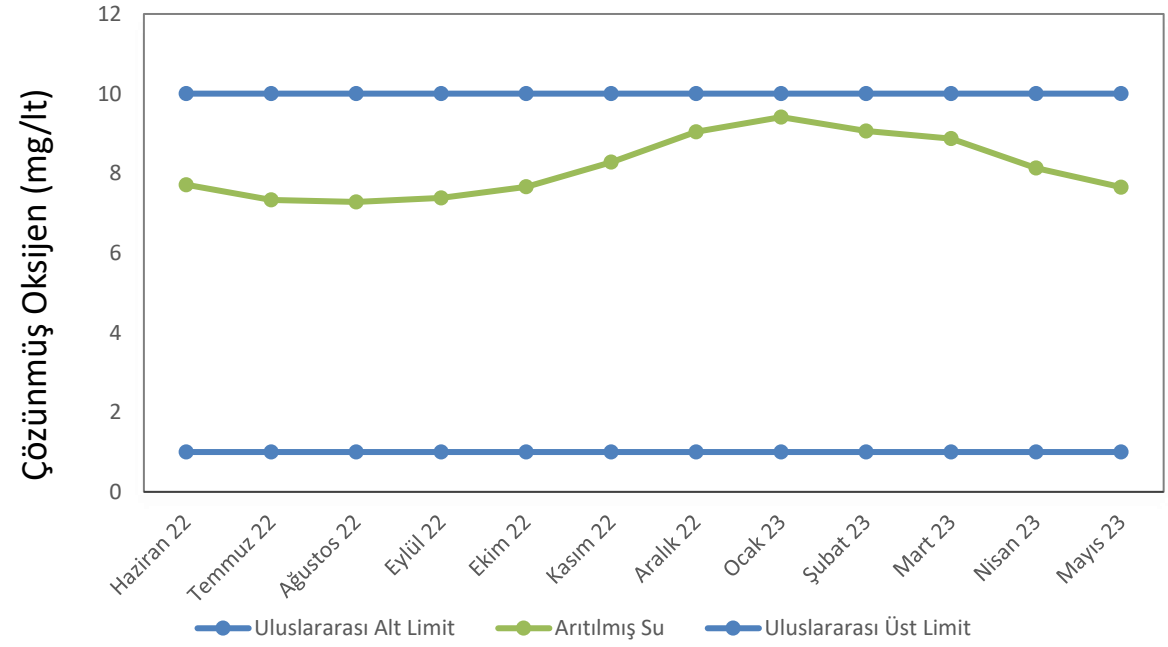
Çıkış suyu demir konsantrasyonu Haziran ayında 0.014 mg/lt iken Temmuz ayında 0.012 mg/lt olarak ölçülmüştür. Temmuz ayından Ocak ayına kadar tesise ait çıkış suyu demir verilerinde düşüş görülmüş olup Ocak ayı çıkış suyu demir konsantrasyonu 0.007 mg/l olarak belirlenmiştir. Şubat ve Mart aylarında çıkış suyu demir konsantrasyonları birbirine yakın olmakla birlikte genel olarak Ocak ayından Mayıs ayına kadar demir konsantrasyonlarında yükselmenin olduğu bir eğilim görülmektedir. Mayıs ayı çıkış suyu demir konsantrasyonu 0.015 mg/lt olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda tesis çıkış suyunun demir konsantrasyonu kış ayları hariç yıl boyunca hemen hemen 0.01 mg/lt olarak sabit bir değerde ölçülmüştür. Elde edilen verilerin, İTASHY ile belirtilen ve tavsiye edilen 0.05-0.2 mg/lt aralığında olmadığı ancak üst sınır değer olan 0.2 mg/lt'yi aşmamasından dolayı çıkış suyu kalitesinin demir açısından uygun olduğu görülmektedir.




Şekil 8. Demir değerlerinin aylık değişimi.

### 3.7. Çözünmüş oksijen değerlendirilmesi

ÇO, su içindeki çözünmüş halde bulunan oksijen miktarını belirtir. Bu nedenle su içerisindeki oksijen miktarı kirlilik açısından önemli bir parametre olup basınca, su sıcaklığına, suya oksijen sağlayan mikroorganizmalara ve suda yer alan minerallere bağlıdır (Yıldız, 1996). İTASHY'te çözünmüş oksijenle ilgili herhangi bir sınırlandırıcı ifade ve sınırlandırıcı veri bulunmamaktadır. Ancak uluslararası standartlarda 1 mg/lt ÇO değerinin oldukça az, 10 mg/lt değerinin suyun ÇO bakımından doyduğu değer olarak kabul edilmesinden dolayı 1-10 mg/lt sınır değerleridir. Çıkış suyuna ait ÇO verileri ve uluslararası sınır değerleri Şekil 9'da gösterilmiştir.

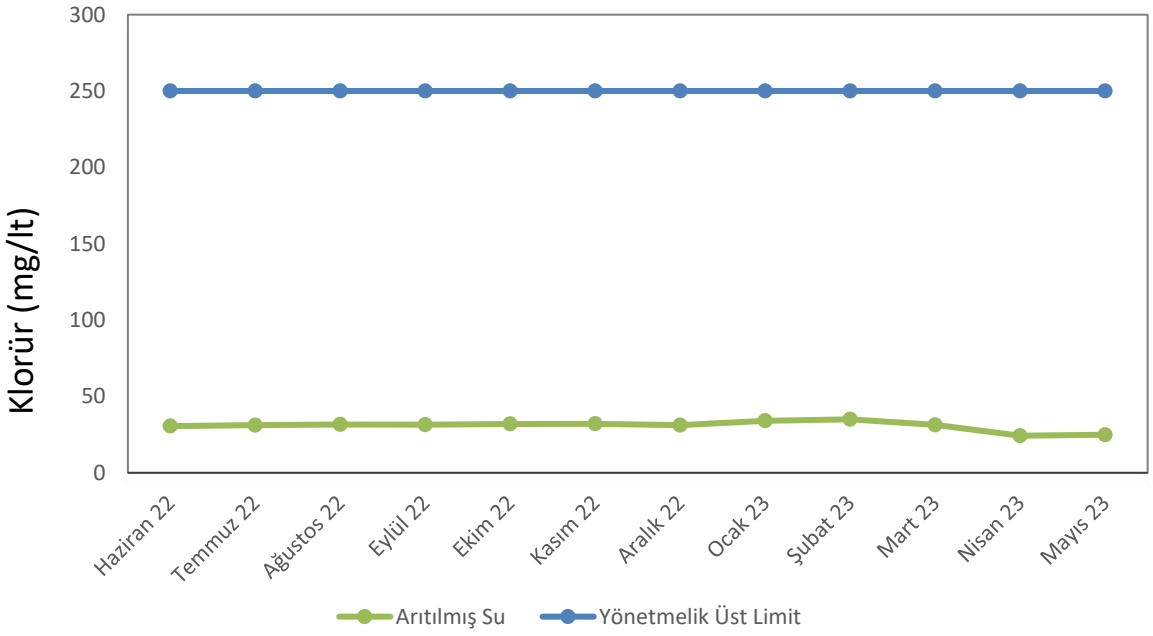



Şekil 9. ÇO değerlerinin aylık değişimi.

Şekil 9'da görüldüğü üzere Haziran ayında çıkış suyu ÇO değeri 7.71 mg/lt olarak ölçülmüştür. Bu değer Ağustos ayında 7.28 mg/lt'ye kadar düşmüştür. Yıl boyunca çıkış verileri incelendiğinde sıcaklık değerleriyle ters orantılı bir grafik oluştuğu görülmüştür. Sıcaklığın yükseldiği ilkbahar ve yaz mevsimlerinde suda oksijen miktarında düşüş, sıcaklığın düştüğü sonbahar ve kış mevsimlerde ise oksijen miktarında yükselmeler görülmüştür. En yüksek çıkış suyu ÇO konsantrasyonu 9.41 mg/lt olarak Ocak ayında ölçülmüştür. Çıkış suyu ÇO verileri, suyun soğuk olması ve iyi havalandırılması sonucunda sudaki oksijen miktarının yüksek olduğunu göstermektedir. Uluslararası standartlara göre ÇO için 1-10 mg/lt olarak belirlenen alt ve üst sınır değerler sağlandığı için tesis çıkış suyunun ÇO açısından uygun olduğu görülmektedir.

### 3.8. Klorür değerlendirilmesi

Kaynak sularında doğal halde bulunan ve klor mineralinin yükseltgenmesi sonucu oluşan klorür elementi özellikle deniz suyunda tuz konsantrasyonunun fazla olmasından dolayı yüksek miktarda bulunmaktadır (Mutluay, 1996). Yüksek klorür değerleri suyun tadını bozar, tuzluluk hissi yaratır ve içme sularında yüksek aşındırıcı özelliğe neden olur. Toprağın yeryüzüne yakın bölümünde yer alan klorür elementi su ile reaksiyonu sonucu suyun yapısına girmektedir. İTASHY'te klorür için alt sınır değeri belirtilmemiştir. Bu kapsamda klorür verileri ve İTASHY'te belirtilen 250 mg/lt üst sınır değeri Şekil 10'da gösterilmiştir.



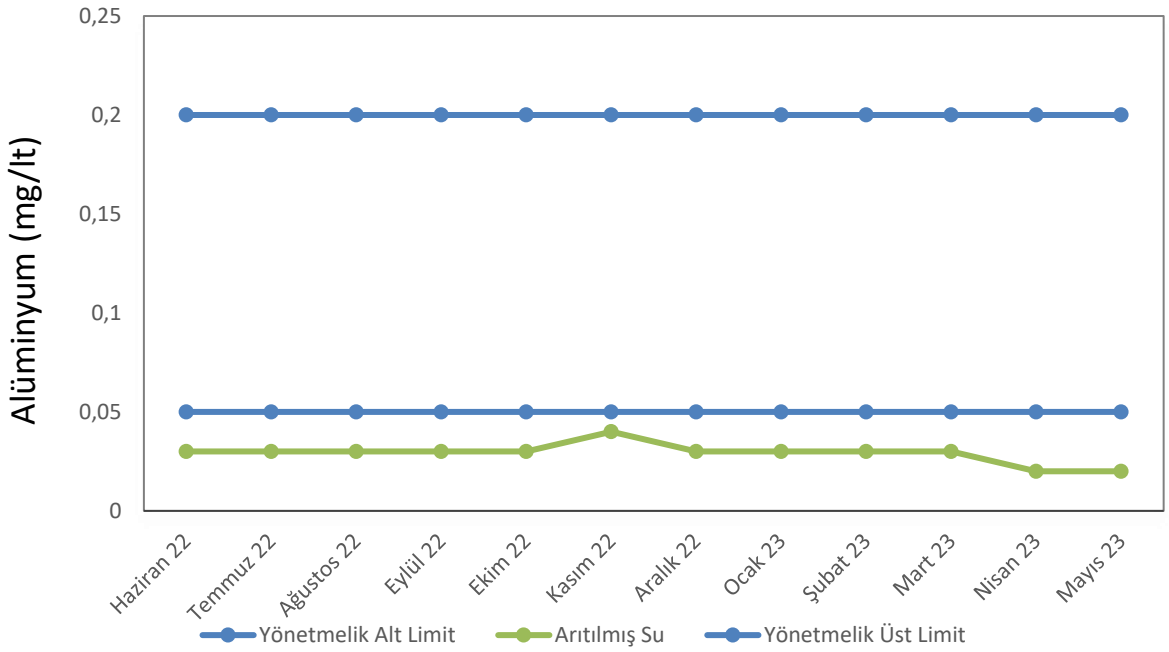

Şekil 10. Klorür değerlerinin aylık değişimi.

Haziran ayında çıkış suyu klorür konsantrasyonu 30.61 mg/lt olarak ölçülmüş ve Aralık ayına kadar değerlerin neredeyse sabit olduğu görülmüştür. Kış mevsimi dolayısıyla biraz yükselme eğilimi göstermiş olsa da ilkbahar mevsiminde sıcaklıkların yükselmesi ile tekrardan düşüş göstermiştir. Tesise ait çıkış suyu klorür konsantrasyonu Nisan ayında 24.28 mg/lt ile yılın en düşük değeri Şubat ayında ise 35 mg/lt ile en yüksek değeri olarak ölçülmüştür. İTASHY'te klorür için belirtilen üst sınır değer 250 mg/lt olduğundan çıkış suyu klorür değerlerinin su kalitesi açısından uygun olduğu görülmektedir.

### 3.9. Alüminyum değerlendirilmesi

Sudaki alüminyum seviyesi toprağa kıyasla daha düşük olup özellikle asit yağmurlarıyla topraktan içme suyuna karışmaktadır. İçme suyunda sınır değeri aşıldığı takdirde renk değişimine sebep olarak mavimsi görünüş verir. Alüminyum tuzları, aynı zamanda içme suyu arıtma tesislerinde rengin

ve bulanıklığın giderilmesi için koagülant (çöktürücü) olarak kullanılmaktadır. Alüminyum verileri ve İTASHY'te belirtilen 0.05-0.2 mg/lt sınır değerleri Şekil 11'de gösterilmiştir.



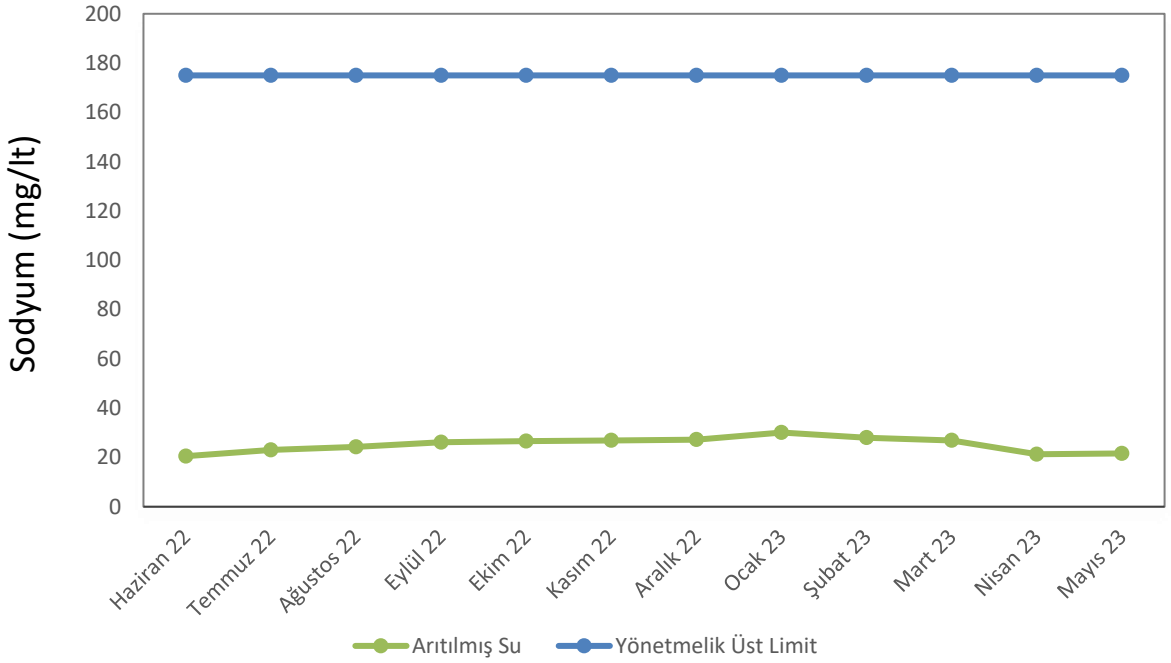

Şekil 11. Alüminyum değerlerinin aylık değişimi.

Tesise ait çıkış suyu alüminyum değerleri şekilde görüldüğü üzere Haziran ayında 0.03 mg/lt olarak ölçülmüştür. Grafikte yer alan alüminyum çıkış suyu verileri genel anlamda yıl boyunca 0.03 mg/lt ile sabit bir konsantrasyonda kalmış, sadece Kasım ayında 0.04 mg/lt, Nisan ve Mayıs aylarında ise 0.02 mg/lt olarak ölçülmüştür. Çıkış suyu verilerinin, İTASHY'te belirtilen 0.05 mg/lt alt sınır değerinden düşük olduğu tespit edilmiş, ancak üst sınır değeri olan 0.2 mg/lt değerini aşmamasından dolayı alüminyum bakımından su kalitesi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

### 3.10. Sodyum değerlendirilmesi

Sodyum, yerkabuğunda en çok bulunan elementlerdendir. Bu nedenle yumuşak ve kaygan bir metal olan sodyum doğal sularda çok sık rastlanır. Sodyum, insan vücudunda makul seviyede sinir ve kas sistemine yardımcı olması ile birlikte kan basıncının dengelenmesinde görev alır. İTASHY'te sodyum için üst sınır değer bulunmakla birlikte aralık belirtilmemiştir. Bu kapsamda sodyum verileri ve İTASHY'te verilen 175 mg/lt üst sınır değeri Şekil 12'de gösterilmiştir.

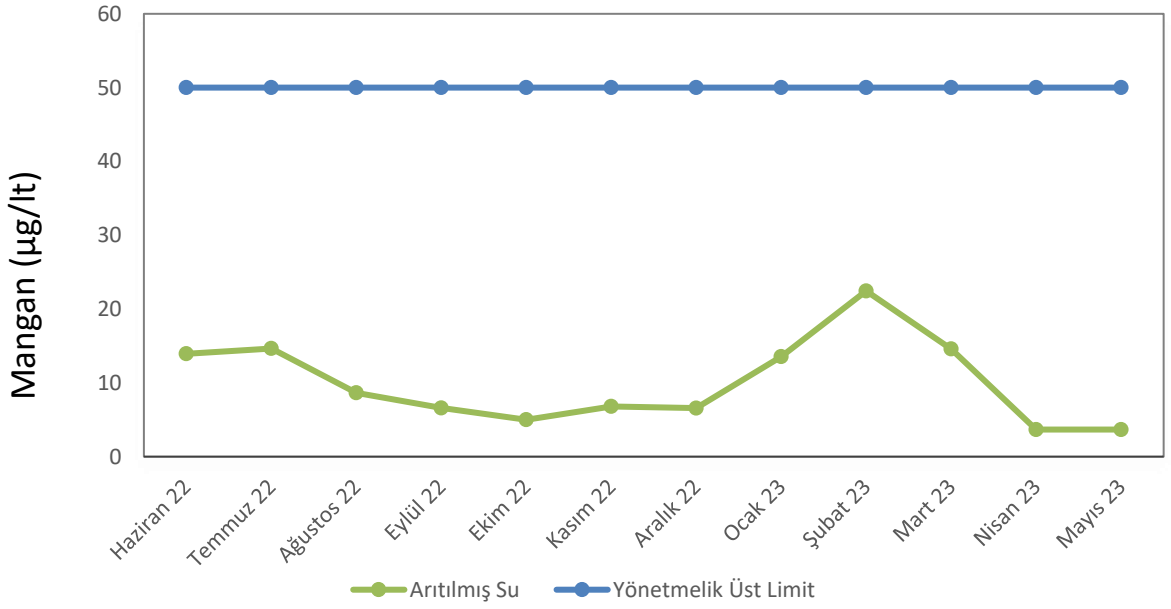
Haziran ayında tesis çıkışı sodyum konsantrasyonu 20.51 mg/lt olarak ölçülmüştür. Haziran ayından Ocak ayına kadar sürekli olarak yükselen bir eğilim gösteren sodyum verileri Şubat ayından itibaren düşmüştür. Ocak ayı çıkış suyu sodyum konsantrasyonu 30.10 mg/lt ile yıl içindeki en yüksek değer olarak ölçülmüştür. Ocak ayından Mayıs ayına kadar verilerde sürekli bir düşüş izlenmiş ve Mayıs ayı çıkış konsantrasyonu 21.59 mg/lt olarak ölçülmüştür. Aylık olarak verilen çıkış suyu sodyum konsantrasyonları İTASHY'te verilen üst sınır değeri olan 175 mg/lt değerini aşmadığı için su kalitesi açısından uygun olarak görülmektedir.




Şekil 12. Sodyum değerlerinin aylık değişimi.

### 3.11. Mangan değerlendirilmesi

Mangan, yaygın olarak toprakta bulunan ve yağmurlar vasıtasıyla yeraltı sularına karışan doğal bir mineraldir. İçme sularında belirli bir seviyede olması gereken mangan minerali yüksek konsantrasyonda bulunması durumunda zaman içerisinde tat, koku ve renk problemleri oluşturarak sularda kirliliğe sebebiyet vermektedir. Endüstriyel sularda bulunması, tıpkı demir elementi gibi boruların tıkanmasına ve korozif etki yapmasına, bazı zararlı bakterilerin de çoğalmasına neden olmaktadır. Bu kapsamda mangan arıtımı sular için son derece önemlidir. İTASHY'te mangan minerali için üst sınır değeri bulunmakla birlikte aralık belirtilmemiştir. Bu kapsamda mangan verileri ve İTASHY'te belirtilen 50 µg/lt sınır değeri Şekil 13'te gösterilmiştir.

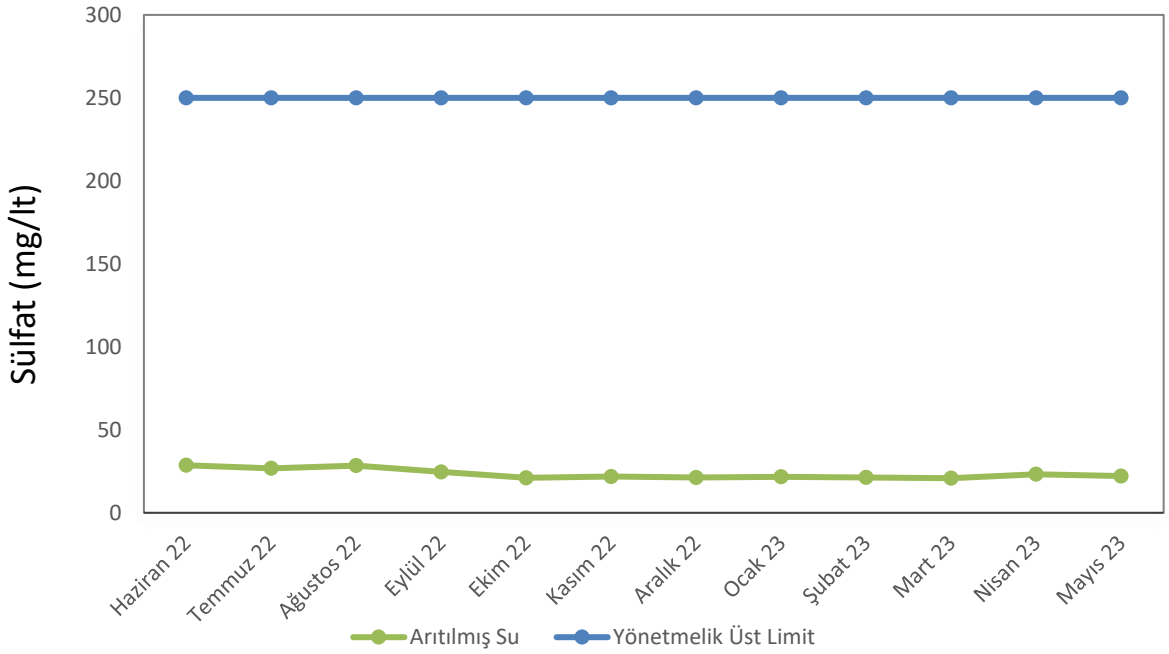



Şekil 13. Mangan değerlerinin aylık değişimi.

Şekil 13'te görüldüğü üzere Haziran ayında ölçülen tesis çıkış suyu mangan konsantrasyonu 13.94 µg/lt olarak ölçülmüştür. Çıkış suyu verileri yıl boyunca incelendiğinde sürekli değişiklik göstermiş, bazı aylar yüksek, bazı aylar ise nispeten daha düşüktür. Özellikle kış ayları olan Aralık, Ocak ve Şubat aylarında mangan değerleri sürekli olarak yükselme göstermiştir. Şubat ayında çıkış suyunda yılın en yüksek mangan konsantrasyonu 22.45 µg/lt olarak ölçülmüştür. Mangan su içerisinde doğal halde çözünemeyen ve çözünen formlarda bulunmaktadır. Su içerisinde yer alan +2 değerlikteki mangan çözünemeyen formdadır fakat oksijen ile teması sonucunda suda istenmeyen +4 değerlikteki mangan formuna ulaşmaktadır. Özellikle kış aylarında su sıcaklıklarının düşmesi ve su içerisindeki oksijen miktarında artış yaşanması sonucu mangan konsantrasyonunda yükseliş olduğu düşünülmektedir. Bununla beraber yıl boyunca çıkış suyu verileri incelendiğinde yüksek bir arıtma veriminin sağlandığı görülmektedir. Baharda hava sıcaklığının yükselmesiyle beraber Nisan ve Mayıs aylarında en düşük mangan konsantrasyonu ölçülmüş ve 3.67 mg/lt olarak belirlenmiştir. İTASHY'te mangan konsantrasyonu için belirtilen üst sınır değer 50 µg/lt olduğundan tesisteki çıkış suyu mangan verilerinin su kalitesi bakımından uygun olduğu görülmektedir.

### 3.12. Sülfat değerlendirilmesi

Sülfatlar birçok mineralde ve su kaynaklarında doğal olarak bulunur. Genellikle en yüksek seviyeleri yeraltı sularında ölçülmektedir. Sülfat bileşikleri, çeşitli reaksiyonlar sonucunda suda toksitite, koku ve korozif etki yaptığı için önemli kirleticiler durumundadır (WHO, 1984). İTASHY'te sülfat iyonu için üst sınır değer bulunmakla birlikte aralık belirtilmemiştir. Bu kapsamda sülfat verileri ve İTASHY'te belirtilen 250 mg/lt sınır değeri Şekil 14'te gösterilmiştir.




Şekil 14. Sülfat değerlerinin aylık değişimi.

Çıkış suyu sülfat verileri yıl boyunca izlendiğinde mevsimsel dalgalanmaların olmadığı, yaz mevsiminden sonra konsantrasyonlarda az miktarda düşüş olduğu görülmektedir. Haziran ayı çıkış suyu sülfat konsantrasyonu 28.63 mg/lt, Ekim ayı çıkış suyu sülfat konsantrasyonu ise 21.04 mg/lt olarak ölçülmüştür. Ekim ayından Mayıs ayına kadar grafikte görüldüğü üzere veriler neredeyse sabit bir ilerleme göstermiş olup Mayıs ayı çıkış suyu sülfat değeri 22.1 mg/lt olarak ölçülmüştür. Çıkış suyunda bulunan sülfat konsantrasyonunda özellikle bulanıklık, renk vs. gibi parametrelerin arıtımında kullanılan $Al_2SO_4$ gibi kimyasalların etkili olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca düşük alkalinite oluştuğu zamanlarda metal boruların aşınması sonucunda da sülfat değerlerinde yükselme görülebilmektedir.

İTASHY'te sülfat için belirtilen üst sınır değer 250 mg/lt olup çıkış suyu sülfat verileri sınır değerin altında olduğundan su kalitesi bakımından uygun olarak görülmüştür.

## 4. Tartışma ve Sonuç

Bu araştırmada, Erzurum iline ait içme ve kullanma suları arıtma tesisinin Haziran 2022- Mayıs 2023 arası 12 aylık arıtılmış su verileri değerlendirilmiştir. İçme ve kullanma suları için hazırlanan ilgili Yönetmelik ve standartlar kapsamında, 12 adet parametre için tesisten elde edilen veriler grafikler şeklinde verilmiş olup elde edilen sonuçlar aşağıda yer almaktadır;

- Bulanıklık verilerinin aylık periyotta incelenmesi sonucunda en yüksek çıkış suyu bulanıklık değeri 0.59 NTU olarak Haziran ayında ölçülmüş ve yılın en yüksek çıkış değeri olarak belirlenmiştir. Arıtılmış çıkış suyu bulanıklık verilerinin, Haziran ve Kasım ayları arasında az da olsa daha yüksek olmakla beraber yıl boyunca standartlara uygun olarak yaklaşık aynı değerlerde olduğu görülmüştür. Mayıs ayı çıkış suyu verisi 0.3 NTU olarak ölçülmüş ve yılın en düşük çıkış suyu bulanıklık verisi olarak belirlenmiştir. Bulanıklık verilerinin İTASHY'te belirtilen ve tavsiye edilen 5-25 NTU aralığında bulunmadığı ancak üst sınır değer olan 25 NTU değerinden de yüksek olmadığı için Erzurum içme suyu arıtma tesisi çıkış sularının bulanıklık parametresi açısından uygun olduğu görülmüştür.
- Arıtılmış su renk verileri yıl boyunca standartlara uygun olup genel olarak analizlerde 1 Pt-Co civarında değerler ölçülmüştür. En yüksek değer Ağustos ayında 1.6 Pt-Co olarak belirlenmiş ve Aralık ayına kadar renk verileri sürekli düşerek 1.1 Pt-Co olarak ölçülmüştür. Ocak, Şubat ve Mart aylarında ise en düşük renk verileri elde edilmiştir. Çıkış suyu renk verileri bu aylarda sabit kalmış ve 1.0 Pt-Co olarak ölçülmüştür. Nisan ve Mayıs aylarında renk değerlerinde az da olsa artış görülmüş ve Mayıs ayında çıkış suyu renk değeri 1.3 Pt-Co olarak belirlenmiştir. Erzurum içme suyu tesisi arıtılmış sularının İTASHY'te belirtilen ve tavsiye edilen 1-20 Pt-Co aralığında bulunmasından dolayı renk parametresi açısından uygun olduğu sonucuna varılmıştır.
- Tesisten çıkan arıtılmış suların sıcaklık değerleri yıl bazında incelendiğinde mevsimsel olarak belirgin farklılıklar görülmüştür. Ağustos ayında en yüksek sıcaklık değeri 21.28°C olarak ölçülmüştür. Özellikle Aralık, Ocak ve Şubat aylarında suda belirgin bir sıcaklık düşüşü görülmüş olup en düşük su sıcaklığı Ocak ayında 10.61°C olarak ölçülmüştür. Kış aylarında ölçüm sonuçlarının İTASHY'te belirtilen ve tavsiye edilen 12-25°C'nin altında kalmasıyla beraber üst sınır değer olan 25°C'nin üstünde olmamasından dolayı Erzurum içme suyu tesisi arıtılmış sularının sıcaklık parametresi açısından uygun olduğu sonucuna varılmıştır.
- pH verilerinin incelenmesi sonucunda yıl boyunca arıtılmış suların pH değerlerinin 7.90 ile 8.38 aralığında değiştiği ve bazik özellik gösterdiği görülmüştür. Erzurum içme suyu arıtma tesisi çıkış sularının pH değerleri İTASHY'te belirtilen ve tavsiye edilen 6.5<pH<9.2 aralığında bulunduğundan dolayı su kalitesi açısından uygun olarak görülmüştür.
- Çıkış suyu Eİ verileri incelenmiş ve yıl boyunca 240 ile 340 µs/cm aralığında değiştiği görülmüştür. Eİ değeri en yüksek Haziran ayında 309.1 µs/cm olarak ölçülmüştür. Nisan ayı çıkış verisi ise 233.03 µs/cm ile en düşük değer olarak ölçülmüştür
  İçme suyu arıtma tesisi çıkış suyuna ait aylık verilerin oluşturduğu grafik genel anlamında değerlendirildiğinde; İTASHY ile belirtilen ve tavsiye edilen 400-2 000 µs/cm aralığındaki Eİ değerlerinin aşılmadığı ancak alt sınır değerinin altında ölçüm sonuçları olduğu görülmüştür. Üst sınır değeri olan 2 000 µs/cm değeri aşılmadığı için çıkış suyu kalitesinin Eİ bakımından uygun olduğu sonucuna varılmıştır.
- Çıkış suyuna ait demir verilerinin incelenmesi sonucunda en düşük konsantrasyon Ocak ayında 0.007 mg/l olarak belirlenmiştir. Şubat ve Mart aylarında çıkış suyu demir konsantrasyonları birbirine yakın olmakla birlikte genel olarak Ocak ayından Mayıs ayına kadar demir konsantrasyonlarında yükselmenin olduğu görülmüştür. Mayıs ayı çıkış suyu demir konsantrasyonu yıl içinde ölçülen en yüksek değer olup 0.015 mg/lt olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda tesis çıkış suyunun demir konsantrasyonu kış ayları hariç yıl boyunca hemen hemen 0.01 mg/lt olarak sabit bir değerde ölçülmüştür. Elde edilen verilerin, İTASHY ile belirtilen ve

tavsiye edilen 0,05-0,2 mg/lt aralığında olmadığı ancak üst sınır değer olan 0,2 mg/lt'yi de aşmadığı için çıkış suyu kalitesinin demir açısından uygun olduğu görülmüştür.

- Çıkış suyu ÇO verilerinin incelenmesi sonucunda sudaki oksijen miktarının yıl bazında özellikle kış mevsimlerinde yüksek olduğu ve bu yüksekliğin sıcaklığın arttığı mevsimlere doğru düştüğü belirlenmiştir. En yüksek çıkış suyu ÇO konsantrasyonu 9.41 mg/lt olarak Ocak ayında ölçülmüştür. Bu değer Ağustos ayında 7.28 mg/lt'ye kadar düşmüştür. Ülkemizde bulunan yönetmeliklerde ve TS standartlarında çözünmüş oksijen için herhangi bir aralık veya üst sınır değer bulunmamaktadır. Uluslararası standartlara göre ÇO için uygun aralık 1-10 mg/lt olarak belirlenmiştir. Sonuçlar değerlendirilirken uluslararası standartlar göz önünde bulundurulmuş olup Erzurum içme suyu arıtma tesisi çıkış sularının çözünmüş oksijen parametresi açısından uygun olduğu görülmüştür.
- Tesise ait arıtılmış suların aylık periyotta alınan klorür verilerinin incelemesi sonucunda Haziran ayından Aralık ayına kadar değerlerin neredeyse sabit olduğu görülmüştür. Çıkış suyunda klorür konsantrasyonları kış mevsimi dolayısıyla biraz yükselme eğilimi göstermiş olsa da ilkbahar mevsiminde sıcaklıkların yükselmesi ile tekrardan düşüş göstermiştir. Çıkış suyu klorür konsantrasyonu Nisan ayında 24.28 mg/lt ile yılın en düşük değeri, Şubat ayında ise 35 mg/lt ile en yüksek değeri olarak ölçülmüştür. İTASHY'te klorür için belirtilen üst sınır değer 250 mg/lt olduğundan çıkış suyu klorür değerlerinin su kalitesi açısından uygun olduğu sonucuna varılmıştır.
- Alüminyum çıkış suyu verileri genel anlamda yıl boyunca 0.03 mg/lt ile sabit bir konsantrasyonda kalmış, sadece Kasım ayında 0.04 mg/lt, Nisan ve Mayıs aylarında ise 0.02 mg/lt olarak ölçülmüştür. Çıkış suyu verilerinin, İTASHY'te belirtilen 0.05 mg/lt alt sınır değerinden düşük olduğu tespit edilmiş, ancak üst sınır değeri olan 0,2 mg/lt değerini aşmamasından dolayı alüminyum parametresi bakımından su kalitesi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.
- Tesis çıkışı sodyum konsantrasyonu en düşük değeri Haziran ayında 20.51 mg/lt olarak ölçülmüştür. Haziran ayından Ocak ayına kadar sürekli olarak yükselen bir eğilim gösteren sodyum verileri Şubat ayından itibaren düşmüştür. Ocak ayı çıkış suyu sodyum konsantrasyonu 30.10 mg/lt ile yıl içindeki en yüksek değer olarak ölçülmüştür. Aylık olarak verilen çıkış suyu sodyum konsantrasyonları İTASHY'te verilen üst sınır değeri olan 175 mg/lt değerini aşmadığı için su kalitesi açısından uygun olarak görülmüştür.
- Arıtılmış suların mangan verilerinin yıl bazında incelenmesi sonucunda sürekli değişen bir durum gözlenmiştir. Özellikle kış ayları olan Aralık, Ocak ve Şubat aylarında mangan konsantrasyonları sürekli olarak yükselme göstermiş ve Şubat ayında 22.45 µg/lt ile en yüksek mangan değeri ölçülmüştür. Bu verinin, İTASHY'te belirtilen üst sınır değer olan 50 µg/lt değerinden yüksek olmamasından dolayı Erzurum içme suyu tesisi arıtılmış sularının mangan parametresi açısından uygun olduğu sonucuna varılmıştır.
- Arıtılmış suların sülfat verilerinin yıl içinde 20 ile 29 mg/lt aralığında değiştiği görülmüştür. Veriler incelendiğinde yıl boyunca mevsimsel dalgalanmaların olmadığı izlenmiştir. İTASHY'te belirtilen ve üst sınır değer olan 250 mg/lt değerinden yüksek olmamasından dolayı Erzurum içme suyu tesisi arıtılmış sularının klorür parametresi açısından uygun olduğu görülmüştür.

Erzurum ilinin içme ve kullanma suyu kalitesini belirlemek için incelenen 12 parametreden sülfat, mangan, sodyum, klorür, çözünmüş oksijen, pH ve renk parametrelerinin standartlarda bulunan ve tavsiye edilen aralıkta olduğu belirlenmiştir. Bulanıklık, sıcaklık (Aralık, Ocak ve Şubat ayları), elektriksel iletkenlik, demir ve alüminyum parametrelerinin ise standartlarda verilen ve tavsiye edilen aralıkta olmadığı görülmektedir. Tüm bu değerlendirmeler sonucunda her ne kadar bazı parametreler tavsiye edilen aralıkta olmasa da Yönetmelik üst limit değerini tüm parametrelerin aşmamasından dolayı arıtma tesisinden çıkan içme ve kullanma sularının 17.02.2005 tarih ve 25730 sayılı İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmeliğin ilgili sınır değerlerine ve Türk Standartları Enstitüsü'nün ilgili standartlarına uygun olduğu görülmüştür.

## Kaynakça

Akar, A. (2000). *İçme suyu kalitesi açısından kirlilik parametrelerinin irdelenmesi.* (Yüksek Lisans), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

Akın, M., & Akın, G. (2017). Suyun önemi, Türkiye'de su potansiyeli, su havzaları ve su kirliliği. *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi, 47*(2), 105-118.

Anonim. (2025). Erzurum İçme Suyu Arıtma Tesisi İşletme ve Bakım Dokümanları. www.eski.gov.tr

Ateş, H., & Bektaş, M. (2016). Ortadoğu'da su savaşı ihtimali. *Yeni Türkiye Dergisi*, *8*, 392-403.

Artiola, J. F. (2004). Monitoring surface waters. In *Environmental Monitoring and Characterization* (pp. 141-161). Academic Press.

Aydın, Ö. F. (2007). *İstanbul ilinde Samandıra, Sarıgazi ve Taşdelen beldelerinde içme ve kullanma suyu durumu.* (Yüksek Lisans), Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Düzce, Türkiye.

Dombaycı, K. (2009). *Erzurum içme suyunun bazı fiziksel ve kimyasal kalite parametreleribakımından gözlenmesi ve değerlendirilmesi.* (Yüksek Lisans Tezi), Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

EPA (United States Environmental Protection Agency) (2002). Manual Report for List of Chemical Priority. USA.

Eroğlu, M. (2012). *Aksaray ili merkez ilçesinin yüzey ve yeraltı su potansiyelinin ve su kalite parametrelerinin belirlenmesi.* (Yüksek Lisans Tezi), Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray, Türkiye.

Gediklioğlu, H. (2021). *Balıkesir ili merkez içme suyu arıtma tesisi su kalitesinin yıllık değişiminin değerlendirilmesi ve revizyon önerisi.* (Yüksek Lisans Tezi), Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir.

Gray, N. F. (2008). *Drinking water quality. Problems and solutions*. Cambridge University Press, 2nd edition, 48-50.

Güler, Ç. (1997). Su kalitesi. *Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi* No: 43, 9-46.

Karavoltsos, S., Sakellari, A., Mihopoulos, N., Dassenakis, M., & Scoullos, M. J. (2008). Evaluation of the quality of drinking water in regions of Greece. *Desalination*, *224*(1-3), 317-329. https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.06.013

Lawson, T. B. (1995). Fundementals of aquacultural engineering chapman- Hall. *An Internetional Thomson Publishing Company, U.S.A*. 3-335.

Muslu, A. V. (2015). *Dünyada ve Türkiye'de suyun fiyatlandırılması*. (Uzmanlık Tezi), Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Ankara, Türkiye.

Mutluay, H., & Demirak, A. (1996). *Su kimyası*. Beta Basım Dağıtım, 21-71.

Özbilen, M. V. (2005). Su sektöründeki gelişmeler ve bunun karşısında kent ve bölge plancılarının duruşu. *Planlama*, *2*(32), 53-61.

Resmî Gazete. (2005). *İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik*. Tarih 17.02.2005, Sayı:25730.

Samsunlu, A. (1999). *Çevre mühendisliği kimyası*. Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, 164-353.

Terzi, Ö., & Dündar, C. (2020). Ülkemizde son 10 yılda içme ve kullanma suyu ile ilişkili üretilen tezlerin niteliksel değerlendirilmesi. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, *77*(EK-4), 211-218.

Türk Standardı. (2005). *İnsani Tüketim Amaçlı Sular (Standart No. 266).* Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Uzundumlu, A. S., Fakıoğlu, Ö., Köktürk, M., & Temel, T. (2016). Erzurum ilinde en uygun içme suyu tercihinin belirlenmesi. *Alinteri Journal of Agriculture Science, 30*(1), 1-7.

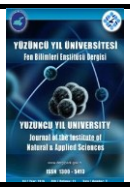
Uzundumlu, A., Aşkan, E., & Çelik, Z. (2020). İçme suyu olarak belediye şebeke suyunun tüketici tercihlerindeki yerinin belirlenmesi: Iğdır ili örneği. *Journal of the Institute of Science and Technology*, *10*(2), 1350-1360. https://doi.org/10.21597/jist.681341

World Health Organization, (1984). *Fluorine and Fluorides in Environmental Health Criteria*. (36) 25-26.

Yıldız, N. (1996). *Şanlıurfa içme suyu sisteminin kalite kontrol parametreleri açısından incelenmesi*. (Yüksek Lisans), Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, Türkiye.

1

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed



Research Article / Review Article

# A Paradigm on the Qualitative Behavior of Dynamical Systems Inspired by Circuit Theory

**Muzaffer ATEŞ[1], Muhammet ATEŞ[2]**

[1]Van Yuzuncu Yil University, Engineering Faculty, Electrical Electronics Engineering, 65080, Van, Türkiye
[2]Van Yuzuncu Yil University, Van Vocational School of Higher Education, Electronics and Automation, 65080, Van, Türkiye
*Corresponding author e-mail: ates.muzaffer65@gmail.com

**Abstract:** In this paper, we consider the qualitative analysis of a liquid mechanical tank system with an electrical model. In the prototype phase, such models are more flexible like the construction process of the first nuclear reactors. The mathematical model of this dynamic system is nonlinear and time-varying. Here, physical principles and engineering specifications will be used to find unique results without any mathematical approximation. The energy function of the system is constructed with intuitive physical principles. The system also will be discussed with and without feedback control laws. Global asymptotic controllability of the equilibrium point of the system will be determined. The literature presents us, the level control works with a few multi-tanks up to six. We generalize those with $n-$tanks from a different theoretical perspective. The readymade system and candidate Lyapunov function will not be used here; the study will be conducted by constructing them. The effectiveness of the control mechanism will be determined by both theoretical analysis and simulation. According to the proposed algorithm, the measurement of liquid levels in tanks can be made in volts anywhere in the system, collectively or individually. The algorithm is clear, not large time-consuming and the solution cost is not expensive. Some simulations are also presented that validate our theoretical predictions.

**Keywords:** Liquid level control, Lyapunov, Passivity, PD control, Stability

# Devre Teorisinden Esinlenerek Dinamik Sistemlerin Niteliksel Davranışı Üzerine Bir Paradigma

**Öz**: Bu makalede, elektriksel bir modele sahip sıvı mekanik tank sisteminin nitel analizini ele alıyoruz. Prototip aşamasında, bu tür modeller ilk nükleer reaktörlerin inşa süreci gibi daha esnektir. Bu dinamik sistemin matematiksel modeli doğrusal olmayan ve zamanla değişendir. Burada, herhangi bir matematiksel yaklaşım olmaksızın benzersiz sonuçlar bulmak için fiziksel ilkeler ve mühendislik özellikleri kullanılacaktır. Sistemin enerji fonksiyonu sezgisel fiziksel ilkelerle oluşturulmuştur. Sistem ayrıca geri bildirim kontrol yasalarıyla ve onlarsız olarak tartışılacaktır. Sistemin denge noktasının küresel asimptotik kontrol edilebilirliği belirlenecektir. Literatür bize seviye kontrolünün altıya kadar birkaç çoklu tankla çalıştığını göstermektedir. Bunları tanklarla farklı bir teorik bakış açısıyla $n-$tank olarak genelleştiriyoruz. Hazır sistem ve aday Lyapunov fonksiyonu burada kullanılmayacak; çalışma bunları inşa ederek yürütülecektir. Kontrol mekanizmasının etkinliği hem teorik analiz hem de simülasyonla belirlenecektir. Önerilen algoritmaya göre, tanklardaki sıvı seviyelerinin ölçümü sistemin herhangi bir yerinde, topluca veya ayrı ayrı volt cinsinden yapılabilir. Algoritma açıktır, çok zaman alıcı değildir ve çözüm maliyeti pahalı değildir. Ayrıca teorik tahminlerimizi doğrulayan bazı simülasyonlar da sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Kararlılık, Lyapunov, Pasiflik, PD kontrol, Sıvı seviye kontrolü

Received: 10.01.2025
Accepted: 28.04.2025

**How to cite:** Ateş, M., & Ateş, M. (2025). A paradigm on the qualitative behavior of dynamical systems inspired by circuit theory. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 699-707. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1617145

## 1. Introduction

In control theory, Lyapunov stability of nonlinear and time-varying systems or machines is an important area for interested researchers. In this context, we consider the dynamics of the fluid in a multi-tank mechanical system by analogizing it to an electrical model. That's why we built the electrical model of the given mechanical model as shown in Figure 1 to make the qualitative analysis of the system more flexible. Since the performance of mechanical systems can be predicted by means of electrical models. This algorithm is preferable in both design and prototype construction. The electrical models are safe, accurate, inexpensive, and have readily available circuit elements. For example, the first nuclear reactors were modeled by electrical models (analog computers) before the reactors themselves were built (Edwards & Penney, 1989). The liquid level determination and the flow control in tank systems have an important role in many industrial processes such as level control for flotation circuits (Sbarbaro & Ortega, 2005), the design of level controller for multi-thank system (Xiuyun, 2015), optimal control of water levels in tanks during distribution (Sankar et al., 2015), PI control of tank's liquid level (Singh et al., 2014), water level positions (Başçi & Derdiyok, 2016). In the prototype phase, analyzing the liquid level and controlling the liquid flow in tank systems with a mechanical model may be difficult, inconvenient, and inaccurate and can even have dangerous consequences. Nevertheless, with mathematical approximations, many scientists of various disciplines used mass-balance or Bernoulli equations as a mathematical model of the mechanical tank systems (Sbarbaro & Ortega, 2005). Nonlinear predictive control is proposed for the stability study of four tank systems (Raff et al., 2006), SISO and MIMO controllers have been implemented in (Kämpjärvi & Jämsä-Jounela, 2003), the issue of the level control two tank system investigated in (Xu et al., 2020), energy-shaping and integral control have been proposed in (Yu et al., 2013), support vector machine-based control (Iplikci, 2011) and sliding mode control (Biswas et al., 2009) have been studied. For the aforementioned works, the mathematical skeleton is roughly similar. We use the Lyapunov function method (Tunç & Ateş, 2006; Yang et al., 2013; Zhang & Yu, 2013) in the qualitative analysis of our study. The system under consideration is passive. Passivity is a basic feature of dissipative dynamical systems (Willems, 1972; Wang et al. 2017; Wang et al., 2018). Viscoelastic, thermodynamic, and the circuit systems (Figure 2) are typical examples of dissipative systems. Passive systems are internally stable. Energy functions of the dissipative systems are bounded (measurable) and decreasing under operation, while those of non-dissipative systems is constants (Ates, 2021). The upper bound of an energy or Lyapunov function can be determined with Gronwall inequality (Eduardo, 1998). A detailed study on dissipative dynamical systems can be found in (Willems, 1972).

This study aims to encourage the development of stability analysis and also by using control design techniques for complex systems. The main focus of the paper is based on the Lyapunov stability theory with: (i) the construction of the differential system, (ii) the methodology of the construction of the energy function by the physical notion of the system, and (iii) result of the time derivative of this function. These three ingredients furnish the paper and they are unique and not published before. This study demonstrates a clear perspective of mathematical analysis and the paper is also welcome in the area of academics in control engineering, automation, robotics, electrical, and mechanical systems, and neural networks.

The paper is structured as: Section 2 presents the preliminary work that defines the general form of the system and its energy function. Section 3 involves the main results that deal with Lyapunov stability, feedback stabilization, linearization, and some simulations. Section 4 closes the paper with a brief discussion and conclusion.

In the subsequent section, we give some basic statements that will guide us in getting the main results.

## 2. Preliminary

In this paper, we regard the following type of equations for the qualitative analysis of the system theory

$$\dot{v}(\ell) = f(\ell, v(\ell), \theta(\ell)), \tag{1}$$

where $\ell \in \Re_+$ denotes time, $v \in \Re^n$ is the state vector of the system, $\theta \in \Re^m$ is called the input or the control function, and $f \in C^1[\Re_+ \times \Re^n \times \Re^m, \Re^n]$. In this case $\theta(\ell) = 0$, let $f(\ell, 0, 0) = 0$, so that (1) admits the zero solution $v(\ell) = 0$. For (1) we have the energy function $\Theta(\ell) = \Theta(\ell, v) \in C^1[\Re_+ \times \Re^n, \Re_+]$ and we calculate the time derivative of $\Theta(\ell)$ along the trajectories of (1). In this case, $\theta(\ell) = 0$ the isolated equilibrium point 0 of (1) is globally asymptotically controllable, if there exist a class of $C^1$ Lyapunov (energy) function $\Theta$. Throughout the paper, the time derivative of $\Theta$ (with $\theta(\ell) = 0$) will be in the form of circuit theory

$$\dot{\Theta}(\ell) = -RI^2 = -Gv^2$$

In the case $\theta(\ell) \neq 0$, the directional derivative of the Lyapunov function $\Theta$ of (1) yields a passivity result. A detailed analysis of passivity and dissipative systems can be found in (Ates, 2021).

## 3. Main Results

In this study, we tackle the following mechanical scheme.

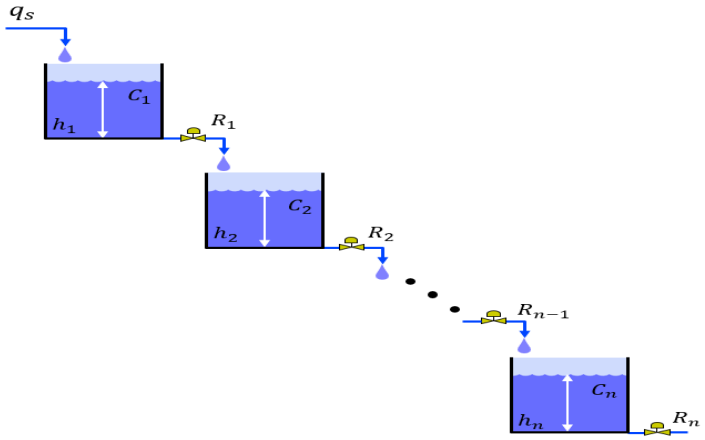



Figure 1. Scheme of interactive $n-$dimensional tank system.

The fluid $(q_s)$, height $(h_i)$, valve $(R_i)$, and translational mass $(C_i)$ of the mechanical system are considered as the current $(I_s)$, voltage $(v_i)$, resistance $(R_i)$, and capacitance $(C_i)$ of the electrical system, $(i = 1, \ldots, n)$, respectively. By this connection, the electrical scheme of Figure1 (Kämpjärvi et al., 2003) (includes 6 tanks)) is the following:

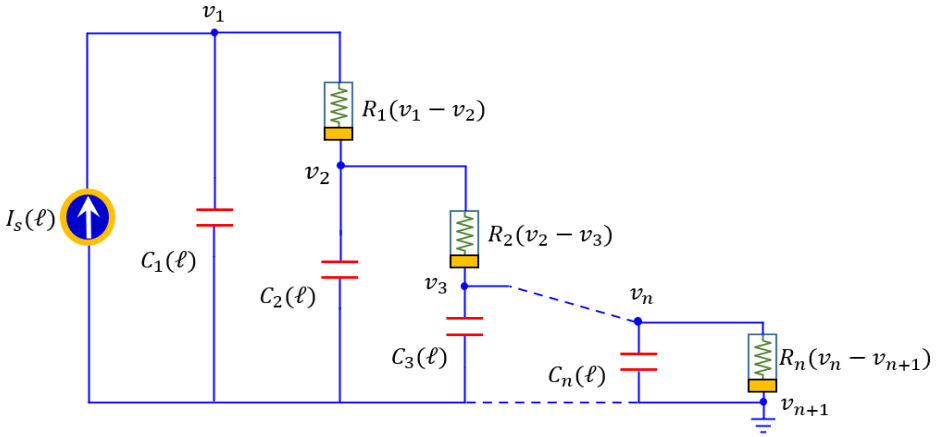



Figure 2. The electrical equivalent circuit of Figure 1.

where $\ell, I_s(\ell)$ denote time and current, $v_i(\ell), c_i(\ell)$ and $R_i(v_i - v_{i+1}) = \dfrac{1}{g_i(v_i - v_{i+1})}$ represent voltage, capacitance, and resistance of the *ith* section of the above figure. From circuit theory, the relationship between voltage $(v(\ell))$, capacitance $(c(\ell))$, and charge $(q(\ell))$ of the capacitor of an electrical circuit is $q = cv$. Therefore, the current through such a capacitor is

$$\frac{d}{d\ell}q(\ell) = I_c(\ell) = \frac{d}{d\ell}c(\ell)v(\ell) = \dot{c}(\ell)v(\ell) + c(\ell)\dot{v}(\ell) \tag{2}$$

For the $1th$ (first section) of the network we have

$$\dot{v}_1(\ell) = c_1^{-1}(\ell)[-\dot{c}_1(\ell)v_1(\ell) - v_1(\ell)g_1(v_1(\ell)) + I_s(\ell)]$$

Thus, the complete differential system is:

$$\begin{cases} \dot{v}_1 = c_1^{-1}[-\dot{c}_1 v_1 - g_1(v_1 - v_2)(v_1 - v_2) + I_s(\ell)] \\ \dot{v}_i = c_i^{-1}[-\dot{c}_i v_i + g_{i-1}(v_{i-1} - v_i)(v_{i-1} - v_i) - g_i(v_i - v_{i+1})(v_i - v_{i+1})] \end{cases} \tag{3}$$

for $i \geq 2$, $c_i \neq 0$, and $g_i(0) = 0$. An explicit representation of this situation for $n = 3$ is given as:

$$\begin{cases} \dot{v}_1 = c_1^{-1}[-\dot{c}_1 v_1 - g_1(v_1 - v_2)(v_1 - v_2) + I_s(t)] \\ \dot{v}_2 = c_2^{-1}[-\dot{c}_2 v_2 + g_1(v_1 - v_2)(v_1 - v_2) - g_2(v_2 - v_3)(v_2 - v_3)] \\ \dot{v}_3 = c_3^{-1}[-\dot{c}_3 v_3 + g_2(v_2 - v_3)(v_2 - v_3) - g_3(v_3)v_3)] \end{cases} \tag{4}$$

Now, from the above network with the power ( $P_{c_i} = v_{c_i} I_{c_i}$ ) energy $(\Theta)$ relationship of the circuit theory we can construct the energy function $\Theta_n(\ell)$ for as:

$$\Theta_n(\ell) = \Theta_n(\ell, v_i(\ell)) = \sum_{i=1}^{n} \int_0^{\ell} \{v_i(\eta)\frac{d}{d\eta}[c_i(\eta)v_i(\mu)]\}d\eta,\ \ell > 0. \tag{5}$$

Let define

$$\inf_{\ell \geq 0} c_i(\ell) = C_i^{-} \text{ and } \sup_{\ell \geq 0} c_i(\ell) = C_i^{+}$$

where $C_i^{-}$ and $C_i^{+}$ are positive constants, then it follows that

$$0 \leq \frac{1}{2}C_1^{-}v_1^2 \leq \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} C_i^{-}v_i^2 \leq \Theta_n(\ell) \leq \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} C_i^{+}v_i^2 < \infty. \tag{6}$$

(6) implies that $\Theta_n(\ell)$ is an energy function. Now, we can state the main results:

**Theorem 1** The equilibrium state $(v_i)_{i=1}^{n} = (0,...,0)$ of the system (3) is globally asymptotically controllable if the conditions

*(i)* $v_{i+1} = 0$, $v_{i+1} \in \Re$,

*(ii)* $g_i(v_i - v_{i+1}) = \dfrac{1}{R_i(v_i - v_{i+1})} > 0$ *for* $v_i \neq 0$ *and*

*(iii)* $g_i(0)=0$,

hold for all $i$.

**Proof.** $\dot{v}_i$ is the derivative of the state variable which is constrained by $v_{i+1}=0$ for all $i$. The time derivative of energy function (5) along the trajectories of the system (3) is

$$\dot{\Theta}_n(\ell)=-\sum_{i=1}^{n-1}[g_i(v_i-v_{i+1})(v_i-v_{i+1})^2+g_n(v_n)v_n^2]+I_s(\ell)v_1(\ell) \tag{7}$$

In the case of the classical Lyapunov method, we set $I_s(\ell)=0$. Therefore, we have Thus, $(v_1,...,v_n)=(0,...,0)$ is the equilibrium state of (3), $\dot{\Theta}_n(\ell)<0$ over $\hat{A}_+ ' \hat{A}^n$, $\Theta_n(\infty)=0$, and $\sum_{i=1}^{n}\Theta_n(\ell,v_i(\ell))\to\infty$ as $\sum_{i=1}^{n}\|v_i\|\to\infty$. Hence, all the motions of (3) are measurable (bounded) as the system depicted in Figure 2. The set $\Lambda$ where $\dot{\Theta}_n(t)=0$, is $\{0\}$. This implies that $\{0\}$ is the only invariant subset of $\Lambda$, and the isolated equilibrium points of (3) are globally asymptotically controllable. Thus, the proof is completed.

### 3.1. Associated feedback stabilization

Proportional (P), Proportional-derivative (PD), and proportional-derivative-integral (PDI) define feedback control laws. The PDI feedback control law cannot be applied to the system since no inductor exists in the system (Figure 2). If the interaction between the systems produces some inductance, then it can be applied to the system for $n=1$. The connection between the units of the system forces us to do this. Then, the form of PID feedback control law will be

$$I_s(\ell)=-\pi(\ell)v_1(\ell)-\kappa\dot{v}_1(\ell)-\delta\int_0^{\ell}v_1(\eta)d\eta \tag{8}$$

where $\kappa$ and $\delta$ are positive constants, and $\pi>0$ is a function of time. Then the resulting closed-loop equation is obtained when the value of the control (8) is substituted into (4) for $n=1$, yields

$$(\kappa+\dot{c}_1)\ddot{v}_1+[\pi+c_1-\dot{g}_1(v_1)v_1-g_1(v_1)]\dot{v}_1+\ddot{c}_1v_1=0 \tag{9}$$

In the case of circuit theory, (9) denotes a series LRC circuit equation. The qualitative analysis of (9) can be done using the Lyapunov method, for further consideration see (Ates, 2021). The PD control can be applied to the system for any order $n$. Now consider system (4) with the feedback control law

$$I_s(\ell)=-\pi(\ell)v_1(\ell)-\kappa\dot{v}_1(\ell) \tag{10}$$

Then, the control Lyapunov function will be

$$\begin{aligned}\Theta_{3c}(\ell)=\Theta_{3c}(\ell,v_i(\ell))=&\int_0^{\ell}v_1(\eta)\frac{d}{d\eta}[(c_1(\eta)+\kappa)v_1(\eta)]d\eta+\\&\sum_{i=2}^{3}\int_0^{\ell}\{v_i(\eta)\frac{d}{d\eta}[c_i(\eta)v_i(\eta)]\}d\eta,\ \ell>0\end{aligned} \tag{11}$$

The time derivative of (11) along system (4) with (10) together yields

$$\dot{\Theta}_{3c}(\ell) = -\pi(\ell)v_1^2 - \sum_{i=1}^{2}[g_i(v_i - v_{i+1})(v_i - v_{i+1})^2 + g_3(v_3)v_3^2] < 0. \tag{12}$$

(12) verified by Lyapunov stability.

### 3.2. Associated linearization

We approach results regarding a nonlinear system by studying the attitude of a linear one. Now, we have the Jacobian matrix $\Pi_c$ (of (4)) at the equilibrium point $(0,0,0)$ as:

$$\Pi_c = \begin{bmatrix} -(c_1+\kappa)^{-1}(\dot{c}_1+\pi) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Let pick $c_1(\ell) = 1 + 0.25\sin\ell$, $\kappa = 4$, $\pi(\ell) = 0.25\cos\ell$.

Then

$$v_{1c}(\ell) = k_0 e^{-\frac{\dot{c}_1+\pi}{c_1+\kappa}\ell} = k_0 e^{-\frac{0.5\cos\ell}{1+0.25\sin\ell+4}\ell}$$

and

$$v_1(\ell) = k_0 e^{-\frac{\dot{c}_1}{c_1+}\ell} = k_0 e^{-\frac{0.25\cos\ell}{1+0.25\sin\ell}\ell}$$

where $\ell \geq 0$, $k_0$ is an arbitrary constant, and in both case the eigenvalues are negative, that is $v_{1c}, v_1 \to 0$ as $\ell \to \infty$. If it is needed in the following procedure, $\Pi$ denotes the matrix without control $(\kappa = \pi = 0)$ of the above. It is obvious that the given feedback control makes the convergence rate slow. This claim will be verified below with simulation results.

**Remark 1** When it comes to control, the function with index c means with control.

### 3.3. Simulations

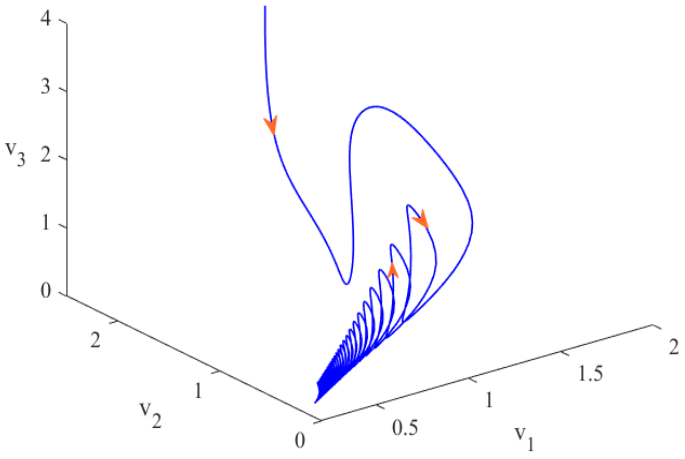



Figure 3. Phase portrait of (4) without control. The axes are given in volt.

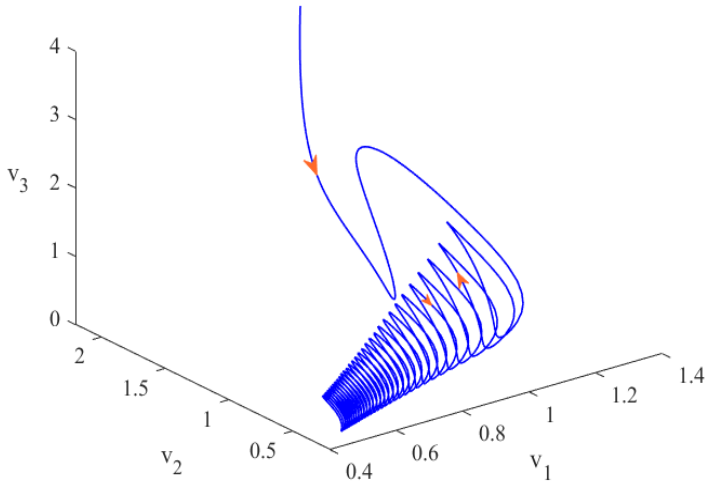



Figure 4. Phase portrait of (4) with control. The axes are given in volt.

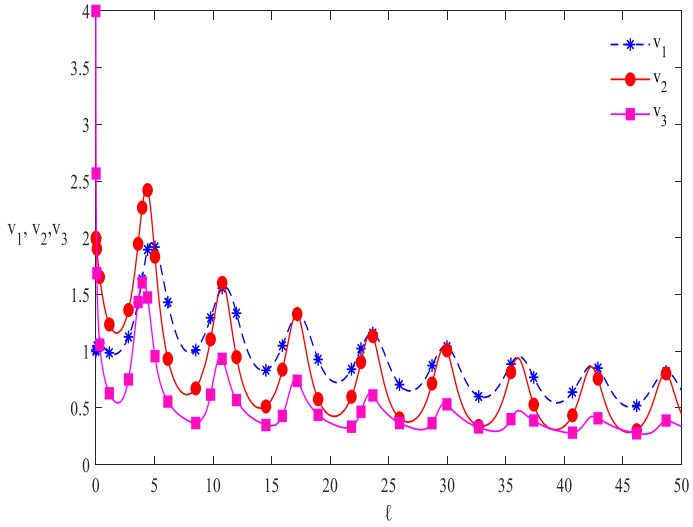



Figure 5. Solution of (4) without control. $V_1, V_2, V_3$ are given in volt, and $\ell$ in second.

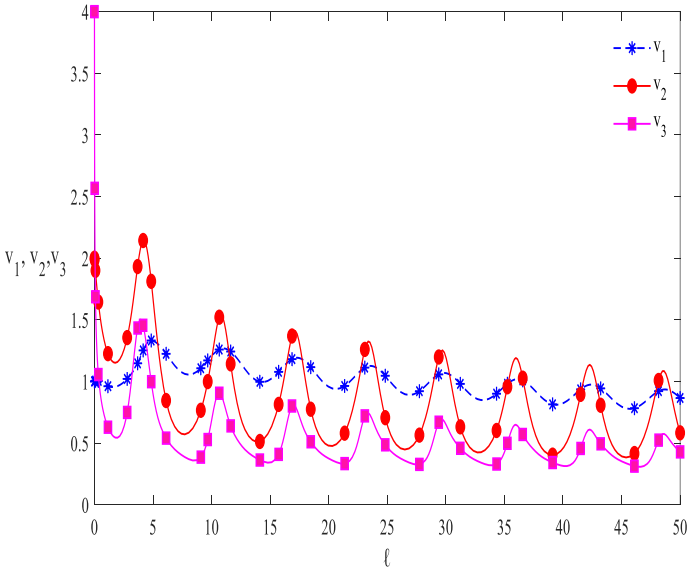



Figure 6. Solution of (4) with control. $V_1, V_2, V_3$ are given in volt, and $\ell$ in second.

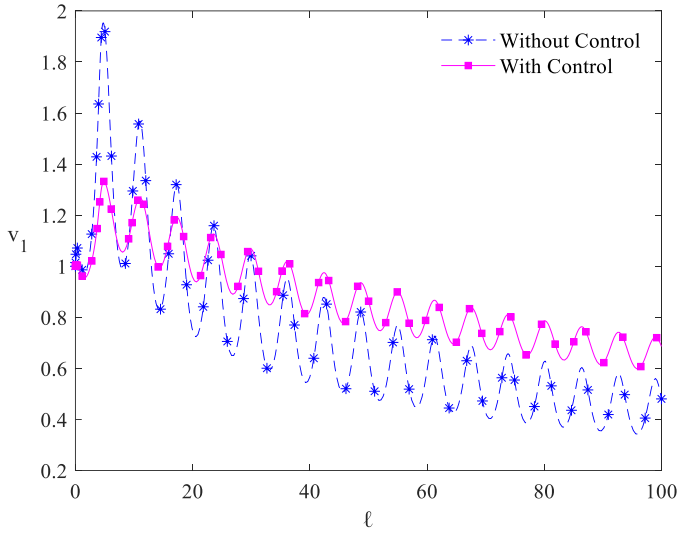



Figure 7. Time series Solution of $v_1$ in (4) without and with control. $V_1$ is given in volt, and $\ell$ in second.

As shown in Figure 3 and Figure 4, the phase platforms have been stabilized. The convergences are decaying exponentially with oscillation. Figure 5 and Figure 6 give measurements of liquid levels of tanks in Volts. The topology of the system shows that feedback controllers only effect $v_1$ as shown in Figure 5, Figure 6, and Figure 7. The convergence rate is slow when the machine operates with controls since the system operates in parallel. In the series case, the convergence rate is faster.

## 4. Discussion and Conclusion

In industry, liquid tanks with flotation cells are generally used by mining and chemical engineers in the process of diverse minerals, sediments, inorganic waste constituents, and waste water. In nature, physical phenomena can be represented by differential equations. It is very logical to consider differential equations with the concept of circuit theory and examine electrical models of mechanical systems. Hence, the qualitative performance of mechanical systems can be measured by electrical models. Moreover, electrical systems are more efficient, inexpensive, and safe than mechanical systems. Hence, many technical complications can be avoided. Compared with the relevant references, the designed dynamic systems, the constructed Lyapunov functions, and the time derivative of these functions are unique. Related studies cover a small number of tanks, up to six tanks, but there is no limitation on the number of tanks in this study. Despite this, the proposed algorithm produces systematic results. In this study, the explicit mathematical expressions come from the physical principles of the system and engineering specifications without any approximation. In the future, this work may trigger studies on the stability of dynamic systems, especially Hopfield-type neural networks and complex dynamical systems.

## References

Ates, M. (2021). Circuit theory approach to stability and passivity analysis of nonlinear dynamical systems. *International Journal of Circuit Theory and Applications*, *50*(1), 214–225. https://doi.org/10.1002/cta.3159

Başçi, A., & Derdiyok, A. (2016). Implementation of an adaptive fuzzy compensator for coupled tank liquid level control system. *Measurement*, *91,* 12–18. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.05.026

Biswas, P. P., Srivastava, R., Ray, S., & Samanta, A. N. (2009). Sliding mode control of quadruple tank process. *Mechatronics*, *19*(4), 548–561. https://doi.org/10.1016/j.mechatronics.2009.01.001

Eduardo, D. S. (1998). *Mathematical control theory Deterministic finite dimensional systems*. Second edition, Springer-Verlag New York, pp.218–230.

Edwards, C. H., & Penney, D. E. (2018). *Elementary differential equations with boundary value problems* (Classic version, 6th ed.). Pearson. ISBN: 9780134995410

Iplikci, S. (2010). A support vector machine based control application to the experimental three-tank system. *ISA Transactions*, *49*(3), 376–386. https://doi.org/10.1016/j.isatra.2010.03.013

Kämpjärvi, P., & Jämsä-Jounela, S. L. (2003). Level control strategies for flotation cells. *Minerals Engineering*, *16*(11), 1061–1068. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.06.004

Raff, T., Huber, S., Nagy, Z. K., & Allgower, F. (2006, October). *Nonlinear model predictive control of a four tank system: An experimental stability study*. IEEE Conference on Computer Aided Control System Design, 2006 IEEE International Conference on Control Applications, 2006 IEEE International Symposium on Intelligent Control. https://doi.org/10.1109/CACSD-CCA-ISIC.2006.4776652

Sankar, G. S., Kumar, S. M., Narasimhan, S., & Bhallamudi, S. M. (2015). Optimal control of water distribution networks with storage facilities. *Journal of Process Control*, *32,* 127–137. https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2015.04.007

Sbarbaro, D., & Ortega, R. (2005, December). *Averaging level control of multiple tanks: a passivity based approach.* Proceedings of the 44th IEEE Conference on Decision and Control. Sevilla, Spain. https://doi.org/10.1109/cdc.2005.1583353

Singh, A. P., Mukherjee, S., & Nikolaou, M. (2014). Debottlenecking level control for tanks in series. *Journal of Process Control*, *24*(3), 158–171. https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2013.12.002

Tunç, C., & Ateş, M. (2006). Stability and boundedness results for solutions of certain third order nonlinear vector differential equations. *Nonlinear Dynamics*, *45*(3), 273–281. https://doi.org/10.1007/s11071-006-1437-3

Wang, J. L., Wu, H.N., Huang, T., Ren, S.Y., & Wu, J. (2018). Passivity and output synchronization of complex dynamical networks with fixed and adaptive coupling strength. *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*, *29*(2), 364–376, https://doi.org/10.1109/tnnls.2016.2627083

Wang, J. L., Wu, H.N., Huang, T., Ren, S.Y., & Wu, J. (2017). Passivity of directed and undirected complex dynamical networks with adaptive coupling weights. *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems,* *28*(8), 1827–1839. https://doi.org/10.1109/tnnls.2016.2558502

Willems, J. C. (1972). Dissipative dynamical systems part I: General theory. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, *45*(5), 321–351. https://doi.org/10.1007/bf00276493

Xiuyun, S. (2015). Adaptive nonlinear control for multi-tank level system. *The Open Automation and Control Systems Journal*, *7*(1), 496–501, https://doi.org/10.2174/1874444301507010496

Xu, T., Yu, H., Yu, J., & Meng, X. (2020). Adaptive disturbance attenuation control of two tank liquid level system with uncertain parameters based on port-controlled Hamiltonian. *IEEE Access*, *8,* 47384–47392. https://doi.org/10.1109/access.2020.2979352

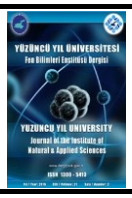
Yang, C., Sun, J., Zhang, Q., & Ma, X. (2013). Lyapunov stability and strong passivity analysis for nonlinear descriptor systems. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, *60*(4), 1003–1012. https://doi.org/10.1109/tcsi.2012.2215396

Yu, H., Yu, J., Wu, H., & Li, H. (2013). Energy-shaping and integral control of the three-tank liquid level system. *Nonlinear Dynamics*, *73*(4), 2149–2156. https://doi.org/10.1007/s11071-013-0930-8

Zhang, L., & Yu, L. (2013). Global asymptotic stability of certain third-order nonlinear differential equations. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, *36*(14), 1845–1850. https://doi.org/10.1002/mma.2729

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi / Derleme Makale

# Plakalı ve İç İçe Borulu İki Farklı Tip Isı Değiştiricinin Enerji ve Ekserji Analizi

**İrfan UÇKAN*, Göksel GÜNDAL**

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 65100, Van, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta : irfanuckan@yyu.edu.tr

**Öz:** Bu çalışmada, plakalı ve iç içe borulu ısı değiştiricilerinin enerji ve ekserji analizleri, farklı sıcak akışkan debilerinde (400 l/h, 500 l/h, 600 l/h) ve sabit soğuk akışkan debisinde (300 l/h) paralel akış koşulları altında deneysel olarak incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre, sıcak akışkan debisi arttıkça her iki ısı değiştiricide de soğuk akışkanın çıkış sıcaklığı artmıştır. Ekserji analizine göre, sıcak akışkan debisinin artması, her iki ısı değiştiriciden çıkan sıcak ve soğuk akışkanların ekserjilerini artırmıştır. 400 l/h sıcak akışkan debisinde plakalı ısı değiştiricide sıcak akışkanın çıkış ekserjisi 62.12 W iken, 600 l/h debide bu değer 79.22 W'a çıkmıştır. Aynı koşullarda iç içe borulu ısı değiştiricisinin ekserjisi de 400 l/h debisinde 81.35 W iken, 600 l/h debide 119.68 W'a yükselmiştir. Enerji verimliliği analizinde, sıcak akışkanın debisinin artırılmasıyla her iki ısı değiştiricinin birinci yasa verimliliğinde önemli bir artış gözlemlenmiştir. Sıcak akışkan debisi 600 l/h'e çıkarıldığında, iç içe borulu ısı değiştiricinin etkinliği %91'e ulaşırken, plakalı ısı değiştiricinin etkinliği %96'ya çıkmıştır. Ancak, ekserji verimlilikleri, enerji verimliliklerine kıyasla daha düşük bulunmuştur. İç içe borulu ısı değiştiricinin 400 l/h sıcak akışkan debisinde %44.4 olan ekserji verimi, plakalı ısı değiştiricide %41.25 olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada enerji ve ekserji verimleri arasında önemli farklar olduğu gözlenmiştir. Mühendislik uygulamalarında sistem analizlerinde enerji analizlerinin yanında ekserji açısından dan da analizlerin yapılması gerektiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Ekserji analizi, Entropi üretimi, Isı değiştirici, Termodinamik

# Energy and Exergy Analysis of Two Different Heat Exchangers: Plate and Tube Heat Exchanger

**Abstract:** In this study, the energy and exergy analyses of plate and double-pipe heat exchangers were experimentally investigated under parallel flow conditions at different hot fluid flow rates (400 l/h, 500 l/h, 600 l/h) and a constant cold fluid flow rate (300 l/h). According to the experimental results, as the hot fluid flow rate increased, the outlet temperature of the cold fluid also increased in both heat exchangers. Based on the exergy analysis, increasing the hot fluid flow rate raised the exergy of both the hot and cold fluids exiting the heat exchangers. In the plate heat exchanger, for a hot fluid flow rate of 400 l/h, the exergy at the hot fluid outlet was 62.12 W, while at 600 l/h, it increased to 79.22 W. Under the same conditions, the exergy in the double-pipe heat exchanger rose from 81.35 W at 400 l/h to 119.68 W at 600 l/h. In the energy efficiency analysis, a significant increase in the first law efficiency of both heat exchangers was observed as the hot fluid flow rate increased. When the hot fluid flow rate reached 600 l/h, the effectiveness of the double-pipe heat exchanger reached 91%, while the plate heat exchanger reached 96%. However, exergy efficiencies were found to be lower compared to energy efficiencies. At a hot fluid flow rate of 400 l/h, the exergy efficiency of the double-pipe heat exchanger was 44.4%, while it was determined to be 41.25% in the plate heat exchanger. In the study, significant differences were observed between energy and exergy efficiencies. It was found that in engineering applications, system analyses should be conducted not only in terms of energy but also from an exergy perspective.

**Keywords:** Entropy production, Exergy analysis, Heat exchanger, Thermodynamics

Gönderilme Tarihi: 28.02.2025
Kabul Tarihi: 20.06.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Uçkan, İ., & Gündal, G. (2025). Plakalı ve iç içe borulu iki farklı tip ısı değiştiricinin enerji ve ekserji analizi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 708-718. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1648057

## 1. Giriş

Isı değiştiriciler, enerji ve endüstriyel süreçlerde kritik öneme sahip ekipmanlardır ve pek çok mühendislik alanında geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Bu bağlamda, ısı değiştiricilerinin tasarımı, enerji verimliliği sağlamak adına hayati bir rol oynar. En verimli çalışmayı elde etmek için, bu cihazların tasarım ve işletme parametrelerinin doğru bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için, ısı değiştiricilerinin performansının güvenilir bir biçimde analiz edilebileceği etkin bir değerlendirme metodolojisine ihtiyaç duyulmaktadır. Bugüne kadar, ısı değiştiricilerinin etkinliğini ölçmek için başvurulan ana yöntem ekserji temelli değerlendirme yöntemidir.

Termodinamiğin birinci yasası, enerjinin miktarını korur ve enerjinin vardan yok edilemeyeceğini ifade eder. Bu ilke, enerji dönüşümlerinde toplam enerjinin sabit kalmasını sağlar. İkinci yasa ise enerjinin kalitesiyle ilgilenir ve özellikle enerji dönüşümleri sırasında enerjinin bozulmasını, entropi üretimini ve iş yapabilme kapasitesinin kaybını inceler. Bu yasa, sistemlerin geri döndürülemez süreçlere tabi olduğunu gösterir.

Dincer ve ark. (2004), ekserjinin önemli bir kavram olduğunu belirtmişlerdir, çünkü bu kavram, mühendislik sistemleri ile çevre arasındaki bağlantıyı kurar ve mühendislik sistemlerinin gerçek verimliliğini ifade eder. Bu özellik, ekserjiyi, sistemlerdeki iyileştirmeleri bulmak için faydalı bir araç haline getirir.

Farklı alanlarda kullanılan ısı değiştiricilerin performanslarını değerlendirmek için literatürde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Leiner & Fiebig (1988), yüksek ısı transferi sağlayan ve sürtünme kayıplarını en aza indiren güneş hava ısıtıcılarının tasarımını ele almışlardır. Alamu ve ark. (2023), kümes hayvanı altlığı ve doğal gazın birlikte yakılması sürecinde kullanılan bir borulu ısı eşanjörünün ekserji ve enerji performansı incelemiştir. Deneysel ve simülasyon sonuçları, paralel hava ısıtıcı düzenlemesinin daha yüksek ekserji verimliliği sağladığını ve daha düşük ortam sıcaklıklarının ekserji verimliliğini artırdığını göstermiştir. Ayrıca, soğuk akışkan akış hızındaki artışın ekserji kaybını azalttığı ve verimliliği artırdığı, baca gazı akış hızındaki artışın ise ekserji kaybını artırdığı ve verimliliği azalttığı bulunmuştur. Reddy ve ark. (2002), atık ısı geri kazanım buhar jeneratöründe entropi üretimi üzerine bir çalışma sunmuşlardır. Fartaj ve ark. (2003), otomotiv klima sistemlerinin ikinci yasası ve ekserjisini teorik ve deneysel olarak incelemişlerdir. Kaliq & Kaushik (2004), reheat birleşik Brayton/Rankine güç döngüsünün termodinamik analizinde ikinci yasa yaklaşımını kullanmışlardır. Basınç oranı, döngü sıcaklık oranı, yeniden ısıtma sayısı ve döngü basınç düşüşünün birleşik döngü performans parametreleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Colorado (2017) tek kademeli bir absorbsiyonlu ısı transformatörünün gelişmiş ekserji analizi yapılmıştır. Ekserji yıkımına en yüksek katkıya sahip bileşenleri belirlemek için geleneksel bir ekserji analizi de yapılmıştır. Jeneratörün iyileştirilmesi en önemli öncelik olarak kabul edilirken, bunu emicinin, kondansatörün ve son olarak evaporatörün iyileştirilmesi izlemektedir. Bir bileşenle ilişkili verimsizliklerle ilgilenirken, bileşenden çıkan tüm malzeme akışkanlarının ekserjisinin ya ürün tarafında ya da yakıt tarafında dikkate alındığını kabul etmek gerekmektedir. Bu nedenle, bir bileşende tek ekserji kaybı, termal ekserjinin çevreye transferiyle (ısı kaybı) ilişkilidir.

Mahmud & Fraser (2002), iki paralel yüzey arasında sınırlı boşluğa sahip bir kanaldaki Newtonyen olmayan akışkanların akışı ve ısı transferinin birinci ve ikinci yasa çerçevesinde analitik incelenmesini yapmışlardır. Bu tür çalışmalar, akışkanların ısı transferi ve enerji dönüşüm süreçlerinde verimliliğin artırılması adına önemli bilgiler sunmaktadır. Tian ve ark. (2023) kriyojenik bir ORC sisteminin enerji ve ekserji analizleri yapılmıştır. En uygun çalışma koşulları altında (100 kg/saat'te ısı emici akış hızı ve 45 °C'de ısı kaynağı sıcaklığı), sistem 1.02 kW net güç, %8.8 termal verim ve %22.5 soğuk enerji kullanım verimi elde etmiştir. Geleneksel ekserji analizine göre kondenser, en büyük ekserji yıkımına sahip bileşen olarak belirlenirken, gelişmiş ekserji analizine göre genişletici, iyileştirme için öncelikli bileşen olarak belirlenmiştir. Mazaheri & Fazli (2023), birleşik bir termoakustik soğutucunun performans optimizasyonu için ekserji tabanlı bir metodoloji sunmuştur. Termoakustik sistemin ana parametrelerini tahmin etmek için sayısal analiz yapılmış ve sistem performans katsayısı optimize edilmiştir. Her bir bileşen için optimum nokta bulunmuş ve tasarım parametrelerinin sistem performansını nasıl etkilediği gösterilmiştir. Son olarak, her bir soğutucu bileşenine kayıp mekanizmasının katkısını değerlendirmek için ekserji analizi yapılmış ve sistem optimizasyonu için bir yol haritası sunulmuştur. Boyutsuz ekserji kaybı kısmı adı verilen yeni bir parametre sunulmuştur.

Isı değiştiricilerin sınıflandırılmasında birçok parametre dikkate alınmaktadır. Dolayısıyla literatürde farklı tip ısı değiştiricilerin çalışma parametrelerinin bu ısı değiştiricilerin ekserjisi üzerinde

ki etkisini inceleyen çalışmalar yapılmıştır. Ali ve ark. (2025) yaptığı çalışmada, karşı akışlı konsantrik borulu ısı değiştiricilerinin ısı transferi, ekserji performansı ve toplam maliyetini çeşitli geometrik ve akış koşulları altında incelemektedir.

Zeinali & Neshat (2023), farklı geometrilerdeki spiral bobinli ısı eşanjörlerinin (SSCTHE) ekserji ve eksergoekonomik performansını incelemişlerdir. Sayısal sonuçlar, deneysel verilerle doğrulanmış ve geometrik parametrelerin (bobin adımı, spiral yarıçapı, vb.) ısı transferi, tersinmezlik ve maliyet üzerindeki etkileri analiz edilmiştir. Sonuçlar, ısı transferinin ekserji yıkımının ana kaynağı olduğunu ve geometrik değişikliklerin eşanjörün verimliliği ve maliyeti üzerinde önemli etkileri olduğunu göstermektedir. Özellikle, bobin yarıçapındaki artışın verimliliği düşürdüğü ve maliyeti artırdığı bulunmuştur. Prajapati ve ark. (2024), kabuk ve borulu bir ısı eşanjörünün ekserji ve ileri ekserji analizlerini yapmışlardır. Analiz sonuçlarına göre, toplam ekserji yıkımının %97.5'inin önlenebilir olduğu belirlenmiştir. Ekserji kayıplarının büyük kısmının ısı eşanjöründen kaynaklandığı ve ısı eşanjöründeki yüksek ekserji yıkımının, tasarım değişkenlerinin ve malzeme seçimlerinin optimize edilmesiyle büyük ölçüde azaltılabileceği ortaya konmuştur. Sonuç olarak, sistemin genel performansını artırmada en büyük iyileştirme potansiyelinin ısı eşanjöründe olduğu ve pompalar üzerinde yapılacak değişikliklere kıyasla daha etkili bir katkı sağlayacağı belirlenmiştir.

Can ve ark. (1999), çift tüplü ısı değiştiricisinin süreç değişkenlerinin ekserji kayıpları üzerindeki etkisini deneysel olarak araştırmışlardır. Bejan (1988), gazdan-gaza uygulamaları için karşı akış ısı değiştiricilerinde sabit veya minimum sayıda entropi üretimi birimi için bir yöntem sunmuştur. Ayrıca, kanallardaki ısı transferi kaybı ve sürtünme basınç düşüşü ile bir ısı değiştiricisini incelemiş ve entropi üretimi sayısını kullanarak ısı değiştiricinin etkinliğini raporlamıştır.

Gülenoğlu ve ark. (2014) farklı plaka geometrilerine sahip üç contalı plakalı eşanjörün deneysel olarak karşılaştırmalı performansları incelemişlerdir. Deneyler, çeşitli plaka sayıları, farklı akış hızları ve giriş-çıkış sıcaklıkları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm plakalar için Reynolds sayılarının (300-5000) ve Prandtl sayılarının değiştiği 30 şevron açısı kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar kullanılarak Nusselt sayısı ve sürtünme faktörü için plakaya özgü korelasyonlar elde edilmiştir. Sonuç olarak, farklı plaka geometrilerinin ısıl ve hidrolik performansları karşılaştırılmış ve plakaya özgü korelasyonlar sunulmuştur. Enerji ve ekserji verimliliklerinin anlaşılması, enerji sistemlerini tasarlamak, analiz etmek, optimize etmek ve geliştirmek için uygun enerji politikaları ve stratejileri oluşturulmasında temel bir gerekliliktir. Bu tür politikalar ve stratejiler oluşturulduğunda, endüstriyel kazanların verimliliğini artırmak için birçok önlem alınabilir (Kanoglu ve ark., 2005).

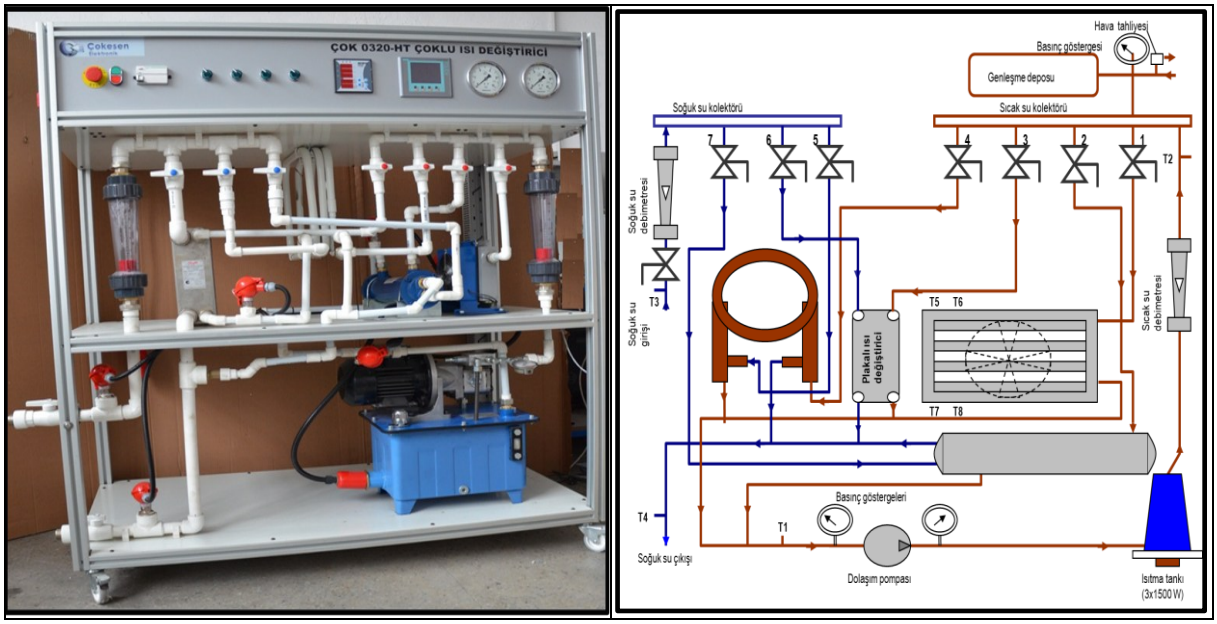
Bu çalışmada, endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan plakalı ve iç içe borulu ısı değiştiricilerinin enerji ve ekserji performanslarını deneysel olarak karşılaştırmayı amaçlamaktadır. Farklı sıcak akışkan debilerindeki (400 l/h, 500 l/h, 600 l/h) paralel akış koşulları altında, her iki tip ısı değiştiricinin çıkış sıcaklıkları, enerji verimlilikleri, ekserji değişimleri ve entropi üretimleri incelenerek, sıcak akışkan debisinin değişimine bağlı olarak farklı tip ısı değiştiricilerin gösterdiği performanslar incelenmiştir. Bu karşılaştırmalı analiz, ısı değiştirici seçiminde ekserji analizinin önemini vurgulayarak, sistem optimizasyonu için termodinamik değerlendirmelerin kritik rolünü ortaya koymayı hedeflemektedir. Isı değiştirici seçim sürecinde mühendislere daha bilinçli kararlar almalarında yardımcı olmayı ve enerji verimliliğinin artırılmasına katkıda bulunmayı hedeflemektedir.

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Laboratuvarında kurulan bir çoklu ısı değiştirici deney seti kullanılmıştır. Bu deney seti üzerinde bulunan plakalı tip ısı değiştirici ile iç içe borulu ısı değiştiricilerinin farklı çalışma parametreleri kullanılarak enerji ve ekserji yönünden analizleri yapılarak karşılaştırılması yapılmıştır. Her iki ısı değiştirici için paralel akış durumunda deneyler yapılmıştır. Bu çalışmada sıcak akışkan debisi 400 l/h, 500 l/h ve 600 l/h olarak ayarlanmıştır. Soğuk akışkan debisi de sabit tutularak 300 l/h için deneyler yapılmıştır. Sabit soğuk akışkan debisinde farklı sıcak akışkan debileri için ısı değiştiricilerinin çıkışlarındaki sıcaklık değişimleri ile enerji ve ekserji değişimleri incelenmiştir. Akışkan olarak sıcak tarafta yağ soğuk tarafta da şebeke suyu kullanılmıştır. Akışkanların debisini belirlemek için hem sıcak tarafta hem de soğuk tarafta rotametre bulunmaktadır. Soğuk ve sıcak akışkan debilerini ölçmek için şamandıralı tip debimetreler kullanılmıştır. Rotametrelerin hata payı ±2.3% olarak hesaplanmıştır. Isı değiştiricilerinin giriş ve çıkış akışkan sıcaklıkları için daldırmalı tip termokupllar borular içine yerleştirilerek veriler alınmıştır. K-tipi termokupllar, genellikle krom nikel

alaşımlarından oluşan ve yaygın olarak kullanılan termokupl türlerinden biridir. Daldırmalı tip K-tipi termokupllar özellikle sıvı, gaz veya eriyik haldeki maddelerin sıcaklığının doğrudan ölçülmesinde tercih edilir. Sağlam yapıları ve geniş sıcaklık aralıklarında çalışma kapasiteleri sayesinde endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılırlar. Bu termokuplların genel ölçüm aralığı yaklaşık -200°C ile +1260°C arasında değişmekle birlikte, kullanılan koruyucu kılıf malzemesi ve izolasyon koşullarına bağlı olarak -100°C ile +1100°C aralığında daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir. Bu termokuplların hata payı ±1.5% olarak bulunmuştur. Yağın sıcaklığını ayarlamak için bir rezistans ve yağın devir daimî içinse sirkülasyonu pompası kullanılmıştır.

Şekil 1'de gösterilen deney düzeneğinde farklı tip akış şekillerinde deneyler yapılabilmektedir.




Şekil 1. Isı değiştirici deney seti.

Isı değiştirici deney setinde kullanılan ekipmanların teknik özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

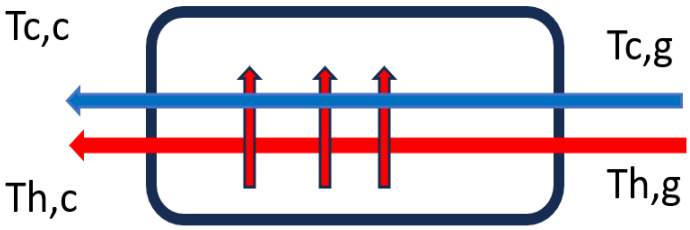
Çizelge 1. Deney seti teknik özellikleri

| **Deney ekipmanı** | **Özelliği** |
|---|---|
| Plakalı ısı değiştirici | Danfoss 021B0083 A=0.120 $m^2$ AxBxH: 70x35x190mm |
| İç içe borulu ısı değiştirici (koaksiyonel) | 5/8*-7/8* A= $\pi$ DL= 3.15 x 0.016 x 1.9255= 0.0967 $m^2$ |
| Kapalı genleşme kabı | 20 Lt'lik Membranlı 10 bar işletme basınç dayanımlı |
| Dolaşım pompası | Wilo RS 25/7-3 (1* boru bağlantılı), üç kademeli |
| Termostatlı elektrik ısıtıcı | 2 x 1500 W |
| Multimetre | Entes EPM-06 |
| Çok noktalı sayısal termometre | Daldırma Tipi K-Tipi Termokupl |
| LED Ekran 5* | SIEMENS TOUCH LED EKRAN |
| Sigorta | 2 x 16A + 1 x 6A |
| Soğuk Su Tarafı Şamandıralı Tip Debimetre | 63 – 630 Lt/h debili 1* boru bağlantılı |
| Sıcak Su Tarafı Şamandralı Tip Debimetre | 100-1000 Lt/h debili 1* boru bağlantılı |
| Dış ölçüler | 0.5 x 1.0 x 1.45m |

## 2.1. Enerji ve ekserji analizi

### 2.1.1. Isı değiştiriciden geçen ısı miktarı

Isı transferi gerçekleşirken, sıcak akışkandan ayrılan enerji, soğuk akışkan tarafından soğurulan enerjiye eşittir. Bu enerji miktarları, akışkanların kütlesel debileri ile giriş ve çıkış entalpileri arasındaki fark kullanılarak belirlenebilir. Bu ilişki, enerji korunumuna dayanarak matematiksel olarak ifade edilebilir. Şekil 2'de bir ısı değiştiricide paralel akışın şematik görünüşü verilmektedir.




Şekil 2. Paralel akışlı ısı değiştiricilerde akışın şematik görünüşü.

Isı geçişi sonrası akışkanların değişen sıcaklıklarını hesaplayabilmek için transfer edilen ısı miktarı Denklem 1 ve Denklem 2 ile hesaplanabilmektedir.

$$\dot{Q}= \dot{m}(h_g- h_ç) \tag{1}$$

veya

$$\dot{Q}=\dot{m}_h C_{ph}(T_{hg}- T_{hç}) = \dot{m}_C C_{pc}(T_{cç} - T_{cg}) \tag{2}$$

Bu denklemlerde kullanılan $h_g$ ve $h_c$ ısı değiştiricisine giren ve çıkan akışkanların entalpisini göstermektedir. "h" ve "c" alt indisleri de sıcak ve soğuk akışkanlar için kullanılmıştır. $\dot{m}_h$ ve $\dot{m}_c$ sıcak ve soğuk akışkanların kütlesel debisini belirtmektedir. $C_{ph}$ ve $C_{pc}$ sıcak ve soğuk akışkanların özgül ısısını ifade etmektedir. Sıcaklıklarda T ile gösterilmiştir. Maksimum ısı transferi şu şekilde ifade edilir.

$$\dot{Q}=(\dot{m}C_p)_{min}(T_{hg}- T_{c,g}) \tag{3}$$

Bir ısı eşanjörünün etkenliği, aktarılan ısı miktarının maksimum ısı transferine oranı olarak tanımlanır.

$$\eta_I = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{max}} \tag{4}$$

$$\eta_I=\frac{(mC_p)_c(T_{c,ç}-T_{c,g})}{(mC_P)_{min}(T_{h,g}-T_{c,g})} = \frac{(mC_p)_h(T_{h,ç}-T_{h,g})}{(mC_P)_{min}(T_{h,g}-T_{c,g})} \tag{5}$$

### 2.1.2. Ekserji analizi

Ekserji, çevreyle denge sağlanan ve tersinir bir süreç sonunda teorik olarak elde edilebilecek maksimum iş miktarıdır. Bu tanıma göre, ekserji hesaplamak için referans çevre koşullarının bilinmesi gereklidir. Bu çalışmada, referans çevre sıcaklığı ortam sıcaklığı olarak alınmıştır. Bir sistemin toplam ekserjisi $E_x$, dört bileşene ayrılabilir, bunlar;

- Fiziksel ekserji ($E_{x,ph}$),
- Kinetik ekserji ($E_{x,ke}$),
- Potansiyel ekserji ($E_{x,pe}$),
- Kimyasal ekserji ($E_{x,ch}$).

Sistemin toplam ekserjisi de aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$E_x = E_{x,ph} + E_{x,ke} + E_{x,pe} + E_{x,ch} \quad (6)$$

Bu durumda, kararlı bir açık sistemdeki ekserji dengesi şu şekilde yazılabilir

$$\sum \dot{E}x_g - \sum \dot{E}x_{ç} = \sum \dot{E}x_{ü} \quad (7)$$

Yukarıdaki denklemde "g" ve "ç" indisleri sisteme giriş ve çıkış ekserjileri "ü" ise sistemde üretilen ekserjiyi ifade etmektedir.

Sıcak ve soğuk akışkanların ısıl kapasiteleri ile kapasiteler arasındaki oranlar aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$C_h = \dot{m}_h c_{p,h} \quad (8)$$

$$C_c = \dot{m}_c c_{p,c} \quad (9)$$

$$C_o = \frac{C_{min}}{C_{max}} \quad (10)$$

Eğer sıcak akışkanın ısıl kapasitesinin minimum olduğunu varsayarsak, ekserji kaybı şu şekilde yazılabilir (Dinçer ve ark., 2004).

$$\dot{E}x_{kaybı} = T_o[C_{min} \ln\left(\frac{T_{h,o}}{T_{h.g}}\right) + C_{max} \ln\left(\frac{T_{c,ç}}{T_{c,g}}\right)] \quad (11)$$

Isı eşanjöründe, sıcak akışkandan soğuk akışkana ısı aktarılırken, bu süreçte sistemdeki toplam entropi üretimi $S'_{ü}$ şu şekilde hesaplanabilir,

$$S'_{ü} = C_{min} \ln[1 + \varepsilon(T_R - 1)] + C_{\max} \ln\left[1 - \varepsilon C_o \left(1 - \frac{1}{T_R}\right)\right] \quad (12)$$

Sıcak ve soğuk akışkanların, ısı değiştiricisine giriş ve çıkışlarda ekserjisini hesaplamak için aşağıdaki denklemler kullanılmıştır.

$$\dot{E}x_{h,g} = \dot{m}_{h,g} c_{p,h}[(T_{h,g} - T_0) - T_0 \ln(\frac{T_{h,g}}{T_0})] \quad (13)$$

$$\dot{E}x_{h,ç} = \dot{m}_{h,ç} c_{p,h}[(T_{h,ç} - T_0) - T_0 \ln(\frac{T_{h,ç}}{T_0})] \quad (14)$$

$$\dot{E}x_{c,g} = \dot{m}_{c,g} c_{p,c}[(T_{c,g} - T_0) - T_0 \ln(\frac{T_{c,g}}{T_0})] \quad (15)$$

$$\dot{E}x_{c,ç} = \dot{m}_{c,ç} c_{p,c}[(T_{c,ç} - T_0) - T_0 \ln(\frac{T_{c,out}}{T_0})] \quad (16)$$

Isı değiştiricilerin ekserji verimleri de aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır:

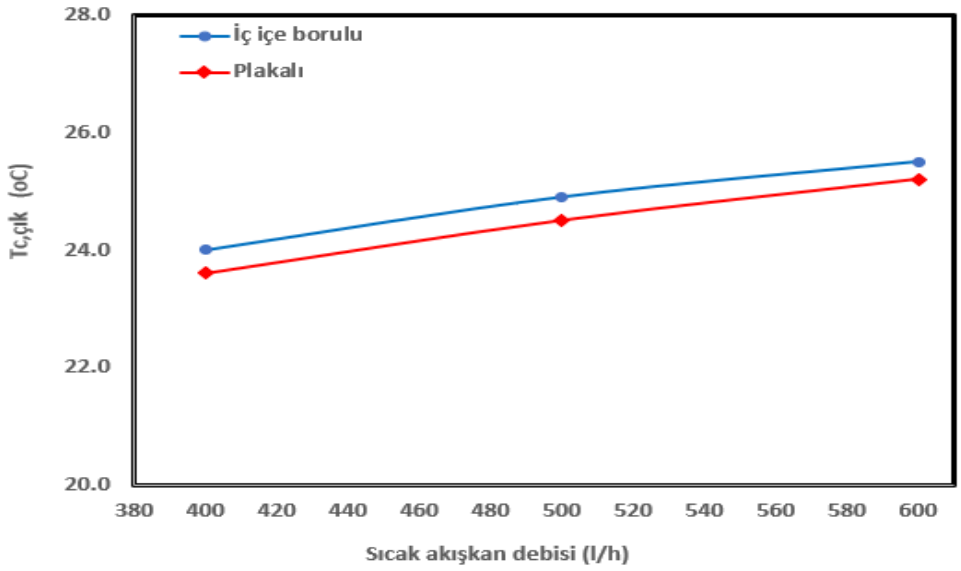
$$\eta_{II} = (\frac{\dot{E}x_{h,out} + \dot{E}x_{c,out}}{\dot{E}x_{h,in} + \dot{E}x_{c,in}})100 \quad (17)$$

## 3. Bulgular

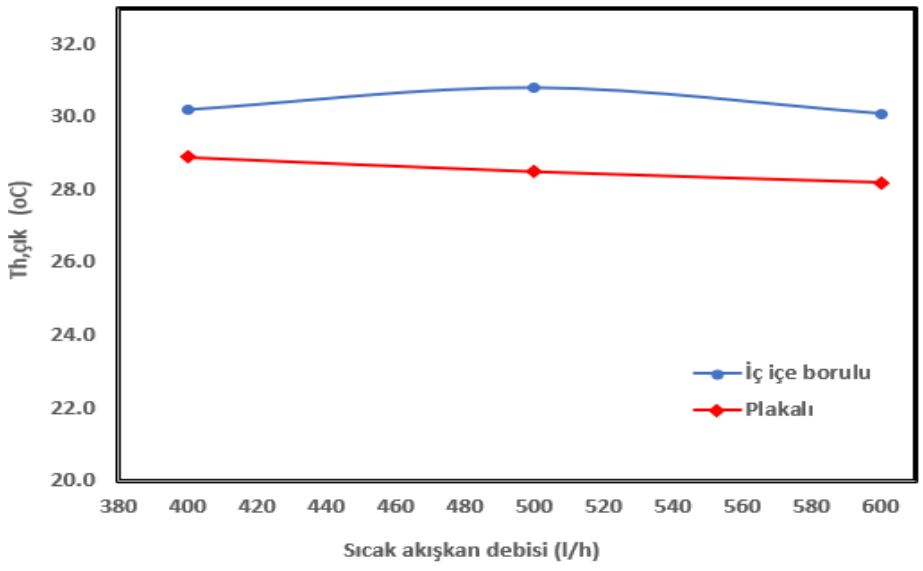
Farklı sıcak akışkan debileri için plakalı ve iç içe borulu ısı değiştiricilerin çıkış sıcaklığındaki değişimler Şekil 3' te verilmiştir. Her iki ısı değiştirici içinde sıcak akışkan debileri arttırıldığı zaman ısı değiştiricilerinin çıkışlarındaki soğuk akışkanın sıcaklığı da artmaktadır. Plakalı ısı değiştiricisinde

400 l/h sıcak akışkan debisinde çıkan soğuk akışkan sıcaklığı 23.60 ºC olarak ölçülürken, iç içe borulu ısı değiştiricinde 24 ºC olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde hem 500/l/h hem de 600l/h debileri içinde iç içe borulu ısı değiştiricisini soğuk akışkan çıkış sıcaklıklarının plakalı ısı değiştiriciye göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. İki ısı değiştirici için sıcak akışkanların ısı değiştiricilerin çıkışındaki sıcaklık değişimleri Şekil 4'te verilmiştir. Her iki ısı değiştiricideki sıcak akışkanların sıcaklıkları farklı sıcak akışkan debilerinde ısı değiştiricilerini terk ederken sıcaklıklarında azalma meydana gelmektedir. Fakat aynı sıcak akışkan debilerinde iç içe borulu ısı değiştiricilerin sıcaklıklarının plakalı ısı değiştiricindeki sıcak akışkan çıkış sıcaklığından daha yüksek olduğu gözlenmiştir. 400l/h sıcak akışkan debisinde iki ısı değiştirici arasındaki sıcaklık farkının 1.3 ºC iken 600l/h sıcak akışkan debisinde 2 ºC' ye yakın bir sıcaklık farkı meydana gelmiştir.

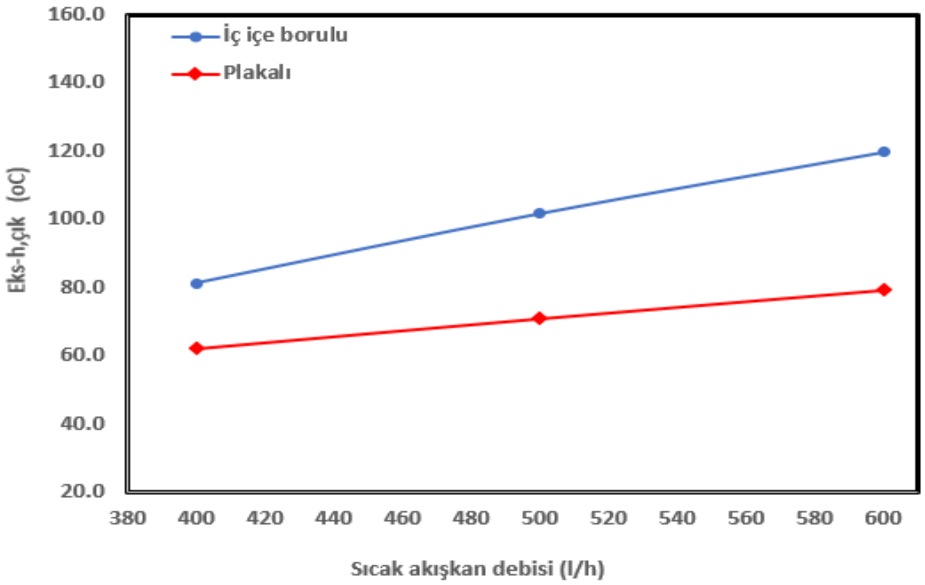
Sıcak akışkan debisinin sıcak akışkan çıkış ekserjisine etkisi Şekil 5'te verilmiştir. Sıcak akışkanın debisini artırmanın her iki ısı değiştiricide de akışkanın çıkış ekserjilerinin artmasına neden olmaktadır. 400l/h sıcak akışkan debisinde plakalı ısı değiştiricide sıcak akışkanın çıkış ekserjisi 62.12 W iken 600l/h debide bu akışkanın ekserjisi 79.22W değerine kadar çıkmaktadır. Aynı koşullarda iç içe borulu ısı değiştiricisinin de ekserjisinin arttığı gözlenmiştir. 400l/h debisinde 81.35W olan akışkan ekserjisi, 600l/h debide 119.68W değerine kadar artmaktadır.




Şekil 3. Sıcak akışkan debisinin soğuk akışkan çıkış sıcaklığına etkisi.

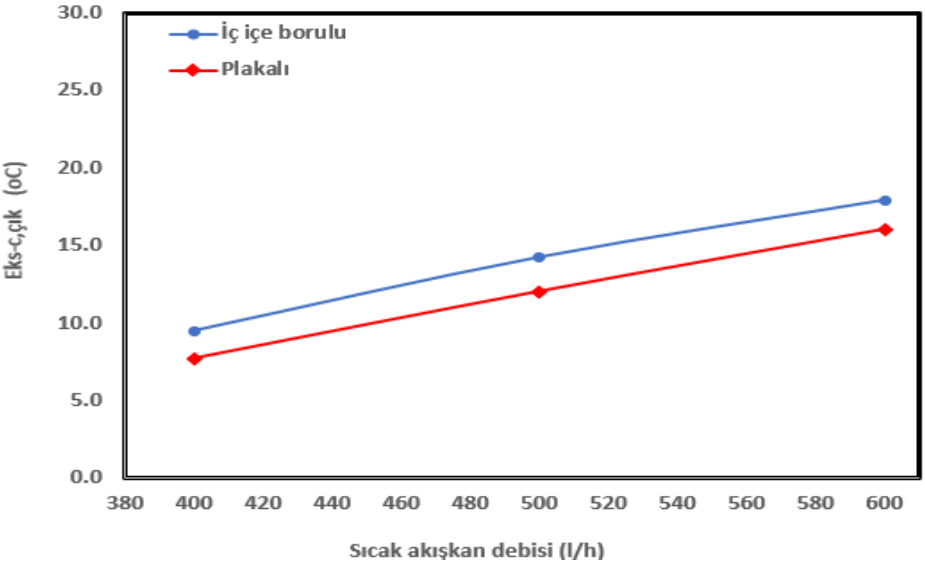



Şekil 4. Sıcak akışkan debisinin sıcak akışkan çıkış sıcaklıklarına etkisi.




Şekil 5. Sıcak akışkan debisinin sıcak akışkan çıkış ekserjisine etkisi.

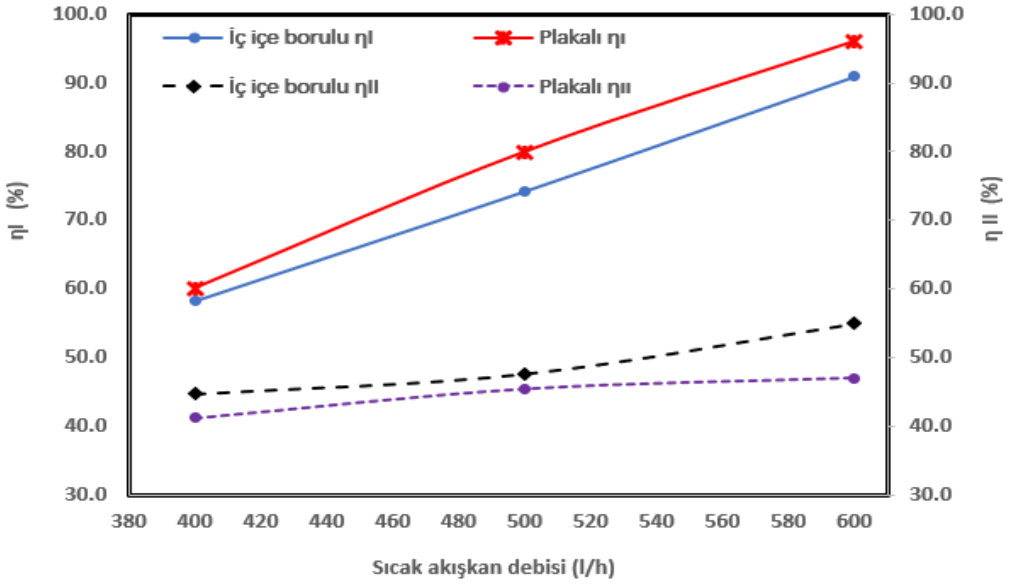
Şekil 6'da ısı değiştiricileri terk eden soğuk akışkanların ekserjilerindeki değişim verilmektedir. Sıcak akışkan debisinin artmasının her iki ısı değiştiricinin soğuk akışkanların ekserjisi üzerinde de etkisinin olduğu gözlenmiştir. Farklı sıcak akışkan debilerinde yapılan deneylerde iç içe borulu ısı değiştiricinin çıkışındaki soğuk akışkanın ekserjisinin daha fazla olduğu görülmüştür. En yüksek ekserjinin 600l/h'te iç içe borulu ısı değiştirici için 17.93W iken plakalı ısı değiştiricisi için 16W olduğu görülmüştür.




Şekil 6. Sıcak akışkan debisinin soğuk akışkan çıkış ekserjisine etkisi.

Sıcak akışkan debisindeki değişimin ısı değiştiricilerinin enerji ($\eta_I$) ve ekserji verimleri ($\eta_{II}$) üzerindeki etkisi Şekil 7'de verilmektedir. Sıcak akışkanın debisinin artırılmasına bağlı olarak her iki ısı değiştiricisinin birinci yasa veriminde önemli bir biçimde artığı gözlenmiştir. 400 l/h debide iç içe borulu ısı değiştirici verimi %58 iken plakalı ısı değiştirici verimi ise %60'dır. Sıcak akışkan debisi 600l/h değerine çıkarıldığında iç içe borulu ısı değiştiricinin etkenliği %91'lik bir değere ulaşırken plakalı ısı değiştiricinin etkenliği de %96'ya kadar çıkmaktadır. Her iki ısı değiştirici içinde mevcut çalışma parametrelerine göre enerji verim değerlerinin %35'in üzerinde bir artış olduğu görülmüştür. Bu ısı değiştiricilerinin ikinci yasa verimlerine bakıldığında birinci yasa veriminden oldukça düşük

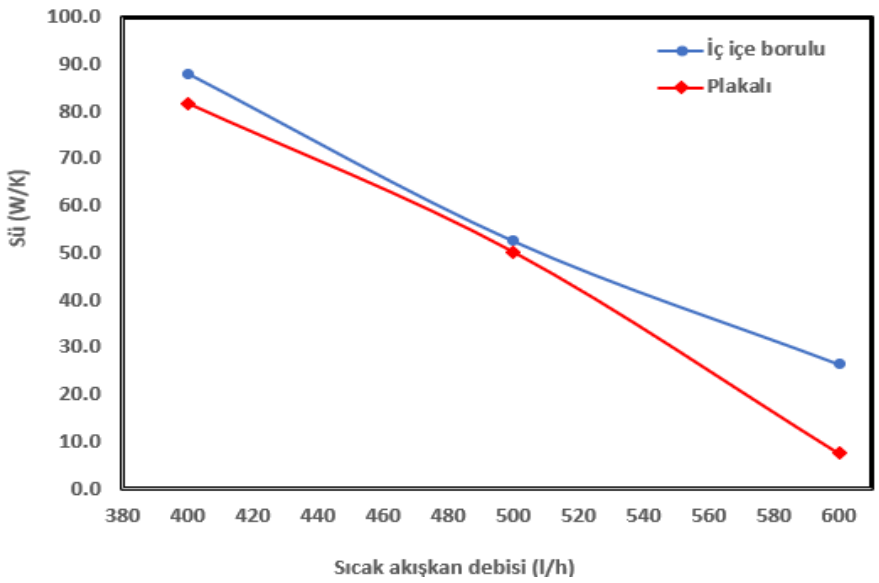
değerler elde edildiği gözlenmektedir. İç içe borulu ısı değiştiricinin 400 l/h sıcak akışkan debisinde %44.4 iken plakalı ısı değiştiricisinin ekserji verimi %41.25 olarak tespit edilmiştir. Bu debide her iki ısı değiştiricinin enerji verimleri ile karşılaştırıldığında ekserji verimlerinin daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Benzer fark diğer sıcak akışkan debilerinde de görülmektedir. Sıcak akışkan debisi 600l/h değerine gelirken iç içe ve plakalı ısı değiştiricilerin ekserji verimleri sırasıyla %54.98 ve %47 olarak değişim göstermektedir. Ekserji verimi, bir sistemdeki enerji kalitesinin ne kadarının işe dönüştürülebildiğinin bir ölçüsüdür. Enerji verimi ise sadece enerjinin ne kadarının transfer edildiğini gösterir, kalitesini dikkate almaz. Bu nedenle, ekserji verimleri enerji verimlerinden daha düşüktür çünkü ısı transferi sürecinde bir miktar enerji kaybolur veya daha doğru bir ifadeyle, enerjinin kullanılabilirliği azalır. Ekserji verimi, termodinamik bir sistemde bulunan enerjinin, iş yapabilme kapasitesine sahip olan kısmının bir ölçüsüdür. Enerji verimliliğinden farklı olarak, ekserji verimliliği, enerji dönüşüm süreçlerindeki tersinmezlikleri ve kayıpları da dikkate alır. Bu nedenle, bir sistemdeki iyileştirme potansiyelini belirlemek ve enerji kullanımını optimize etmek için daha kapsamlı bir metrik sunar. Bu bilgiler, ısı değiştirici tasarımının optimizasyonu, akışkan akış düzenlemelerinin iyileştirilmesi ve malzeme seçimlerinin değerlendirilmesi gibi mühendislik kararlarında kritik rol oynar. Ekserji verimlerinin enerji verimlerinden düşük çıkmasının sebepleri arasında basınç, sürtünme, ısı kayıpları gibi birçok tersinmezlik temel faktör olarak değerlendirilmektedir.




Şekil 7. Sıcak akışkan debisinin ısı değiştiricilerindeki verimlere etkisi.

Isı değiştiricilerindeki entropi üretiminin sıcak akışkanın debisiyle değişimi Şekil 8'de verilmektedir. Entropi üretiminin sıcak akışkanın debisiyle önemli bir şekilde azaldığı görülmektedir. Entropi üretiminin azalmasının akışkanların ekserjisi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Plakalı ve iç içe borulu ısı değiştiricileri karşılaştırıldığında, farklı sıcak akışkan debilerinde plakalı ısı değiştiricide oluşan entropi üretiminin, iç içe borulu ısı değiştiriciye göre daha az olduğu görülmüştür. En yüksek entropi üretimi, 400 l/h debisinde plakalı ısı değiştiricide 81.78 W, iç içe borulu ısı değiştiricide ise 88.14 W olarak ölçülmüştür. Her iki ısı değiştiricide de mevcut çalışma koşullarında entropi azalmasının %70'in üzerinde olduğu görülmüştür.

Etkinlik, teorik olarak mümkün olan maksimum ısı transferiyle ilgili olduğu için ısı değiştirici tasarımında önemli bir parametredir. Verim, ısı değiştiricinin gerçek enerji kayıplarını ve ikinci yasa kayıplarını içerir. Bir ısı değiştiricinin etkinliği yüksek olabilir, ancak verimi düşük olabilir. Farklı çalışma parametreleri hem verim hem de etkenlik üzerinde önemli etkiye sahiptir.




Şekil 8. Sıcak akışkan debisinin entropi üretimine etkisi.

## 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma, plakalı ve iç içe borulu ısı değiştiricilerinin enerji ve ekserji performanslarını, farklı sıcak akışkan debileri ve sabit soğuk akışkan debisi koşullarında deneysel bir yaklaşımla incelemiştir. Elde edilen bulgular, ısı değiştirici tasarım ve işletme stratejilerine yönelik önemli çıkarımlar sunmaktadır. Deney sonuçları, sıcak akışkan debisindeki artışın, her iki ısı değiştirici tipinde de soğuk akışkanın çıkış sıcaklığında yükselişe neden olduğunu göstermiştir. Bu durum, akışkan debisinin artmasıyla birlikte konvektif ısı transferinin artması ve dolayısıyla ısı değiştiricilerdeki termal performansın iyileşmesiyle ilişkilendirilebilir. Bu bulgu, literatürdeki diğer deneysel ve sayısal çalışmalarla tutarlılık arz etmekte olup, akış debisinin ısı transferi üzerindeki etkisini teyit etmektedir (Ali ve ark., 2025).

Sıcak akışkan debisindeki artışın, ısı değiştiricilerden çıkan akışkanların ekserji değerlerini artırdığını ortaya koymuştur. Bu durum, artan akış debisiyle birlikte sistemdeki kullanılabilir enerji potansiyelinin arttığını göstermektedir. Enerji verimliliği analizinde, sıcak akışkan debisinin artırılmasıyla her iki ısı değiştiricide de birinci yasa verimliliğinde kayda değer bir artış gözlemlenmiştir. Bu sonuç, artan akış debisinin enerji kullanım etkinliğini olumlu yönde etkilediğini desteklemektedir. Bununla birlikte, ekserji verimliliklerinin (ikinci yasa verimliliği), enerji verimliliklerine kıyasla daha düşük değerlerde bulunması, sistemlerdeki entropi üretimi ve tersinmezliklerin enerji kalitesi üzerinde yarattığı olumsuz etkiyi vurgulamaktadır. Dolayısıyla, enerji sistemlerinin optimizasyonunda ekserji analizinin kritik rolünü ortaya koymaktadır.

Isı değiştirici tipleri arasında yapılan karşılaştırmada, plakalı ısı değiştiricilerin birinci yasa verimliliği daha yüksek olmasına rağmen, ikinci yasa verimliliği iç içe borulu ısı değiştiricilere göre daha düşük bulunmuştur. Bu bulgu, plakalı ısı değiştiricilerin enerji kullanımında daha etkin olmalarına karşın, ekserji yıkımı ve tersinmezlikler açısından iç içe borulu ısı değiştiricilere kıyasla daha dezavantajlı olduğunu göstermektedir. Isı değiştirici seçiminde sadece enerji verimliliğinin değil, aynı zamanda ekserji verimliliğinin de dikkate alınmasının önemini vurgulamaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma, ısı değiştirici performansının değerlendirilmesinde enerji ve ekserji analizlerinin bütünleşik bir şekilde kullanılmasının gerekliliğini ortaya koymaktadır. Farklı mühendislik uygulamalarında, ısı değiştirici seçiminde ekserji temelli optimizasyon yaklaşımları, enerji kaynaklarının daha verimli kullanılmasına ve sistemlerin sürdürülebilirliğine önemli katkılar sağlayabilir.

## Kaynakça

Alamu, S. O., Lee, S. W., & Qian, X. (2023). Exergy and energy analysis of the shell-and-tube heat exchanger for a poultry litter co-combustion process. *Processes*, *11*(8), 2249. https://doi.org/10.3390/pr11082249

Ali, S., Nohra, C., El Achkar, G., Faraj, J., & Khaled, M. (2025). Heat transfer, exergy, and cost: A sustainable analysis of concentric tube heat exchangers. *Case Studies in Thermal Engineering*, *68*, 105833. https://doi.org/10.1016/j.csite.2025.105833

Bejan, A. (1988). *Advanced engineering thermodynamics*. New York: Wiley.

Can, A., Eryener, D., & Buyruk, E. (1999). Experimental studies on influence of process variables to the exergy losses at the double tube heat exchanger. In: S. Kakaç, A. E. Bergles, F. Mayinger, & H. Yüncü (eds) *Heat transfer enhancement of heat exchangers* (pp. 641-648). Nato ASI Series, vol 355. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-015-9159-1_34

Colorado, D. (2017). Advanced exergy analysis applied to a single-stage heat transformer. *Applied Thermal Engineering, 116*, 584-596. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.01.109

Dincer, I., Hussain, M. M., & Al-Zaharnah, I. (2004). Analysis of sectoral energy and exergy use of Saudi Arabia. *International Journal of Energy Research, 28*(3), 205–243. https://doi.org/10.1002/er.962

Fartaj, A., Ting, D. S. K., & Yang, W. W. (2003). Second law analysis of the transcritical $CO_2$ refrigeration cycle. *Energy Conversion and Management, 45*(13), 2269–2281. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.07.001

Gulenoglu, C., Akturk, F., Aradag, S., Uzol, N. S., & Kakac, S. (2014). Experimental comparison of performances of three different plates for gasketed plate heat exchangers. *International Journal of Thermal Sciences, 75*, 249-256. https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2013.06.012

Khaliq, A., & Kaushik, S. C. (2004). Second-law based thermodynamic analysis of Brayton/Rankine combined power cycle with reheat. *Applied Energy, 78*(2), 179-197. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2003.08.002

Kanoglu, M., Isık, S. K., & Abusoglu, A. (2005). Performance characteristics of a diesel engine power plant. *Energy Conversion and Management, 46*(11–12), 1692–1702. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2004.10.005

Leiner, K. A., & Fiebig, M. (1988). Second law optimization of flat-plate solar air heaters Part I: The concept of net exergy flow and the modeling of solar air heaters. *Solar Energy, 41*(2), 127–132. https://doi.org/10.1016/0038-092X(88)90128-4

Mahmud, S., & Fraser, R. A. (2002). Thermodynamic analysis of flow and heat transfer inside channel with two parallel plates. *Exergy, An International Journal, 2*(3), 140–146. https://doi.org/10.1016/S1164-0235(02)00062-6

Mazaheri, K., & Fazli, M. (2023). Exergy-based methodology to develop design guidelines for performance optimization of a coupled co-axial thermoacoustic refrigerator. *International Journal of Thermofluids, 20,* 100451. https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100451

Prajapati, P., Raja, B. D., Savaliya, H., Patel, V., & Jouhara, H. (2024). Thermodynamic evaluation of shell and tube heat exchanger through advanced exergy analysis. *Energy, 292*, 130421. https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.130421

Reddy, B. V., Ramkiran, G., Ashok Kumar, K., & Nag, P. K. (2002). Second law analysis of a waste heat recovery steam generator. *International Journal of Heat and Mass Transfer, 45*(9), 1807–1814. https://doi.org/10.1016/S0017-9310(01)00293-9

Tian, Z., Chen, X., Zhang, Y., Gao, W., Chen, W., & Peng, H. (2023). Energy, conventional exergy and advanced exergy analysis of cryogenic recuperative organic rankine cycle. *Energy, 268,* 126648. https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.126648

Zeinali, S., & Neshat, E. (2023). Energy, exergy, economy analysis and geometry optimization of spiral coil heat exchangers. *Case Studies in Thermal Engineering, 42,* 102708. https://doi.org/10.1016/j.csite.2023.102708

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed

Research Article

# Forecasting Models Based on Total Population for Primary Energy Consumption of the N – 11 Countries

**Büşra DEMİR AVCI[1,2], İzzet KARAKURT[*1], Gökhan AYDIN[1]**

[1]Karadeniz Technical University, Engineering Faculty, Mining Engineering Department, Mining&Energy Research Group, 61080, Trabzon, Türkiye
[2]Karadeniz Technical University, Graduate School of Natural and Applied Science, 61080, Trabzon, Türkiye
*Corresponding author e-mail: karakurt@ktu.edu.tr

**Abstract:** This study aims to establish forecasting models for primary energy consumption (PEC) of next eleven (N–11) countries based on total population (TP) using trend analysis (TA). In this regards, the data of TP and PEC spanning from 1985 to 2023 were utilized for the N – 11 countries to establish forecasting models. The established models were then validated by several statistical indicators. In addition, forecasting accuracies of the established models were measured by various error indices such as mean absolute deviation (MAD), root mean square error (RMSE), relative root mean square error (RRMSE), uncertainty at 95% ($U_{95}$), maximum absolute relative error (erMAX) and mean absolute percentage error (MAPE). Moreover, the PECs of case countries were forecasted for period of ten years starting at 2025 by the established models. It is determined that the established models are able to successfully forecast the PECs of N – 11 countries. Furthermore, the forecasting results show evidently that significant increases are expected for the related countries in near future when taking into account the current studies' conditions.

**Keywords:** Forecast, Model, N – 11 Countries, Primary energy consumption, Total population

## N -11 Ülkelerinin Birincil Enerji Tüketimine Yönelik Toplam Nüfusa Dayalı Tahmin Modelleri

**Öz:** Bu çalışma, trend analizi (TA) ile toplam nüfusa (TP) dayalı olarak gelecek on bir (N-11) ülkelerinin birincil enerji tüketimine (PEC) yönelik tahmin modelleri oluşturmayı amaçlamaktadır. Bu bağlamda, N-11 ülkelerinin 1985'ten 2023'e kadar olan TP ve PEC verileri tahmin modellerinin oluşturulması için kullanılmıştır. Kurulan modeller daha sonra çeşitli istatistiksel göstergelerle doğrulanmıştır. Ayrıca, kurulan modellerin tahmin doğrulukları, ortalama mutlak sapma (MAD), ortalama karekök hatası (RMSE), bağıl ortalama karekök hatası (RRMSE), %95'te belirsizlik ($U_{95}$), maksimum mutlak bağıl hata (erMAX) ve ortalama mutlak yüzde hatası (MAPE) gibi çeşitli hata endeksleriyle ölçülmüştür. Ek olarak, kurulan modeller ile örnek ülkelerinin PEC'leri 2025 yılından itibaren on yıllık bir dönem için tahmin edilmiştir. Kurulan modellerin N-11 ülkelerinin PEC'lerini başarılı bir şekilde tahmin edebildiği tespit edilmiştir. Ayrıca, tahmin sonuçları, mevcut çalışmanın koşulları dikkate alındığında, yakın gelecekte ilgili ülkeler için önemli artışların beklendiğini açıkça göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Birincil enerji tüketimi, Model, N – 11 ülkeleri, Tahmin, Toplam nüfus

## 1. Introduction

Energy is one of the most important factor in developing and achieving the sustainable economic growth of any country. It can be assessed in many forms and its sources can be classified into three main categories as fossil, renewable and fissile (Gazder, 2016; Wang et al., 2022a). Among these energy

Received: 31.03.2025
Accepted: 10.07.2025

**How to cite:** Demir Avcı, B., Karakurt, İ., & Aydın, G. (2025). Forecasting models based on total population for primary energy consumption of the N – 11 countries. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 719-736. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1668438

sources, the fossil fuels (FFs) account for a sizable portion in the world's overall energy supply. They accounted for more than 80% of the world's PEC (roughly 32% for oil, 24% for natural gas and 27% for coal), while other types of fuel (6%, 8% and 4% from hydroelectric, renewables and nuclear respectively) were used much less in 2023. China, whose PEC reached to 171 exajoule was the global leader in PEC in 2023. This was almost equal to total PECs of the United States (US), India and the Russian Federation which were ranked as second, third, and fourth in PECs respectively in 2023 worldwide (EI, 2024). Even though the FFs still account for the majority of the world's energy requirements, the renewable energy (RE) has recently gained popularity as a global clean energy investment.

Apart from 2009 and 2020, the global PEC increased annually throughout the previous 20 years. It experienced a downward trend in 2009 and 2020 due to the impact of the worldwide economic downturn and the Covid-19 respectively. During the Covid-19 especially, lockdown procedures and a decrease in business activity negatively affected the PEC. As a result, global PEC growth declined by 4.5% in 2020, except in China that recovered quickly from the defined catastrophe. 2.2% was the increase in China's PEC, a substantially slower rate than in prior years (+4% annually from 2008 to 2018 and +3.8% in 2019). Significant declines were seen in the US (-7.7%), the European Union (EU) (nearly 8%, with notable declines in the major markets of Germany, France, Italy, and Spain), Japan (7.5%), roughly Canada (6%), and the Russian Federation (5.5%). There was less of a decline in South Korea by 4%, and even lower (around -1.4%) in Saudi Arabia and 3.6% Brazil. Africa and the Middle East saw contractions for the PEC as well (EI, 2024). Following declining trend in 2020, the world PEC has begun to increase again in 2023 and it is expected to grow dramatically in the future years (almost 50% towards 2050). Growing economies including Turkiye, Indonesia, Bangladesh and more are expected to experience the biggest growth (IPCC, 2013; BP, 2020; Chiu & Lee, 2020; IEA, 2021; BP, 2023).

Concerning the role that energy has in domestic and international economic growth (particularly for the FFs), it is possible to say that many scholars and a wide range of organizations have extensively looked into a variety of strategies to improve and correct the PEC models by switching to alternative fuels. Additionally; there is a need to provide reliable forecasting about PEC across its different sources either regionally or nationally. Similarly, given that a precise estimate of total PEC indicates a favorable influence on assessing the future trend, countries can identify environmentally friendly approaches that comprise reducing energy waste as well as boosting energy conservation to promote long-term economic growth (Pao & Tsai, 2021; Wang et al., 2022a). Consequently, since there is broad agreement among academics, researches into creating and enhancing forecasting models' efficacy have never ceased as the risk of uncertainties in making decisions may be decreased by more forecasting models. That is why; based on TP, this study aims to propose forecasting models derived by employing the TA for the PECs of the N – 11 countries.

## 2. An Overview on Existing Literature

Enormous researches can be found in the existing literature, studying and utilizing different modeling and forecasting techniques. Various studies have also tested these techniques for energy production/consumption using a variety of data sets from various countries or regions over various time periods. Some recent examples of these studies concentrating on the PEC are as follows. Gazder (2016) presented comparison on Saudi Arabia and Pakistan regarding their PECs and the variables influencing them and proposed predictive models to forecast their PECs till 2040 using regression analysis. The link between economic growth and the PEC was explored by Pedroni cointegration test, the second-generation panel cointegration test, Westerlund and Edgerton test and FMOLS test for BRICS-T countries (Yıldırım et al., 2019). On the basis of data from the G-7 and the N-11 countries for the period from 1990 to 2016, Zafar et al. (2019) probed the relationship between carbon emissions and disaggregated financial development and REC using second generation unit roots testing. Analyzing the links between economic growth, fossil fuel use, $CO_2$ emissions and oil prices in 54 African countries according to a PMG panel ARDL methodology was carried out by Mensah et al. (2019). The nexus between PEC and economic growth in Tanzania was empirically analyzed on the basis of Engel and Granger tests (Simba & Oztek, 2020). Karakurt (2020) proposed regression models, derived from the social and economic variables of BRICS-T countries to forecast the PECs in the related countries. In another study, BRICS-T countries' oil consumption was modelled and forecasted through proposed

predictive models (Karakurt, 2021). Khan & Osinska (2021) proposed predictive models for forecasting the PECs in BRICS utilizing the annual time series data set from 1992 to 2019 as the foundation for a novel FGM with various order parameters, both at the aggregate and disaggregate levels. Konuk et al. (2021) investigated how the next eleven countries' economies (except for Vietnam) and BEC correlated employing the annual data covering the years 1970–2017 were used to perform panel data analysis. Ehigiamusoe & Dogan (2022) used empirical estimations to examine the effects of real income, renewable energy, and their interaction effect on carbon emissions in low-income countries. Zeeshan et al. (2022) compared the nexus among $CO_2$ emissions, PEC, trade liberalization and economic growth in Latin American and Southeast Asian nations using structural equation modeling technique. Chang & Fang (2022) investigated empirically the effect of REC on the growth of the economies of the N-11 and BRICS using MMQR and AMG methods. The role of PEC, environmental deterioration in the top five carbon emitting countries from fossil, nuclear and renewable energy sources was empirically investigated through multivariate adaptive regression splines (Kartal, 2022). Evidence from Autoregressive distributed lagged in error correction approach was presented for the determinants of REC in Nigeria (Somoye et al., 2022). An innovative time-delay grey model employing mixed-frequency data to predict China's PEC was applied by Wang et al. (2022a). Fareed & Pata (2022) employed recently developed Fourier panel cointegration and causality tests to examine the effects of renewable and non-REC on economic growth in the top ten countries that consume renewable energy between 1970 and 2019. Lorente et al. (2022) verified the EKC and PH hypotheses in order to examine the relationship between BRICS countries' economic growth, urbanization, PEC, and carbon emissions between 1990 and 2014. Wang et al. (2022b) developed a conceptual framework using the Dumitrescue-Hurlin test to look at the causal relationship between variables and the Driscolle-Kraay test to estimate the long-term coefficient in order to investigate the moderating role of financial development in the REC-$CO_2$ emissions linkage for the Next 11 countries from 1990 to 2015. The relationship between foreign direct investment, BEC and air pollution was analyzed by means of a panel data analysis for the BRICS countries from 1992 to 2017 (Tuzemen & Tuzemen, 2022). PEC in Turkiye was analyzed using ANN method and PEC forecast for 2021–2025 was made (Demircioglu & Esiyok, 2022).

### 2.1. Basic motivations of the current study

There are, of course, many modeling and estimating techniques for developing and/or proposing predictive models in the literature. Several factors, including the number of variables, practicality, and usage purposes, can determine which of these is preferred. While these modeling techniques are advantageous in that they can precisely describe the phenomenon of long-term trends, upon construction and implementation of the models in real-world scenarios, they can exhibit certain limitations. In this instance, less precise and more straightforward modeling approaches might be valued, particularly if the prediction module is merely a component of a more intricate planning tool (Bianco et al., 2009). In contrast to other methods those require numerous parameters and are far more complex, linear and nonlinear modelling technique, also called as TA technique, presents a notion that readers can infer future events from what has happened in the past. In other words; the TA presents the data's evolution from the past to the present and makes some forecasts for upcoming planning easier (Celiker et al., 2021). In addition, this approach's primary benefit is its simplicity, and projections are made using whatever data is available (Kone & Buke, 2010). Moreover, the followings enumerate the advantages of the TA over alternative forecasting modelling techniques. First, a regression toolbox is available in practically all statistical software, creating models is simple using TA which is inside the regression toolbox. Second, given that the expression of the dependent variable is a function of the independent variables, simpler and more understandable model could be derived. Third, unlike artificial intelligence applications, it doesn't have any black box features that would obscure the structure of the function being approximated when creating a model. Fourth, once the final formula has been established, it can be used for any projection or scenario. Moreover, and the most importantly, no studies to date focused on the relationship between the PECs and total population in the N – 11 countries in the existing literature. Thus, this study aims at filling the aforementioned gap and presents more practical/simpler predictive models.

## 3. N – 11 Countries

Goldman Sachs chief economist Jim O'Neill propounded an acronym as BRIC for the developing nations of Brazil, Russia, India, and China on the basis of their common progress of macroeconomic and demographic indicators in 2001. In 2010, then South Africa joined officially to the group and the acronym became as BRICS. As of January 2024, a total of 5 more countries - Egypt, Ethiopia, Iran, United Arab Emirates and Saudi Arabia - have officially participated in this group of countries, which have been defined as BRICS since 2010. Although the new name of the group is unknown, it is estimated that it will be "BRICS+" with the new members (IMF, 2023). On one hand; since Jim O'Neill coined the BRIC acronym in the early 2000s, the number of appealing categories for developing/emerging market nations has skyrocketed. MINT for Mexico, Indonesia, Nigeria and Türkiye; EAGLE for Brazil, China, India, Indonesia, Mexico, the Russian Federation and Türkiye; CIVETS for Colombia, Indonesia, Vietnam, Egypt, Türkiye and South Africa and N–11 or Next – eleven for Bangladesh, Egypt, Indonesia, Iran, South Korea, Mexico, Nigeria, Pakistan, the Philippines, Türkiye and Vietnam are some of the widely used abbreviations for economies in developing/emerging markets (Cambazoğlu, 2021; Ergezer, 2024). Although they are the world's fastest growing economies, the N – 11 countries vary greatly in terms of geographical location and availability of natural resources, rate of development and economic growth as well. Because of these outstanding features, studying on the N – 11 countries is crucial to propose policies for achieving sustainable development as the international organizations. Demographically, the N – 11 countries have currently a total population of over 1.6 billion people, 20% of world urbanization rate, 8.25% of the world's economy (with their 8.4 trillion US dollars GDP) and 7.8% of the world land area. Again in case of HDI criteria, South Korea and Türkiye falls into the category of extremely high human development, while Egypt, Indonesia, Iran, Mexico, the Philippines are in the category with a high level of human development. The rest are in the medium human development category among the N-11 countries. Additionally, almost all N-11 economies are also anticipated to advance their GDP positions to a high place by 2050, except Iran and South Korea. Turkiye is expected to maintain its position among the top 15 global economies by 2050. Here, the most remarkable growth is expected for the Mexican and Indonesian economies. From their current positions, they are expected to jump to fourth and sixth places among the world's top ten economies by 2050. However, in spite of the continuous financial crisis, the top 30 nations with strong nominal economic growth worldwide include all of the N-11 nations. Between the N-11 nations; Bangladesh, the Philippines, Indonesia, Vietnam, and Iran posed the most extensive and rapidly expanding economies with their 5.77%, 5.54%, 5.04%, 5.04%, and 4.95% annual growth rates as of March 2025 (WBI, 2025) Conclusively, recent projections suggest that the N – 11 countries would be able to the world's most powerful economies by 2030 (Zakarya et al., 2015; Azevedo et al., 2018; Gusarova, 2019; Chang & Fang, 2022). Additionally, these countries will be among the 20 largest economies in the world, with the exception of South Africa, Bangladesh and Vietnam (PwC, 2024). Thus, the N – 11 countries have recently attracted a lot of attention from researchers due to their socio-economic characteristics and influential in global markets.

As the emerging economies, it can be stated that the N – 11 countries have also significant places in the global energy balance in terms of their energy resources and consumptions. As seen in Figure 1 these group have significant energy resources. In other words; almost 12%, 23% and 5.5% of the proven reserves of oil, natural gas and coal in the world are located in the N – 11 countries. In terms of the FF resources, the leader countries among the N – 11 countries are Iran and Mexico. On the other hand, the Philippines and South Korea are two countries that have no FF resources. Apart from FFs, it is evident from Figure 1 that the N – 11 countries possess also substantial nuclear, hydroelectric, and renewable energy resources as well.

Here, only four countries such as South Korea, Mexico, Pakistan and Iran, have the nuclear resources among the N – 11 countries, while all of them have renewables and hydropower energy resources, except Nigeria. Among the N – 11 countries, South Korea is the one having the most nuclear energy sources. Similarly, owing to its abundance of hydropower and renewable energy sources, Türkiye holds the top spot among the N – 11 members. By the way, it is significant to highlight that Türkiye has established two NPPs at the locations of Akkuyu and Sinop, respectively, as part of its efforts to promote nuclear energy (Kok & Benli, 2017; IEA, 2021). Besides significant energy resources, growing PECs are another distinguishing feature of the N – 11 countries. It can be stated that a sizeable portion of the

worldwide PEC results from of these nations. In 2023, total PECs of the N – 11 countries was 74 exajoules, while the world's PEC was 620 exajoule. Put differently, the N – 11 nations accounted for 12% of it (Figure 2). In N – 11 nations, the top three largest contributions were Iran, South Korea and Indonesia in 2023.

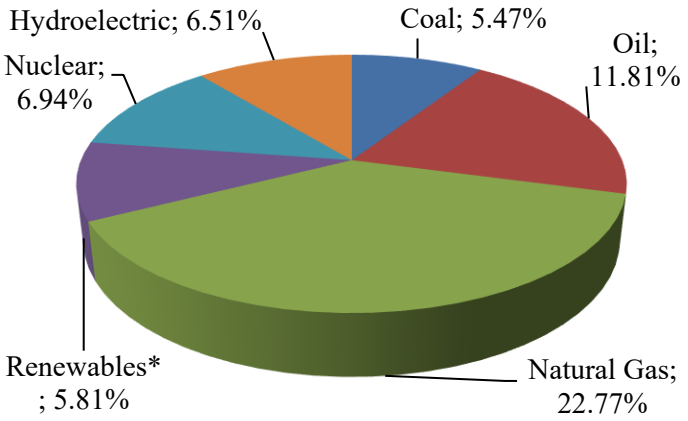



Figure 1. Share of energy resources of the N – 11 countries in the world (* Includes geothermal, biomass and other sources of renewable energy (not already itemized) (EI, 2024).

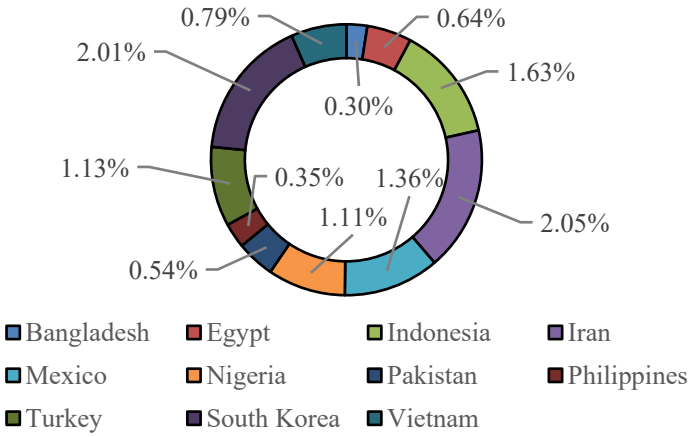



Figure 2. Share of the N – 11 countries' PECs in the world (EI, 2024).

## 4. Modelling Study

### 4.1. Data and methodology

Gathered from the officially and freely available on line sources (EI, 2024; WBI, 2025), the PEC and total population (TP) data for the years of 1985–2023 were utilized used in this study. Since the TP and energy requirements have a strong correlation, and their time series are readily accessible in a variety of statistical databases, the TP was selected as the independent variable. Additionally; for variable selection, this research followed the previous research studies of Kavaklıoğlu et al. (2009) and Kankal et al. (2011) as they state that population growth raises the demand for energy resources due to a variety of human activities. Descriptive statistics, performed on raw data which are PEC and TP, are recorded in Table 1. The figures in the related Table descriptively reveals that the largest average value of the PEC is 7.59 exajoule belonging to South Korea, while it is 211.627 million for the TP of Indonesia in N – 11 nations. Both variables of South Korea and Indonesia have the SDs of 3.07 and 27.76 respectively. On the other hand; for an observed series to be considered symmetric or normally distributed, the normal values for kurtosis and skewness must be zero (the ideal one). Nonetheless, some

academics contend that the observed series is also comparable to a normal distribution if both values fall within ±1.5 (Tabachnick & Fidell, 2013; Erba & Beydoğan, 2017). Based on the skewness and kurtosis in Table 1, the results suggest that every observed series has a normal distribution. In particular, values based on skewness indicate that the PEC variable is positively skewed, which means that all of the countries' variables are biased to the right, except South Korea and the Philippines, whereas the variable TP is skewed positively for only seven nations such as Egypt, Indonesia, Mexico, Nigeria, Pakistan, the Philippines and Türkiye. Additionally, based on the kurtosis results, every variable has a kurtosis value that is lower than the normal value (≤±3) giving evidence that this distribution's kurtosis curve is platykurtic. That is, data are dispersed over a larger area and have a slightly flatter distribution than normal. Conclusively, the results of skewness and kurtosis affirm that every variable follows a normal distribution. This is consistent with the normalcy test conducted by Jarque-Bera (JB) offering compelling proof that every observed series has a normal distribution because of the JB test's highest p-values ($p>0.05$). As a result, it can be said that the data largely supports linearity, which is one of the fundamental presumptions for the regression model proposed by Ostrom (1978).

Table 1. Descriptive statistics for the variables

| Nations | Series | Min | Max | Mean | SD | CV (%) | Skewness | Kurtosis | JB test |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bangladesh | PEC | 0.17 | 1.39 | 0.58 | 0.33 | 56.58 | 0.75 | -0.26 | 0.224 |
| | TP | 90.764 | 156.256 | 125.981 | 20.25 | 16.08 | -0.19 | -1.25 | 0.332 |
| Egypt | PEC | 1.18 | 3.53 | 2.19 | 0.81 | 37.22 | 0.42 | -1.30 | 0.213 |
| | TP | 49.259 | 92.443 | 69.407 | 12.55 | 18.09 | 0.15 | -1.04 | 0.469 |
| Indonesia | PEC | 1.49 | 6.82 | 4.16 | 1.75 | 42.17 | 0.01 | -1.32 | 0.324 |
| | TP | 164.982 | 258.383 | 211.627 | 27.76 | 13.12 | 0.01 | -1.13 | 0.438 |
| Iran | PEC | 2.17 | 9.97 | 5.63 | 2.63 | 46.61 | 0.29 | -1.39 | 0.231 |
| | TP | 47.347 | 78.492 | 64.968 | 8.61 | 13.25 | -0.33 | -0.75 | 0.525 |
| Mexico | PEC | 3.96 | 8.07 | 6.11 | 1.41 | 23.03 | 0.05 | -1.42 | 0.270 |
| | TP | 75.983 | 121.858 | 98.929 | 13.733 | 13.88 | 0.01 | -1.14 | 0.432 |
| Nigeria | PEC | 0.62 | 1.75 | 0.96 | 0.29 | 29.79 | 1.48 | 1.49 | 0.000 |
| | TP | 83.563 | 181.137 | 125.900 | 29.24 | 23.23 | 0.32 | -1.06 | 0.372 |
| Pakistan | PEC | 0.79 | 2.94 | 1.85 | 0.68 | 36.66 | 0.06 | -1.41 | 0.274 |
| | TP | 92.192 | 199.427 | 143.226 | 32.65 | 22.79 | 0.11 | -1.21 | 0.377 |
| the Philippines | PEC | 0.49 | 1.60 | 1.01 | 0.29 | 28.78 | -0.24 | -0.64 | 0.661 |
| | TP | 54.276 | 102.113 | 78.025 | 14.60 | 18.71 | 0.01 | -1.23 | 0.376 |
| South Korea | PEC | 2.25 | 11.91 | 7.59 | 3.07 | 40.41 | -0.30 | -1.14 | 0.342 |
| | TP | 40.806 | 51.015 | 46.448 | 3.08 | 6.63 | -0.32 | -1.09 | 0.356 |
| Turkiye | PEC | 1.39 | 5.72 | 3.23 | 1.21 | 37.61 | 0.41 | -0.87 | 0.397 |
| | TP | 49.134 | 78.529 | 63.284 | 8.62 | 13.63 | 0.06 | -1.11 | 0.447 |
| Vietnam | PEC | 0.22 | 2.98 | 1.04 | 0.81 | 77.48 | 0.91 | -0.24 | 0.113 |
| | TP | 60.897 | 92.677 | 78.536 | 9.30 | 11.85 | -0.34 | -0.96 | 0.409 |

CV: the coefficient of variation (%), SD: the standard deviation; JB: the statistic of the Jarque-Bera (JB) test normality ($p > 0.05$ presents the normality of series).

To establish the forecasting models, the TA was employed. This technique makes use of the past correlation between a dependent and independent variable to propose predictive models for forecasting the dependent variable's future values. In the analysis, the assumption is that future PEC and TP will be in line with historical trends. As it has been reported in the previous sections as well, this approach's primary benefit is its simplicity, and projections are made using whatever data is available (Aydin et al., 2015; Aydin, 2015). The equation forms for the TA that were used in the study, are explained as linear, logarithmic, power, exponential, inverse, growth and S functions. The data were split into two sets: one set was used to train the model between 1985 and 2015 (74.2% of the whole data), and the other set was used to test it between 2016 and 2023 (24.8% of the whole data). The SPSS statistical software, providing an option for regression, was utilized for building the predictive models. Following model development, a variety of statistical tests were used to confirm the generality, plausibility and statistical significance of the estimated variables such as $R^2$, assessing how well a model fits actual data points, or a metric that indicates the model's degree of prediction, $F$ – and $t$ tests to

confirm that the independent and dependent variables having meaningful relationships and to evaluate the strength of each model coefficient individually, and examining the predicted versus actual trends respectively. The $R^2$ serves as a benchmark for gauging the model's accuracy, in addition to providing the percentage of one variable's variance that can be predicted from another. Higher $R^2$ values suggest a more trustworthy model. In other words; since it fluctuates between 0 and 1, the latter of which indicates that the data and the fitted curve points have a perfect linear functional connection, but, the first indicates the opposite as noted by Despotovic et al. (2015) and Aydin (2014). The *F* – and *t* tests play crucial roles, directly affecting the significance and confidence ranges of models in statistical inference and coefficients and finally, the conclusions drawn from testing the hypotheses. When the computed F- and t-values surpass the tabulated *F* – and *t* values, the model's validation is verified (Aydin, 2014). It implies, in other words, that every independent variable in the model is significant and that there is a substantial link between the dependent and independent variables.

Moreover; robustness and/or accuracies of the derived models was measured in order to choose the most effective forecasting model, following the verification of the derived models. The statistical indices that were used to assess the robustness of the derived models are presented in Table 2 with their mathematical illustrations. Regardless of performance criteria, generally, the lower the criteria's value, the more closely the fitted curve resembles the actual data (Aydin, 2015). Stated differently, the forecasting model's accuracy increases with decreasing values of the statistical indices. On the other hands; a pair of measures of the average magnitude of absolute projected errors are the MAD and MSE (Despotovic et al., 2015), whereas the RMSE measures the change of estimated values around the measured data and offers information on the performance over the short period. Calculated by dividing the RMSE with average value of measured data, the RRMSE serves as a gauge for a model's general relative correctness. Additionally, the $U_{95}$ shows more information about the model deviation as well (Um et al., 2011; Aydin, 2014). Furthermore, the research flowchart can be seen in Figure 3.

Table 2. Metrics for assessing the models' accuracy

| | |
|---|---|
| Mean absolute deviation | $MAD = \left(\frac{1}{n}\sum_{i=}^{n}\lvert X_i - Y_i\rvert\right)$ |
| Root mean square error | $RMSE = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(X_i - Y_i)^2}$ |
| Relative root mean square error | $RRMSE = \frac{RMSE}{\bar{O}}.100$ |
| Uncertainty at 95% | $U_{95} = (1.96).[(SD^2 + RMSE^2)]^{1/2}$ |
| Maximum absolute relative error | $erMAX = max\left(\left\lvert\frac{X_i - Y_i}{Y_i}\right\rvert\right)$ |
| Mean absolute percentage error | $MAPE = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\lvert X_i - Y_{i)}\rvert}{Y_i}\right).100$ |

*where; n* is the total number of data, $X_i$ is the predicted PEC, $Y_i$ is the actual PEC, $\bar{O}$ is the mean value of observed data

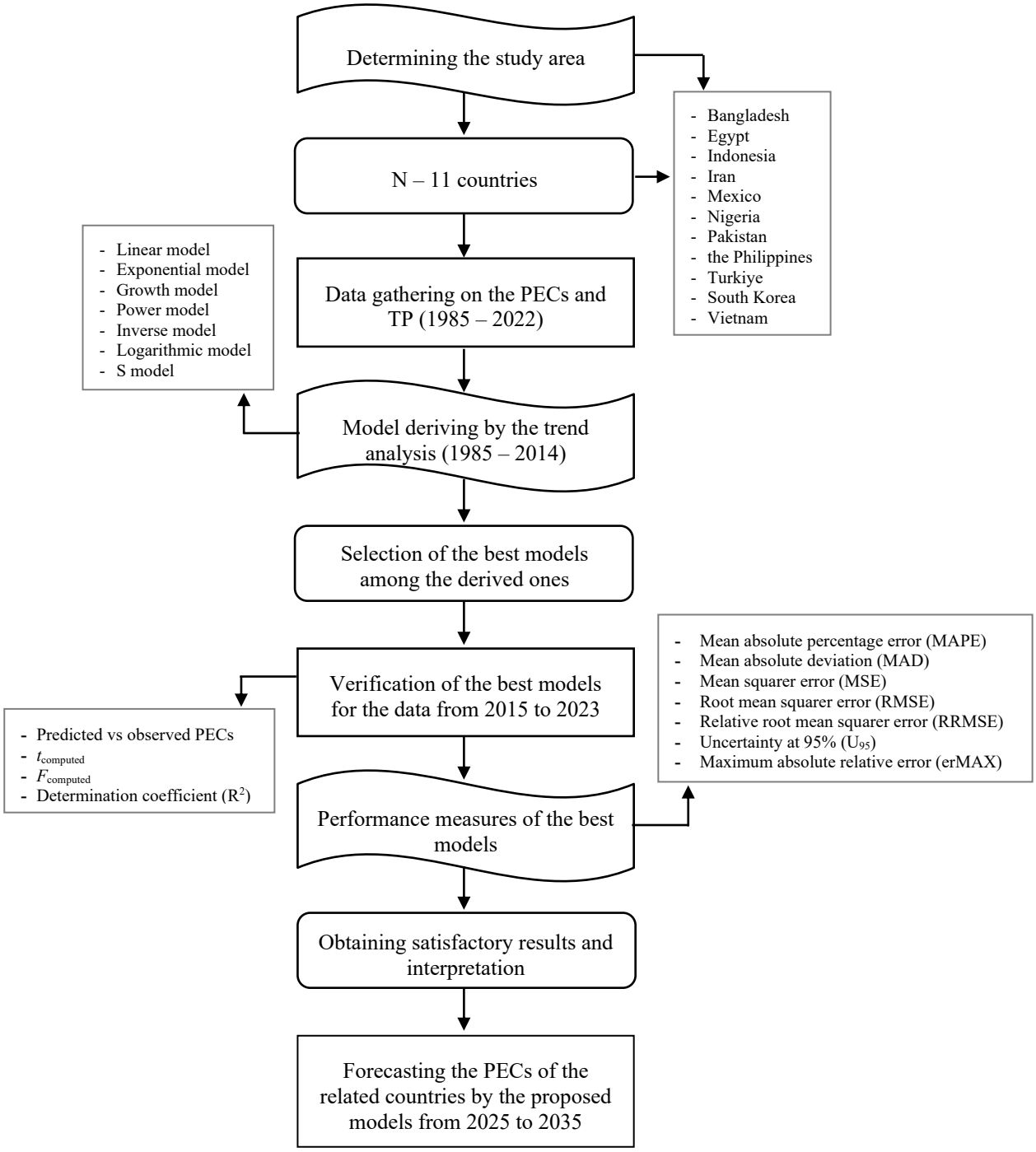



Figure 3. Current study's framework.

## 5. Results and Discussions

### 5.1. Established models and verification

Forecasting models based on the TP are provided in Table 3. Models in all equation forms were firstly derived for all nations and then, the models in Table 3 were selected on basis of their mainly lowest MAPE and RRMSE values. One can infer from Table 3 that the established models for Iran and Pakistan are based on linear function, while those are explained as growth function for Bangladesh, Indonesia, Nigeria, the Philippines and Vietnam. Additionally, the established models for Egypt and Mexico are based on the inverse function. Moreover, Türkiye and South Korea are the countries whose forecasting models are explained by power and logarithmic functions respectively.

Table 3. The established forecasting models

| Countries | Functions | Equations |
|---|---|---|
| Bangladesh | Growth | $PEC = e^{[(-4.363)+(0.029).(TP)]}$ |
| Egypt | Inverse | $PEC = (6.393) - (282.149)/(TP)$ |
| Indonesia | Growth | $PEC = e^{[(-2.273)+(0.016).(TP)]}$ |
| Iran | Linear | $PEC = (-13.457) + (0.294).TP$ |
| Mexico | Inverse | $PEC = (15.791) - (939.910)/(TP)$ |
| Nigeria | Growth | $PEC = e^{[(-1.058)+(0.008).(TP)]}$ |
| Pakistan | Linear | $PEC = (-1.089) + (0.02).(TP)$ |
| the Philippines | Growth | $PEC = e^{[(-1.678)+(0.021)(TP)]}$ |
| Turkiye | Power | $PEC = (2.60x10^{-5}).(TP)^{(2.813)})$ |
| South Korea | Logarithmic | $PEC = (-166.951) + ((45.499).\log(TP)$ |
| Vietnam | Growth | $PEC = e^{[(-7.19)+(0.088).(TP)]}$ |

Considering the validation results in Table 4, it is clearly seen that a strong degree of relationship between the TP and PEC is indicated by the established models' $R^2$ values, which are greater than 0.90 apart from Nigeria and the Philippines whose $R^2$ are 0.74 and 0.88 respectively. Additionally, Table 4 indicates that the computed *F* – and *t* values for all models are substantially larger than the tabular ones. These results confirm that, at a 95% confidence level, all of the equations and individual variables involved in the established models are statistically significant. Moreover, looking at predicted versus actual trends as indicated in Figure 4, overall, it may be concluded that at the predicted and actual PECs have a strong correlation, demonstrating the ability of the established models to provide accurate PEC forecasts for the study's conditions. In summary, these findings demonstrate the statistical significance of the established models.

Table 4. Statistical results of the established models indicating the validation

| Countries | Variables | Std. error of est. | $t_{calculated}$ | $t_{table}$ | $F_{calculated}$ | $F_{table}$ | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Bangladesh | Constant<br>TP | 0.052 | -72.209<br>61.197 | 1.690 | 3745.094 | 4.125 | 0.99 |
| Egypt | Constant<br>TP | 0.262 | 24.115<br>-16.092 | 1.690 | 258.954 | 4.125 | 0.90 |
| Indonesia | Constant<br>TP | 0.098 | 26.233<br>-16.447 | 1.690 | 688.196 | 4.125 | 0.96 |
| Iran | Constant<br>TP | 0.713 | -13.578<br>19.424 | 1.690 | 377.298 | 4.125 | 0.93 |
| Mexico | Constant<br>TP | 0.300 | 40.546<br>-25.106 | 1.690 | 630.317 | 4.125 | 0.96 |
| Nigeria | Constant<br>TP | 0.138 | -9.472<br>9.003 | 1.690 | 81.057 | 4.125 | 0.74 |
| Pakistan | Constant<br>TP | 0.111 | -11.913<br>32.924 | 1.690 | 1084.049 | 4.125 | 0.97 |
| the Philippines | Constant<br>TP | 0.113 | -14.970<br>14.831 | 1.690 | 219.959 | 4.125 | 0.88 |
| South Korea | Constant<br>TP | 0.244 | -65.455<br>68.441 | 1.690 | 4684.286 | 4.125 | 0.99 |
| Turkiye | Constant<br>TP | 0.050 | 3.616<br>42.129 | 1.690 | 1774.854 | 4.125 | 0.98 |
| Vietnam | Constant<br>TP | 0.154 | -29.906<br>28.943 | 1.690 | 837.752 | 4.125 | 0.97 |

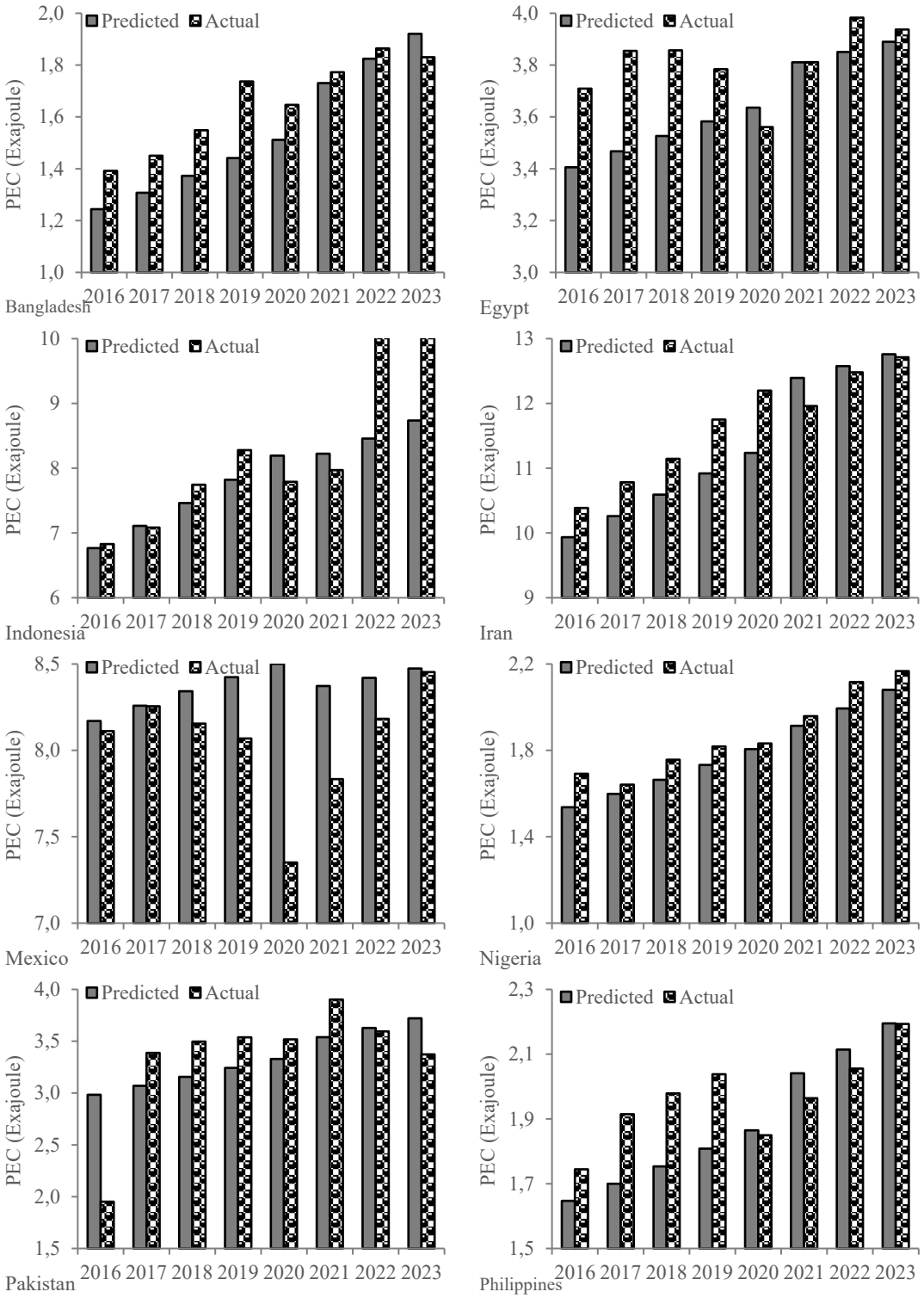



Figure 4. Predicted PECs versus actual PECs for the N – 11 countries.

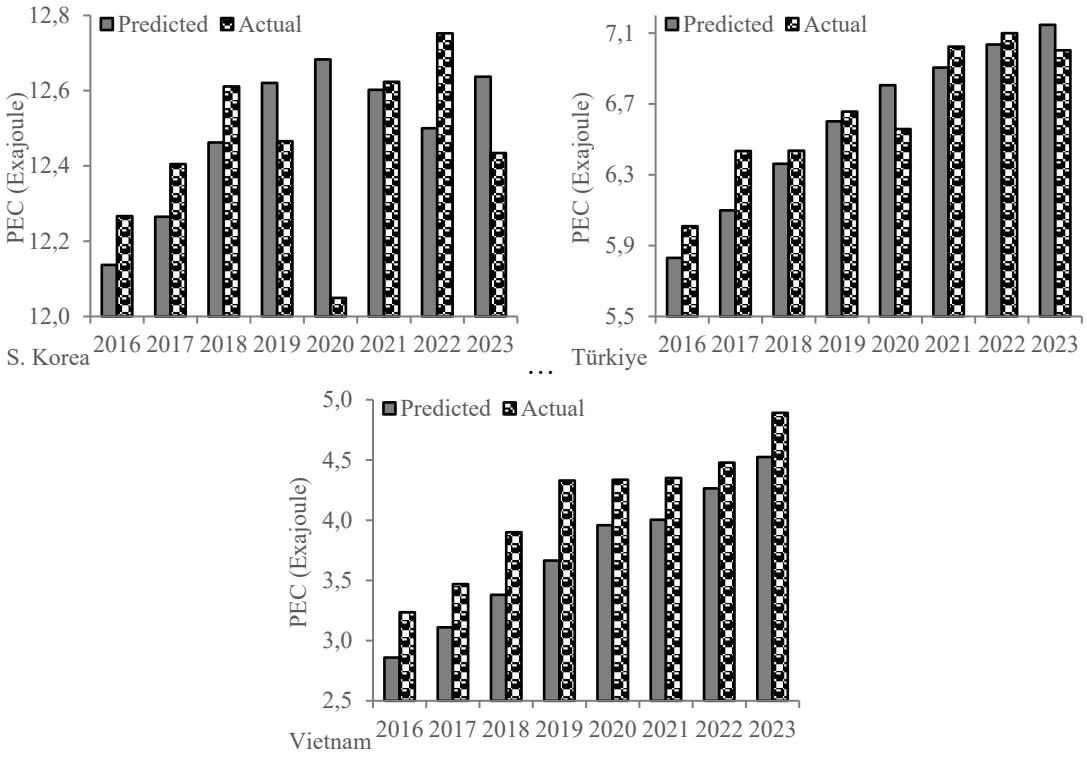



Figure 4. Predicted PECs versus actual PECs for the N – 11 countries (continued).

### 5.2. Forecasting accuracies of the established models

Among the several performance criteria which were tested in the current study, the MAPE is the most useful tool when estimating relative error since raw data, preprocessed data, and input data used to estimate the model have distinct scales (Um et al., 2011). Kim & Kim (2016) identify the MAPE as one of the most popular statistical metrics for assessing forecast accuracy owing to its benefits of interpretability and scale independence. The MAPE is well-liked by industry practitioners due to its scale independence and ease of interpretation (Bianco et al., 2014). Because it presents the error as a percentage, this measure is simple to interpret. The usage of absolute percentage errors also solves the issue of positive and negative errors canceling each other out. Furthermore, while in the same tendencies with other indices, value of the RRMSE was also selected for the conclusive index on the robustness of the models that were derived in this study together with the MAPE values as recommended by other forecasting studies (Azadeh et al., 2011; Bianco et al., 2014; Kim & Kim, 2016). The classification table of the MAPE and RRMSE levels and the outcomes of the established models' performance metrics are provided in Table 5 and Table 6 respectively. Based on the MAPE values, it is obviously noticed that the established model for Pakistan shows good forecasting abilities, while others have excellent forecasting abilities. In contrast to the MAPE values, it can be clearly seen that the all established models indicate excellent forecasting abilities in terms of the RRMSE values. Additionally, the established models indicate high robustness according to other statistical indices as well since their values are close to zero confirming the high predictive capabilities.

Table 5. Reference table for the MAPE and RRMSE (Byrne, 2012; Li et al., 2013)

| (%) | (%) | Forecasting ability |
|---|---|---|
| MAPE ≤ 10 | RRMSE < 10 | Excellent |
| 11 ≤ MAPE ≤ 20 | 10 < RRMSE < 20 | Good |
| 21 ≤ MAPE ≤ 51 | 20 < RRMSE < 30 | Reasonable |
| MAPE > 51 | RRMSE ≥ 30 | Poor |

Table 6. Error indicators of the established models

| Countries | Error indicators | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | MAD | RMSE | RRMSE | $U_{95}$ | erMAX | MAPE |
| Brazil | 0.25 | 0.09 | 0.73 | 0.50 | 0.05 | 1.96 |
| India | 2.80 | 0.51 | 1.53 | 2.55 | 0.12 | 8.25 |
| China | 22.79 | 1.95 | 1.32 | 15.54 | 0.21 | 15.52 |
| South Africa | 0.28 | 0.16 | 3.14 | 0.55 | 0.13 | 5.70 |
| Bangladesh | 0.13 | 0.12 | 7.32 | 0.29 | 0.17 | 8.32 |
| Egypt | 0.18 | 0.12 | 3.07 | 0.36 | 0.10 | 4.85 |
| Indonesia | 0.56 | 0.25 | 3.05 | 1.26 | 0.16 | 6.03 |
| Iran | 0.49 | 0.17 | 1.43 | 0.70 | 0.08 | 4.23 |
| Mexico | 0.32 | 0.17 | 2.17 | 0.82 | 0.16 | 4.14 |
| Nigeria | 0.08 | 0.07 | 3.60 | 0.16 | 0.09 | 4.41 |
| Pakistan | 0.36 | 0.30 | 8.93 | 0.82 | 0.53 | 13.28 |
| the Philippines | 0.12 | 0.10 | 5.27 | 0.28 | 0.11 | 5.89 |
| South Korea | 0.21 | 0.08 | 0.62 | 0.39 | 0.05 | 1.71 |
| Turkiye | 0.15 | 0.07 | 1.05 | 0.24 | 0.05 | 2.32 |
| Vietnam | 0.40 | 0.21 | 5.08 | 0.49 | 0.15 | 9.95 |

### 5.3. Forecasting results

In this part, we projected the future PECs for the N – 11 nations from 2025 to 2035 by the established models. For this purpose, the data of UN (2018) on the TP were utilized. The forecasting results are depicted in Figure 5 together with the historical trend from 1985. Additionally, Figure 6 illustrates that the total PECs of the N – 11 countries will amount from 69.10 in 2023 to 87.67 exajoule in 2035, an increase rate of 26.86%. Among the N – 11 nations, Iran is projected to see the minimal growth (3.40%). It is noteworthy that a very high increase is expected in the PEC of Vietnam. That means, the PECs of Vietnam will increase from 4.89 exajoule in 2023 to 11.03 exajoule for Vietnam in 2035. In other words, Vietnam will experience an increase rate of 125.57% respectively as compared to its total PEC in 2023.

The forecasting results regarding the PECs of the N – 11 countries, appear to be mostly in line with the associated nations' energy projections. Here are some examples from previous researches and scenarios, including Accelerated, Net Zero and New Momentum, which examine some potential routes for the world energy system. Oseni (2012) indicated that Nigeria's total PEC grew with a 3.9% yearly average over the last three decades and this annual growth rate is enormously projected in the next decades in this study. He attributed this increase rate to the mainly population growth. Likewise; as one of the developing countries, Khan et al. (2022) expressed that Pakistan's PEC and demand of energy would continue increasing in the next years comparable to the findings of the present research. Again, in Indonesia, coal accounts for most of the PEC on the basis of its recent consumption values. It is possible to say that these figures are an indication which the coal-based total PEC of Bangladesh may increase in the coming years. This projection is supported by Hartono et al. (2021) since they said that under both pessimistic and optimistic scenarios, total PEC based on coal is anticipated to rise over time, with Indonesia leading the way.

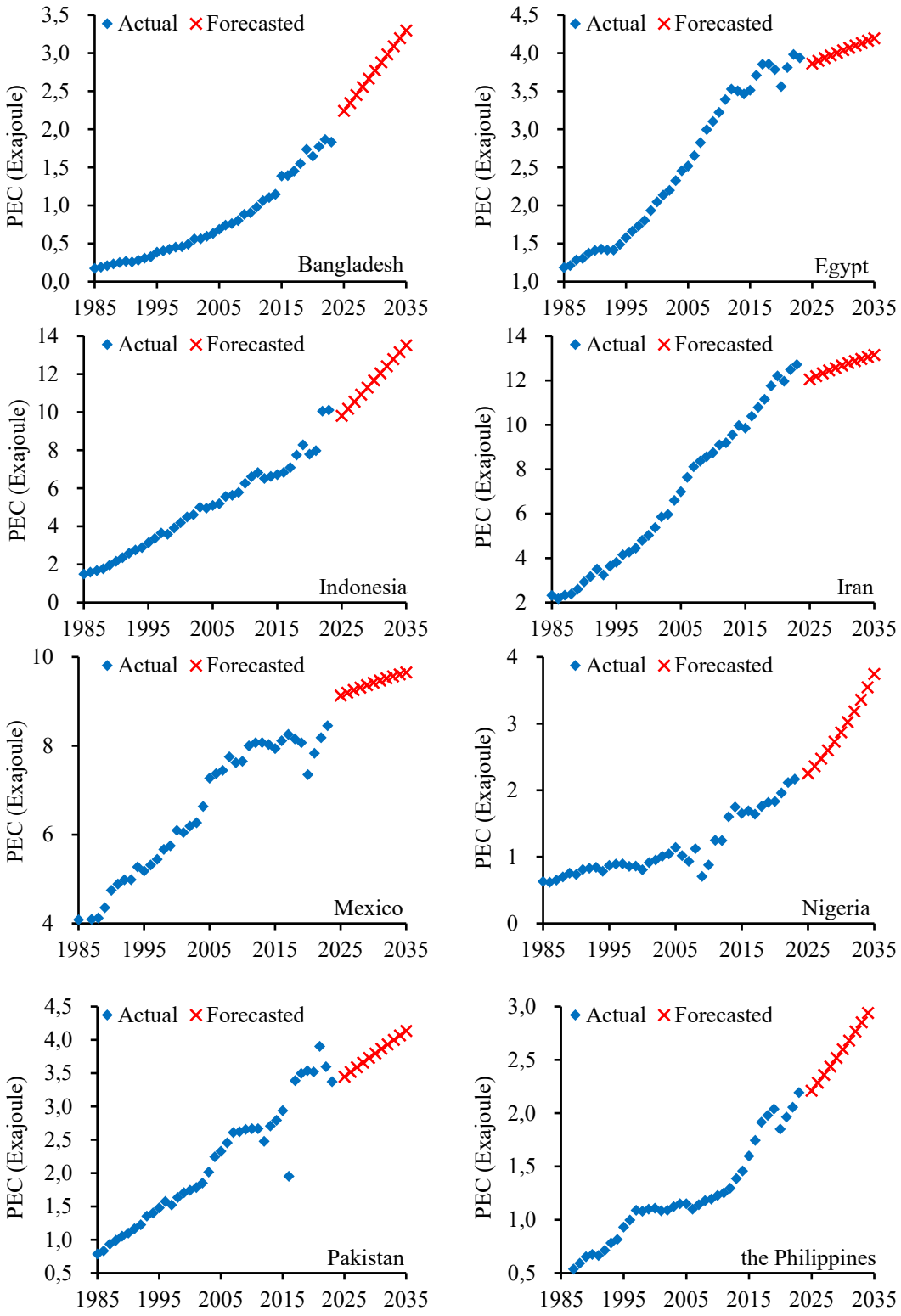



Figure 5. Forecasted PECs for the N – 11 countries.

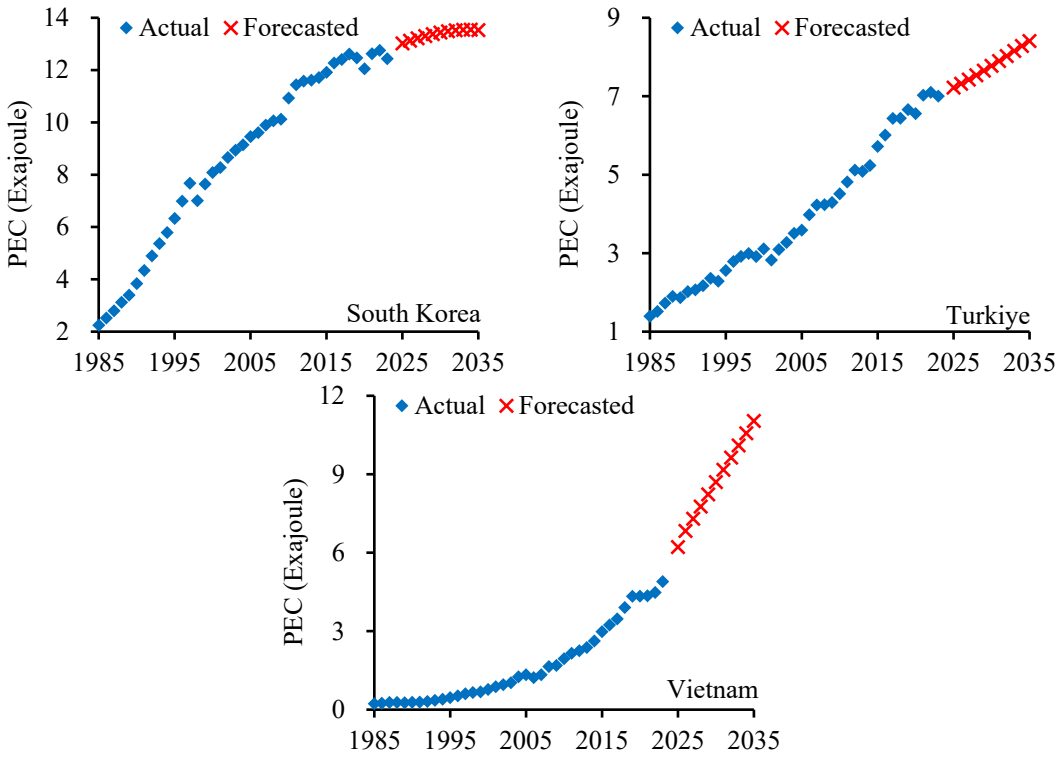



Figure 5. Forecasted PECs for the N – 11 countries (continued).

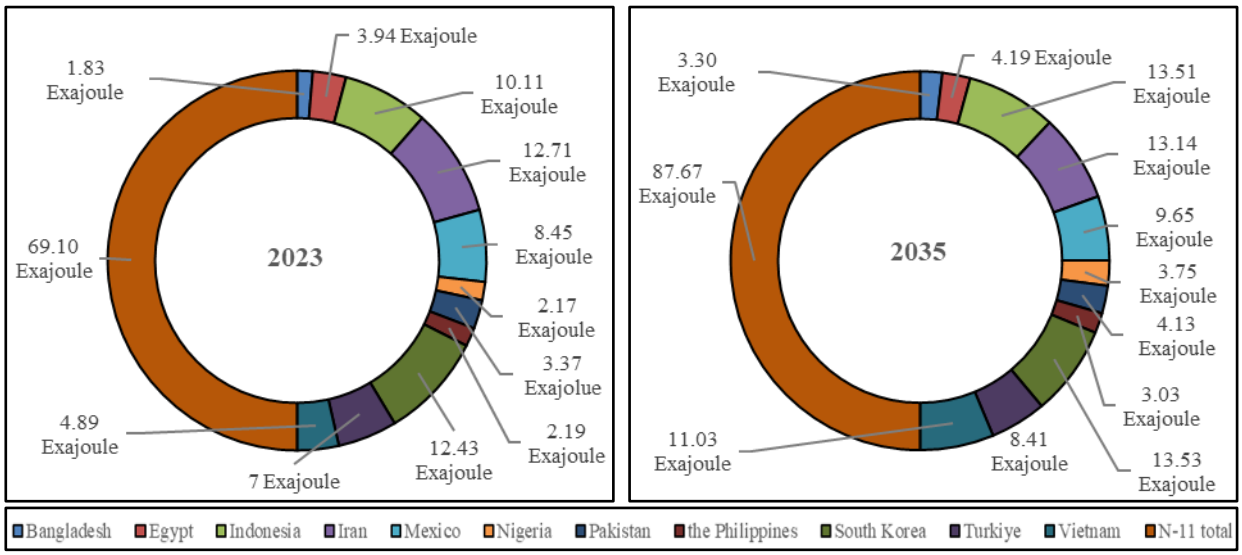



Figure 6. Total PECs of the N – 11 countries in 2023 and 2035.

Do & Sharma (2011) revealed that the total PEC in Vietnam is projected to increase annually 5.02% from 2007 to 2025, while the current research forecasted it around 10% for 2025 and beyond. Among the N – 11 nations, Türkiye has relied on imports to meet more than half of its energy needs. Türkiye's economy is currently growing, and it appears that in the foreseeable future, PEC will rise in tandem with economic growth as indicated by Terzi & Pata (2016) and Ozturk & Ozturk (2018). As a recently graduated developing economy from the least developed one, Bangladesh' annual growth rate of population is around 1.2%, where total urban population includes 39% of the total people in the country (WBI, 2025). As stated by Islam et al. (2022), the increasing demand for energy is highly associated with the growing population that live in cities. Therefore, it is conceivable that Bangladesh's energy usage would rise in the coming years when considering the increases in the total and urban population ratios.

## 6. Conclusions and Recommendations

In this study, predictive models on the basis of TP were established in order to forecast the PECs of the N – 11 countries. Following conclusions can be drawn. Firstly, it was found that the established models for Iran and Pakistan are based on linear function, while those are explained as growth function for Bangladesh, Indonesia, Nigeria, the Philippines and Vietnam. Additionally, the established models for Egypt and Mexico are based on the inverse function. Moreover, Türkiye and South Korea are the countries whose forecasting models are explained by power and logarithmic functions respectively. Secondly, the verification and forecasting accuracies of the established models showed that the models have high potential to be used as a tool for projecting future PECs in the N – 11 countries. This confirms also that the TA is one of the effective useful tools for modelling and forecasting studies. Thirdly, the forecasted results demonstrated that there will be an increase for the future PECs of the N – 11 nations. Among the related economics, it was disclosed that Iran is projected to see the minimal growth, while Vietnam is the only country that will experience the largest increase in PECs towards 2035. Due to their exceptional strong features, it was finally concluded that the N – 11 countries will be able to govern the global economy in the near future.

This study has adopted the N – 11 countries. In order to generalization the results in future, studies can be conducted for other developed and emerging/developing countries as well. Similarly, the current research has only considered the population as the independent variable. Other relevant variables that affect the PECs such as urban population and gross domestic products, especially, for the N – 11 countries, may be adopted and forecast models can be derived by the proposed approach. Additionally, unforeseen occurrences such as the COVID-19 pandemic and the conflict between the Russian Federation and Ukraine could pose serious obstacles to precisely projecting the PECs. This could result in several missing data points and poor data quality in the PEC databases, which would make accurate prediction difficult. Therefore, such events will require a further study, reassessed and re-scenarised. Conclusively, it is strongly suggested that the improvements in the PECs forecasts method should be carefully pursued for the indispensable contribution to the related nations' growths.

## Author Contribution(s)

**Izzet Karakurt** contributed to the study conception and design. Preparation, data collection and analysis were mainly performed by **Busra Demir Avcı**. The initial draft of the manuscript was written by **Izzet Karakurt and Gokhan Aydin**. All authors commented on the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

## References

Aydin, G. (2014). Production modeling in the oil and natural gas industry: An application of trend analysis. *Petroleum Science and Technology, 32*(5), 555-564. https://doi.org/10.1080/10916466.2013.825271

Aydin, G. (2015). Forecasting natural gas production using various regression models. *Petroleum Science and Technology*, *33*(15-16), 1486-1492. https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1076842

Aydin, G., Kaya, S., & Karakurt, I. (2015, April). *Modeling of energy consumption based on population: The case of Turkey*. Proceedings of 24th International Mining Congress and Exhibition of Turkey, Antalya, Türkiye, pp. 88-92.

Azadeh, A., Saberi, M., Asadzadeh, S. M., & Khakestani, M. (2011). A hybrid fuzzy mathematical programming-design of experiment framework for improvement of energy consumption estimation with small data sets and uncertainty: The cases of USA, Canada, Singapore, Pakistan and Iran. *Energy, 36*(12), 6981-6992. https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.07.016

Azevedo, V. G., Sartori, S., & Campos, L. M. S. (2018). $CO_2$ emissions: A quantitative analysis among the BRICS nations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81*, 107-115. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.027

Bianco, V., Manca, O., & Nardini, S. (2009). Electricity consumption forecasting in Italy using linear regression models. *Energy*, *34*(9), 1413-1421. https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.06.034

Bianco, V., Scarpa, F., & Tagliafico, L. A. (2014). Analysis and future outlook of natural gas consumption in the Italian residential sector. *Energy Conversion and Management, 87*, 754-764. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.081

BP. (2020). Technical report on BP energy outlook 2035. Accessed on 15.02.2025. https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2015.pdf

BP. (2023). British Petroleum Energy Outlook – 2022, Insights from the Accelerated, Net Zero and New Momentum scenarios – Brazil. Accesed on 10.3.2025. https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2024-country-insight-brazil.pdf

Byrne, R. F. (2012). Beyond traditional time-series: Using demand sensing to improve forecasts in volatile times. *Journal of Business Forecasting*, *31*(2), 13-20.

Cambazoğlu, B. (2021). Comparative macroeconomic analysis of CIVETS Countries. *Turkish Studies - Social Sciences, 15*(2), 77-91. https://dx.doi.org/10.29228/TurkishStudies.40165

Celiker, M., Yukseler, U., & Dursun, Ö. F. (2021). Trend analyses for discharge-recharge of Tacin karstic spring (Kayseri, Turkey). *Journal of African Earth Sciences, 184*, 104344. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2021.104344

Chang, C. L., & Fang, M. (2022). Renewable energy-led growth hypothesis: New insights from BRICS and N-11 economies. *Renewable Energy, 188*, 788-800. https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.02.052

Chiu, Y. B., & Lee, C. C. (2020). Effects of financial development on energy consumption: The role of country risks. *Energy Economics, 90*, 104833. https://doi.org/10.1016/j.eneco.2020.104833

Demircioglu, M., & Esiyok, S. (2022). Energy consumption forecast of Turkey using artificial neural networks from a sustainability perspective. *International Journal of Sustainable Energy, 41*(8), 1127-1141. https://doi.org/10.1080/14786451.2022.2026357

Despotovic, M., Nedic, V., Despotovic, D., & Cvetanovic, S. (2015). Review and statistical analysis of different global solar radiation sunshine models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 52*, 1869-1880. https://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.035

Do, T. M., & Sharma, D. (2011). Vietnam's energy sector: a review of current energy policies and strategies. *Energy Policy, 39*(10), 5770-5777. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.08.010

Ehigiamusoe, K. U., & Dogan, E. (2022). The role of interaction effect between renewable energy consumption and real income in carbon emissions: Evidence from low-income countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 154*, 111883. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111883

EI. (2024). Statistical review of world energy 2024. Accesed on 12.12.2024. https://www.energyinst.org/statistical-review

Erba, S., & Beydoğan, H. O. (2017). Attitudes of educators towards educational research. *Kırsehir Journal of the Faculty of Education*, *18*(3), 246-260. https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/1487175

Ergezer, E. C. (2024). BRICS expansion and the rising voice of the global south. Turkish Economic Policy Research Foundation, an evaluation note. Accessed on 10.12.2024. https://tepav.s3.eu-west-1.amazonaws.com/upload/mce/2024/notlar/brics_genislemesi_ve_kuresel_guneyin_yukselen_sesi.pdf

Fareed, Z., & Pata, U. K. (2022). Renewable, non-renewable energy consumption and income in top ten renewable energy-consuming countries: Advanced Fourier based panel data approaches. *Renewable Energy*, *194*, 805-821. https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.05.156

Gazder, U. (2016, December). *Energy consumption trends in energy scarce and rich countries: comparative study for Pakistan and Saudi Arabia. World Renewable Energy Congress-17,* Bahrain, pp. 1 – 8. https://doi.org/10.1051/e3sconf/20172307002

Gusarova, S. (2019). Role of China in the development of trade and FDI cooperation with BRICS countries. *China Economic Review, 57,* 101271. https://doi.org/10.1016/j.chieco.2019.01.010

Hartono, D., Yusuf, A. A., Hastuti, S. H., Saputri, N. K., & Syaifudin, N. (2021). Effect of COVID-19 on energy consumption and carbon dioxide emissions in Indonesia. *Sustainable Production and Consumption, 28*, 391-404. https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.06.003

IEA. (2021). World energy outlook 2021. Accessed on 12.12.2024. https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021

IMF. (2023). World economic outlook database. Accessed on 10.12.2024. https://www.imf.org/en/Publications/SPROLLs/world-economic-outlook-databases#sort=%40imfdate%20descending

IPCC. (2013). *The physical science basis, Contribution of working group I to the fifth 468 assessment report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge (UK), NY 469 (USA): Cambridge University Press.

Islam, M. M., Irfan, M., Shahbaz, M., & Vo, X. V. (2022). Renewable and non-renewable energy consumption in Bangladesh: The relative influencing profiles of economic factors, urbanization, physical infrastructure and institutional quality. *Renewable Energy, 184*, 1130-1149. https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.12.020

Kankal, M., Akpınar, A., Komurcu, I. M., & Ozsahin, S. T. (2011). Modeling and forecasting of Turkey's energy consumption using socio-economic and demographic variables. *Applied Energy*, *88*(5), 1927-1939. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.005

Karakurt, I. (2020). Energy consumption modelling using socio-economic indicators: Evidence from the BRICS-T countries. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 120*(7), 425-43. https://doi.org/10.17159/2411-9717/901/2020

Karakurt, I. (2021). Modelling and forecasting the oil consumptions of the BRICS-T countries. *Energy, 220,* 119720. https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119720

Kartal, M. T. (2022). The role of consumption of energy, fossil sources, nuclear energy, and renewable energy on environmental degradation in top-five carbon producing countries. *Renewable Energy, 184*, 871-880. https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.12.022

Kavaklıoğlu, K., Ceylan, H., Ozturk, K. H., & Canyurt, E. O. (2009). Modeling and prediction of Turkey's electricity consumption using artificial neural networks. *Energy Conversion Managemenet, 50*(11), 2719–2727. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.016

Khan, A. M., & Osinska, M. (2021). How to predict energy consumption in BRICS countries?. *Energies*, *14*(10), 2749. https://doi.org/10.3390/en14102749

Khan, M. A., Rehan, R., Chhapra, I. U., & Bai, A. (2022). Inspecting energy consumption, capital formation and economic growth nexus in Pakistan. *Sustainable Energy Technologies and Assessments, 50*, 101845. https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101845

Kim, S., & Kim, H. (2016). A new metric of absolute percentage error for intermittent demand forecasts. *International Journal of Forecasting, 32*(3), 669-679. https://doi.org/10.1016/j.ijforecast.2015.12.003

Kok, B., & Benli, H. (2017). Energy diversity and nuclear energy for sustainable development in Turkey. *Renewable Energy, 111*, 870-877. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.05.001

Kone, A. Ç., & Buke, T. (2010). Forecasting of $CO_2$ emissions from fuel combustion using trend analysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *14*(9), 2906-2915. https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.06.006

Konuk, F., Zeren, F., Akpınar, S., & Yıldız, S. (2021). Biomass energy consumption and economic growth: Further evidence from NEXT-11 countries. *Energy Reports*, *7*, 4825-4832. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.07.070

Li, M. F., Tang, X. P., Wu, W., & Liu, H. B. (2013). General models for estimating daily global solar radiation for different solar radiation zones in mainland China. *Energy Conversion and Management, 70*, 139-148. http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.03.004

Lorente, D. B., Driha, O. M., Halkos, G., & Mishra, S. (2022). Influence of growth and urbanization on $CO_2$ emissions: The moderating effect of foreign direct investment on energy use in BRICS. *Sustainable Development, 30*(1), 227-240. https://doi.org/10.1002/sd.2240

Mensah, I. A., Sun, M., Gao, C., Omari-Sasu, A. Y., Zhu, D., Ampimah, B. C., & Quarcoo, A. (2019). Analysis on the nexus of economic growth, fossil fuel energy consumption, $CO_2$ emissions and oil price in Africa based on a PMG panel ARDL approach. *Journal of Cleaner Production, 228*, 161-174. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.281

Oseni, M. O. (2012). Improving households' access to electricity and energy consumption pattern in Nigeria: Renewable energy alternative. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16*(6), 3967-3974. https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.010

Ostrom, C. W. (1978). *Time series analysis - Regression techniques*. 1st ed. The USA, Sage Publications, p.82

Ozturk, S., & Ozturk, F. (2018). Forecasting energy consumption of Turkey by ARIMA model. *Journal of Asian Scientific Research, 8*(2), 52-60. https://doi.org/10.18488/journal.2.2018.82.52.60

Pao, H. T., & Tsai, C. M. (2021). Multivariate granger causality between $CO_2$ emissions, energy consumption, FDI ( foreign direct investment) and GDP (gross domestic product): Evidence from a panel of BRIC (Brazil, Russian Federation, India, and China) countries. *Energy*, *36*(1), 685-693. https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.09.041

PwC. (2024). The world in 2050. Accessed on 15.03.2025. https://www.pwc.com/gx/en/world-2050/assets/pwc-the-world-in-2050-full-report-feb-2017.pdf

Simba, A. H. M., & Oztek, M. F. (2020). Empirical analysis of energy consumption and economic growth in Tanzania: based on Engel and Granger test. *Journal of Economics, Finance and Accounting*, *7*(3), 250-262. http://doi.org/10.17261/Pressacademia.2020.1292

Somoye, O. A., Ozdeser, H., & Seraj, M. (2022). Modeling the determinants of renewable energy consumption in Nigeria: Evidence from Autoregressive Distributed Lagged in error correction approach. *Renewable Energy, 190*, 606-616. https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.03.143

Tabachnick, B. G., & Fidell, L. S. (2013). *Using multivariate statistics*. Sixth ed. Boston: Pearson, p.1018.

Terzi, H., & Pata, U. K. (2016). The effect of oil consumption on economic growth in Turkey. *Dogus University Journal*, *17*(2), 225-240.

Tuzemen, O. B., & Tuzemen, S. (2022). The impact of foreign direct investment and biomass energy consumption on pollution in BRICS countries: A panel data analysis. *Global Journal of Emerging Market Economies, 14*(1), 76-92. https://doi.org/10.1177/09749101211067092

Um, J., Yun, H., Jeong, C. S., & Heo, J. H. (2011). Factor analysis and multiple regression between topography and precipitation on Jeju Island Korea. *Journal of Hydrology, 410*(3-4), 189-203. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.09.016

UN. (2018). United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, World Urbanization Prospects: The 2018 Revision. Accessed on 20.03.2025. https://population.un.org/wup/downloads

Wang, M., Wang, M., & Wu, L. (2022a). Application of a new grey multivariate forecasting model in the forecasting of energy consumption in 7 regions of China. *Energy*, *243*, 123024. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.123024

Wang, Z., Pham, T. L. H., Sun, K., Wang, B., Bui, O., & Hashemizadeh, A. (2022b). The moderating role of financial development in the renewable energy consumption - $CO_2$ emissions linkage: The case study of Next-11 countries. *Energy*, *254*, 124386. https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124386

WBI. (2025). Worldbank indicators on total population. Accessed on 20.03.2025. https://data.worldbank.org/indicator/SP.URB.TOTL.IN.ZS

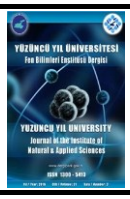
Yildirim, D. C., Yildirim, S., & Demirtas, I. (2019). Investigating energy consumption and economic growth for BRICS-T countries. *World Journal of Science, Technology and Sustainable Development, 16*(4), 84-195. http://doi.org/10.1108/WJSTSD-12-2018-0063

Zafar, M. V., Zaidi, A. H., Sinha, A., Gedikli, A., & Hou, F. (2019). The role of stock market and banking sector development, and renewable energy consumption in carbon emissions: Insights from G-7 and N-11 countries. *Resources Policy, 62*, 427-436. https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.05.003

Zakarya, G. Y., Mostefa, B., Abbes, S. M., & Seghir, G. M. (2015). Factors affecting $CO_2$ emissions in the BRICS countries: A panel data analysis. *Procedia Economics and Finance, 26*, 114-125. https://doi.org/10.1016/S2212-5671(15)00890-4

Zeeshan, M., Han, J., Rehman, A., Ullah, I., Afridi, F. E. A., & Fareed, Z. (2022). Comparative analysis of trade liberalization, $CO_2$ emissions, energy consumption and economic growth in Southeast Asian and Latin American regions: A structural equation modeling approach. *Frontiers in Environmental Science, 10*, 854590. https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.854590

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed



Research Article

# Bioaccessibility of Phenolic and Antioxidant Substances in Gluten-Free Cookies Prepared with Sorghum Flour, Rice Bran, and Quinoa

**Raciye MERAL[*1], Nazan KUTLU[1,2], Aslıhan ALAV[1,2]**

[1]Van Yuzuncu Yil University, Faculty of Engineering, Department of Food Engineering, 65080, Van, Türkiye
[2]Van Yuzuncu Yil University, Institute of Natural and Applied Sciences, Food Science and Technology Department, 65080, Van, Türkiye
*Corresponding author e-mail: raciyemeral@yyu.edu.tr

**Abstract:** The main objective of this study was to determine the bioaccessibility of bioactive components in gluten-free cookies fortified with rice bran (RB) and quinoa (Q). The data set includes measurements of total phenolic content (TPC), antioxidant activity (DPPH and ABTS radical scavenging), and sensory evaluation scores. Cookies containing 15% RB exhibited the highest total phenolic content (0.634 mg GAE $g^{-1}$) and antioxidant activity (88.13% DPPH inhibition) before digestion. After simulated gastrointestinal digestion, these cookies showed a remarkable increase in antioxidant activity, with a 4.3-fold improvement in DPPH radical scavenging and a 2.53-fold increase in ABTS radical inhibition. Additionally, the addition of 15% quinoa resulted in a 1.58-fold increase in total phenolic content bioaccessibility. In this study, cookie hardness ranged from 35.89 to 62.92 N and increased significantly with the incorporation of RB and Q.

A progressive rise in TBA values was noted with increasing levels of RB and Q substitution. Notably, RB15 showed a significantly higher TBA value compared to RB5 and RB10, with a similar pattern also observed in the quinoa group. Sensory evaluation highlighted that cookies with 5% quinoa were the most preferred, receiving the highest scores in overall acceptability. While higher enrichment levels (15% RB or Q) led to superior antioxidant potential and bioaccessibility, these formulations were less favored in sensory evaluation, suggesting a trade-off between nutritional enhancement and consumer acceptance. This study demonstrates that incorporating RB and Q into gluten-free cookies not only enhances their nutritional value and antioxidant properties but also improves their sensory appeal.

**Keywords:** Bioaccessibility, Cookie, Gluten-free, Rice bran

# Sorgum Unu, Pirinç Kepeği ve Kinoa ile Hazırlanan Glutensiz Bisküvilerde Fenolik ve Antioksidan Bileşiklerin Biyoerişilebilirliği

**Öz:** Bu çalışmanın temel amacı, pirinç kepeği (RB) ve kinoa (Q) ile zenginleştirilmiş aromasız bisküvilerdeki biyolojik olarak aktif bileşenlerin biyoerişilebilirliğini belirlemektir. Veri seti; toplam fenolik madde içeriği (TPC), antioksidan aktivite (DPPH ve ABTS radikal süpürme kapasitesi) ve duyusal değerlendirme skorlarını içermektedir. %15 RB içeren bisküviler, sindirim öncesinde en yüksek toplam fenolik madde içeriği (0.634 mg GAE $g^{-1}$) ve antioksidan aktiviteye (%88.13 DPPH inhibisyonu) sahip olmuştur. Simüle edilmiş gastrointestinal sindirim sonrası, bu bisküviler antioksidan aktivitede dikkat çekici bir artış göstermiştir; DPPH radikal süpürme kapasitesinde 4.3 kat, ABTS radikal inhibisyonunda ise 2.53 kat artış kaydedilmiştir. Ayrıca, %15 kinoa ilavesi toplam fenolik madde biyoerişilebilirliğinde 1.58 kat artış sağlamıştır. Bisküvi sertliği 35.89-62.92 N arasında değişmiştir. RB ve Q ilavesi arttıkça TBA değerlerinde kademeli bir artış gözlemlenmiş, özellikle, RB15 örneğinin, RB5 ve RB10'a kıyasla daha yüksek bir TBA değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Duyusal değerlendirme sonuçlarına göre, %5 kinoa içeren bisküviler genel beğeni açısından en yüksek puanı alarak en çok tercih edilen ürün olmuştur. Yüksek düzeyde zenginleştirilen örnekler (15% RB veya Q), daha yüksek antioksidan kapasite ve biyoerişilebilirlik göstermesine rağmen, duyusal değerlendirmede daha düşük puan almıştır. Bu durum, besinsel iyileştirme ile tüketici kabulü arasında bir denge gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu çalışma, RB ve Q'nun glutensiz bisküvilere eklenmesinin yalnızca besin değerini ve antioksidan özellikleri artırmakla kalmayıp aynı zamanda duyusal açıdan da kabul edilebilirliğini geliştirdiğini ortaya koymuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Bisküvi, Biyoerişilebilirlik, Glutensiz, Pirinç kepeği

Received: 06.05.2025
Accepted: 08.07.2025

**How to cite:** Meral, R., Kutlu, N., & Alav, A. (2025). Bioaccessibility of phenolic and antioxidant substances in gluten-free cookies prepared with sorghum flour, rice bran, and quinoa. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 737-751. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1693011

## 1. Introduction

Celiac disease is a chronic autoimmune disorder triggered by the ingestion of gluten in genetically predisposed individuals, affecting approximately 1–2% of the global population (Lebwohl et al., 2018). Celiac disease (CD), whose prevalence has increased rapidly around the world in recent years, has unquestionable dimensions. Public awareness related to the disease, which has an impact on health and living standards, is growing daily (Green & Cellier, 2007). As the most prevalent autoimmune and chronic illness in the world, CD is viewed as a problem for global health. Today, the only treatment for the disease is a gluten-free diet, which the person must adhere to for the rest of their life. The biggest challenge for celiac patients is their inability to adapt to a gluten-free diet, which is why it is so important to create a wide variety of gluten-free products that patients can consume. Gluten-free products are often criticized for having poor texture, low protein content, and reduced sensory quality, which can limit dietary adherence and consumer satisfaction (Gobbetti et al., 2018). Finding high-quality gluten-free food is one of the most important challenges celiac patients face in following a gluten-free diet (Theethira & Dennis, 2015). Developing technology offers solutions in many areas (Kına & Biçek, 2023; 2024). In this context, solutions have been developed for celiac patients. Everyone needs to consume gluten-free products, including those with gluten sensitivity, celiac disease, and those who want to adopt a gluten-free diet as part of their lifestyle. Numerous studies have shown that alternative flours from cereals and legumes can be used to create delicious gluten-free products while also improving nutritional value, antioxidant activity, and glycaemic index (Di Cairano et al., 2018). In particular, quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) (Q) is rich in essential amino acids, fiber, and phenolic compounds, making it a valuable functional ingredient in gluten-free formulations (Vega-Gálvez et al., 2010). Similarly, rice bran (RB) contains dietary fiber, γ-oryzanol, vitamins, and antioxidants, which contribute to its nutritional and health-promoting properties (Gul et al., 2015; Moongngarm & Saetung, 2010).

Gluten-free diets have gained significant popularity in recent years due to the growing awareness of gluten-related sensitivities and celiac disease. This dietary trend has prompted the development of a wide range of gluten-free alternatives for various food products, including biscuits. One such alternative is the incorporation of quinoa and rice bran into gluten-free cookie recipes, offering not only a tasty and satisfying treat but also a nutritious option for individuals seeking gluten-free alternatives.

Bioaccessibility refers to the proportion of a substance released from a food, a material, or a product that can potentially be absorbed by the body and become available for biological processes. Following consumption of food, gastrointestinal digestion and colonic bacterial metabolism are likely to significantly affect the bioaccessibility and bioavailability of cereal polyphenols. Therefore, understanding the interaction between phenolic components and the gastrointestinal digestive environment will help elucidate the positive health outcomes observed with the consumption of phenolics-rich cereal-based products.

Although past studies have elucidated the amount of phenolics derived from cereal sources and the effect of processing on these components, there are limited studies on how phenolics of cereal-based products are affected during digestion. In this context, the objectives of this study are to enrich gluten-free cookies with rice bran and quinoa, which are known to be rich in antioxidants. Another aim of the study is to determine the bioaccessibility of the antioxidant substances in these cookies and to reveal how much of the functional properties of these cookies are accessible after ingestion and to create consumer awareness.

## 2. Material and Methods

### 2.1. Material

The cookie formula is presented in Table 1. Sorghum flour was substituted with rice bran (RB) and quinoa (Q) at the level of 5, 10, and 15% level. Seven cookies were made in all, including the control cookies and cookies with 5, 10, and 15% RB (RB5, RB10, and RB15) and 5, 10, and 15% Q, respectively (Q5, Q10, and Q15).

Table 1. Cookie formulation

| Ingredients | (g) |
|---|---|
| Sorghum flour | 100 |
| Sugar | 41.94 |
| Shortening | 39.95 |
| Water | 21.84 |
| Sodium bicarbonate | 1.02 |
| Amonium bicarbonate | 0.49 |
| Salt | 1.24 |
| Vanillin | 0.3 |

### 2.2. Cookie production

The AACC (10-53.1) (AACC, 2000) method was modified to make cookie dough using a KitchenAid mixer (Model 5KSM45). Shortening, sugar, salt, vanilla, and sodium bicarbonate were added to the mixture, which was then mixed at 60 rpm for three minutes. Then, ammonium bicarbonate, and water were added, and the mixture was mixed at 90 rpm for one minute. The flour was then added to the recipe and mixed for a further 2 minutes at 60 rpm. Doughs shaped on double-layered insulated cookie trays greased with standard-compliant frying oil were baked in an electric oven (Öztiryakiler, Istanbul) at 185 °C for 13 minutes under a non-fan setting and 85% relative humidity.

### 2.3. Physical properties of cookies

Using measured wooden equipment, the width (W) and thickness (H) values of the cookie samples were calculated. Four measurements were taken with the cookie in various positions and locations to obtain an average value. The cookie spread ratio was then estimated using the (W/H) formula.

### 2.4. Texture

The texture of the cookie samples was determined using the AACC (74-09.01) (AACC, 2000) method, and a three-point bend rig was utilized using the TA.XT plus Texture Analyzer (TA.TX2. Stable Micro Systems Ltd. Godalming Surrey, England). According to the fracture test procedure (load cell: 3 kg, pre-test speed: 1.0 mm/s, test speed: 5.0 mm/s, final -test speed: 10.0 mm/s, distance: 10 mm, trigger force: 50 g, apparatus width: 40 mm), the force (hardness, N) was determined.

### 2.5. Phenolic extraction

To remove the fat from the cookie samples, 100 mL of hexane was added to 10 g of each sample, and the mixture was shaken and left in a shaking water bath at 25 °C for 24 hours. Afterward, the hexane was filtered, and the remaining sample was dried in an oven at 40 °C to ensure complete removal of hexane. Phenolic extraction was then performed on the defatted samples. According to a method described by Zhang et al. (2010), phenolic compounds were extracted.10 mL of methanol and 0.1 N HCl (85:15) were added to 5 g of the cookie samples that had been weighed into tubes. The tubes were then combined for 20 minutes in a water bath at 25° C and 250 rpm (Julabo SW23 shaking water bath; Julabo GmbH, Seelbach, Germany**)**. The samples were mixed, then centrifuged at 3000 g for 15 minutes, collecting the supernatant into 50 mL amber-colored flasks. Four times this technique was carried out. Until analysis, samples were stored at -18 °C.

### 2.6. Total phenolic content (TPC)

In test tubes, 300 µL of the sample and 3 mL of $Na_2CO_3$ (2%) were added. Following the addition of 150 µL of Folin-Ciocalteu reagent diluted 1:1 with distilled water to the tubes, the mixture

was stirred with the aid of a vortex and left to stand at room temperature for 45 minutes in a dark area. After this time, a reading at 765 nm was taken using the spectrophotometer (UV-1900PC, Aoelab, CN). The gallic acid calibration curve was used to compute the total phenolic material content, and the results were represented as mg gallic acid equivalent (mg GAE $g^{-1}$).

### 2.7. Antioxidant activity (AA)

The antioxidant activity was assessed using DPPH and ABTS assays. For the DPPH method, 500 µl of each extract was mixed with 3 ml of 0.004% DPPH solution. After incubation in the dark (30 min), absorbance was measured at 517 nm, and % inhibition was calculated based on the difference between control (a sample without antioxidant compounds) and sample absorbance.

A 7 mM $ABTS^{+}$ solution was prepared using 2.45 mM potassium persulfate and diluted with ethanol to an absorbance of 0.70±0.02 at 734 nm. Then, 20 µl of the sample was added to 1,980 µl of the $ABTS^{+}$ solution, vortexed, and absorbance was measured at 734 nm after 6 minutes. The percentage of inhibition was calculated by measuring the difference in absorbance between the sample and a control sample that did not contain any antioxidant compounds.

### 2.8. Bioaccessibility of phenolic and antioxidant substances (BE-TFM and BE-DPPH, BE-ABTS)

The in-vitro gastrointestinal digestion method was used to extract the samples to assess the TPC and AA bioaccessibility of cookies. The procedure described by Chen et al. (2019) was applied. A defeated cookie sample (1.5 g) was combined with 1.5 mL of pepsin solution in 30 mL of distilled water (20 g of pepsin dissolved in 0.1 mol of HCl). The pH was brought down to 2 using 6 mol/L HCl, and it was then left in a water bath that was shaking at 37 °C for an hour. 1 mol/L of $NaHCO_3$ was added to this mixture to change the pH to 7.2. The mixture was then incubated for a further 2.5 hours with 7.5 mL of bile/pancreatin solution (2 g/L pancreatin and 12 g/L bile salt with 0.1 mol/L $NaHCO_3$) and 7.5 mL of NaCl/KCl (120 mmol/L NaCl and 5 mmol $L^{-1}$ KCl). The mixture was centrifuged at 5000 ×g for 10 min at 20 °C using a Hettich Rotina 380R centrifuge (Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Tuttlingen, Germany). After the addition of 5 mL methanol to 1 mL of the obtained supernatant, the mixture was centrifuged again at 5000 g for 10 minutes. The resulting supernatant was subsequently used to determine total phenolic content (TPC) and antioxidant activity (AA) using the Folin–Ciocalteu colorimetric method, as well as the DPPH and ABTS assays. The percentages of BE-TFM and BE-AA were calculated using the calculations below (Equation 1, 2, and 3).

$$BE - TPC\ (\%) = {}^{(TPC\ -\ after\ digestion}\Big/_{TPC\ -\ before\ digestion\ (chemical\ extracts)}{}^{)} \times 100 \quad (1)$$

$$BE - AA(\%) = {}^{(DPPH\ -\ after\ digestion}\Big/_{DDPH\ -\ before\ digestion\ (chemical\ extracts)}{}^{)} \times 100 \quad (2)$$

$$BE - AA(\%) = {}^{(ABTS\ -\ after\ digestion}\Big/_{ABTS\ -\ before\ digestion\ (chemical\ extracts)}{}^{)} \times 100 \quad (3)$$

### 2.9. Thiobarbituric acide (TBA)

For TBA analysis, the method reported by Tarladgis et al. (1960) was used and the results were calculated as malondialdehyde/kg (mg MDA $kg^{-1}$).

### 2.10. Sensory

Thirty panelists, ranging in age from 23 to 60 (17 women and 13 men), participated in the study. Sensory characteristics were rated using a five-point hedonic scale (1 = "dislike very much," 5 = "like very much"). The study was reviewed and approved by Van Yüzüncü Yıl University, and informed consent was obtained from each participant prior to their involvement.

### 2.11. Statistical analyses

An ANOVA test was applied to examine the differences between the groups. This analysis was performed using Python-based tools according to the method proposed by Alav et al. (2024); Meral et al. (2024). Integrating Python tools into statistical analysis can facilitate the processing of complex data patterns and increase the reliability of results. This is because AI-based methods can contribute to the analysis process by providing significant support in data preprocessing, automation of modeling tasks and improvement of data visualization, especially when working with large and complex datasets (Kina, 2025). Subsequent comparisons were made using the Tukey HSD test to determine differences between samples

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Physical properties of cookies

Figure 1 displays the photos of the cookies. Cookie top grain, or the cracking that appears on the cookie's top surface, is another indicator of cookie quality. Due to the recrystallization of sucrose at the cookie's surface during baking, the top grain of the cookie (with many surface cracks) is considered good (Barak et al., 2014; Meral et al., 2025). In this regard, all cookie samples had regular surface cracks, indicating good quality.




Figure 1. Appearance of cookies.

The diameter, thickness, and spread ratio are crucial quality characteristics of the cookies. The findings are shown in Table 2. It has been found that the diameter varies between 43.06 and 46.06 mm and the thickness varies between 8.90 and 9.40 mm. The addition of quinoa and rice bran had a substantial impact on the diameter and thickness ($P<0.05$). It was found that the samples containing 5% quinoa had the highest diameter and the lowest thickness. Better quality flours are thought to yield cookies with a wider diameter and a shorter thickness (Barak et al., 2014). The sample prepared with 15% quinoa had the smallest diameter. The RB-10 sample containing 10% rice bran showed the maximum thickness. It was discovered that when quinoa was introduced at a level of 5%, the diameter first increased and subsequently decreased. The diameter was reduced when rice bran was added. Similarly, several studies have reported that the type of flour and the addition of various ingredients significantly influence the diameter and thickness of gluten-free biscuits. For instance, Sarabhai et al. (2017) measured the diameter by aligning the biscuits edge-to-edge and the thickness by stacking. The average diameter and thickness values for the control cookies were reported to be between 5.5–5.6 cm and 0.50–0.53 cm, respectively.

Teshome et al. (2017) reported that the diameter of Teff-based gluten-free biscuits ranged from 52.7 to 54.0 mm. Similarly, Man et al. (2014) observed a decrease in diameter from 1.95 cm to 1.85 cm and a corresponding increase in thickness. These findings collectively highlight the influence of flour quality and formulation strategies on the dimensional characteristics of gluten-free cookies.

The spread ratio is a quantitative characteristic that is used to assess the quality of the biscuits. The quality and acceptability of the biscuits increase with the increase in spread ratio (Barak et al., 2014). Table 2 provides the impacts of RB and Q addition on the spread ratio. These components significantly influenced how the biscuits spread during baking. With the addition of quinoa at a 15% addition level and rice bran at two addition levels (10% and 15%), the spread ratio values were dramatically lowered ($P<0.05$). But compared to the control, the addition of 10% quinoa and 5% rice bran had no appreciable impact on the spread ratio ($P>0.05$). The spread ratio was greatly increased by adding 5% quinoa. As indicated in Table 2, the results of this investigation revealed that cookies made from the formula that included 5% quinoa had the highest spread ratio, while cookies made from the formula that contained 15% quinoa and 15% rice bran had the lowest spread ratio.

Table 2. The physical properties and TBA values of cookies

| Sample | Diameter (mm) | Thickness (mm) | Spread ratio | Hardness (N) | TBA (mg MDA $kg^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| Control | 45.36±0.15$^{b}$ | 8.90±0.10$^{c}$ | 5.09±0.07$^{b}$ | 35.89±7.76$^{d}$ | 2.08±0.06$^{f}$ |
| RB-5 | 45.06±0.60$^{b}$ | 8.80±0.10$^{c}$ | 5.12±0.08$^{b}$ | 51.23±1.70$^{bc}$ | 2.32±0.03$^{e}$ |
| RB-10 | 43.60±0.17$^{cd}$ | 9.40±0.10$^{a}$ | 4.63±0.05$^{d}$ | 57.99±3.67$^{ab}$ | 2.84±0.07$^{d}$ |
| RB-15 | 43.83±0.28$^{c}$ | 8.93±0.32$^{bc}$ | 4.90±0.08$^{c}$ | 62.92±2.80$^{a}$ | 3.99±0.01$^{a}$ |
| Q-5 | 46.06±0.60$^{a}$ | 8.43±0.32$^{d}$ | 5.46±0.13$^{a}$ | 44.89±1.48$^{c}$ | 3.35±0.08$^{c}$ |
| Q-10 | 44.90±0.30$^{b}$ | 8.76±0.05$^{c}$ | 5.12±0.04$^{b}$ | 44.28±1.92$^{cd}$ | 3.46±0.12$^{c}$ |
| Q-15 | 43.06±0.11$^{d}$ | 8.93±0.11$^{ab}$ | 4.66±0.12$^{d}$ | 56.25±0.80$^{ab}$ | 3.72±0.09$^{b}$ |

Values are expressed as mean ± standard deviation (n = 3) Different superscript letters within the same column indicate statistically significant differences ($p < 0.05$) according to one-way ANOVA followed by Tukey's post hoc test. RB5: Cookies containing 5% rice bran, RB10: Cookies containing 10% rice bran, RB15: Cookies containing 15% rice bran, Q5: Cookies containing 5% quinoa, Q10: Cookies containing 10% 10% quinoa, Q15: Cookies containing 15% quinoa

Similar results were found in earlier research. The spread ratio ranged from 7.07 to 8.26 when Hamdani et al. (2021) examined the effects of various gums on biscuit quality. According to Simons and Hall (2018), the spread ratio in gluten-free biscuits ranged from 6.1 to 6.6. In another study, Jan et al. (2018a) found that the spread ratio of biscuits made with quinoa flour ranged from 5.89 to 7.26. According to Paesani et al. (2020), the spread ratio of gluten-free biscuits ranges from 6.43 to 12.20. The present study revealed that rice bran and quinoa affect the spread ratio; also, high levels of rice bran and quinoa may not be preferred to achieve a high spread ratio.

Although the addition of quinoa had a more modest impact on the hardness than did the addition of rice bran, these cookies nevertheless showed a statistically significant rise. It has been acknowledged that hardness is a crucial aspect of cookie quality since it influences consumer acceptance and repeat sales (Jan et al., 2018b). Our results are consistent with the results previously reported. For example, the biscuit's hardness ranged from 34.69 to 48.14 N (Hamdani et al., 2021). According to Jan et al. (2018a) the hardness of gluten-free biscuits ranges from 34.05 N to 58.09 N. Increasing levels of rice bran (RB) and quinoa (Q) significantly influenced the hardness of the cookie samples ($p < 0.05$). The higher hardness values observed in RB-10, RB-15, and Q-15 compared to lower substitution levels (RB-5, Q-5, and Q-10) are likely due to the increased fiber and protein content, which enhance matrix compactness by limiting moisture retention and increasing structural rigidity. This increase in hardness can be attributed to the high fiber and protein content of rice bran and quinoa, which enhance the structural integrity of the cookie matrix by reducing its porosity and increasing density (Dhingra & Jood, 2002; Sudha et al., 2007). Moreover, the water-binding capacity of dietary fibers may limit water availability for starch gelatinization, leading to firmer textures. The reduction of free water in the dough caused by the binding of the water of the proteins in the quinoa and rice bran proteins was linked to the increase

in hardness when compared to the control cookie. The amount of fiber in the finished product also influences hardness. The hardness of food products increases as the fiber content increases.

In conclusion, adding 5% rice bran and 5% and 10% quinoa did not result in a decrease in the spread ratio of the cookies. It was determined, these additional levels shouldn't be exceeded to get a spread ratio that is comparable to the control cookie. Their hardness tended to increase with the addition of quinoa and rice bran, but this increase was more constrained in cookies prapared with rice bran, and the hardness of cookies prapared with 5% and 10% quinoa was comparable to the control group. It has been demonstrated that quinoa performs better than rice bran in terms of producing softer cookies.

### 3.2. TPC and antioxidant activity

TPC and antioxidant activity results of cookie samples are shown in Figure 2. TPC levels before simulated gastrointestinal digestion (chemical or methanolic extracts) ranged from 0.366 to 0.634 mg GAE $g^{-1}$. According to Hamdani et al. (2021), gluten-free biscuits have a total phenolic content that ranges from 0.37 to 0.48 mg GAE $g^{-1}$. The cookie sample manufactured from rice flour has a TPC value of 0.9 mg GAE $g^{-1}$, according to Molinari et al. (2018). TPC of the millet flour-based combinations ranged from 18.34 to 52.01 mg GAE 100 $g^{-1}$ (Sharma et al., 2016). When we compare the results of our study to those of earlier studies, we find that our findings are consistent with those documented in the literature.

In the present study, the addition of quinoa and rice bran to the cookies significantly increased the TPC. The TPC decreased with increasing levels of quinoa addition, while the amount of TPC increased with the addition of rice bran. TPC levels in these cookies, however, were higher than in the control. The decrease in the amount of TPC with increasing quinoa addition was attributed to the difficulty of phenolic extraction as a result of interactions between proteins and phenolics.

The DPPH radical scavenging effect ranged from 60.45% to 88.13%, with the control group having the lowest radical scavenging effect. All chemical extracts of all cookies displayed very high radical inhibition. Sorghum flour has more antioxidant components than wheat flour. Also, quinoa and rice bran have rich content of phenolic and antioxidant compounds (Antognoni et al., 2021).

The cookie prepared with 15% rice bran contained the highest value with 88.13%. Although quinoa had a lower influence on DPPH radical scavenging than rice bran, it nevertheless had a higher radical scavenging capability than the control group.

Using the ABTS method, the scavenge capacity of ABTS radicals was evaluated to determine their antioxidant activity. It was found that quinoa and rice bran enhanced the ABTS scavenge capacity of cookies and that cookies with 15% rice bran had the highest degree of ABTS inhibition (38.01%). According to Jan et al. (2018b), adding more quinoa flour to combinations of wheat and quinoa flour raised their DPPH radical scavenging activity from 12.46% to 16.59%. As epidemiological studies have shown that regular consumption of antioxidants is linked to a lower risk of cancer and cardiovascular disease, antioxidants have drawn more consumer interest. In this regard, quinoa and rice bran can serve as excellent sources of antioxidants in gluten-free foods.

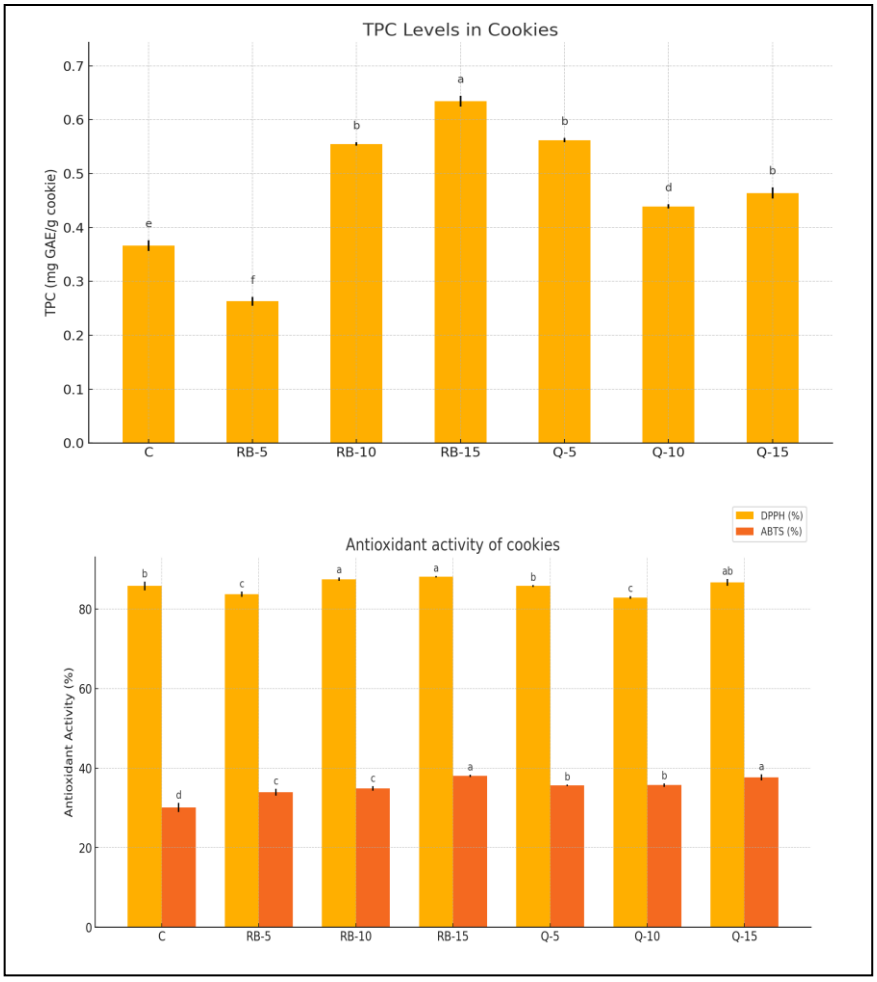



Figure 2. TPC and antioxidant activity of chemical extracts of the cookie (before digestion) (Different superscript letters indicate statistically significant differences ($p < 0.05$)).

### 3.3. Changes in TPC and antioxidant properties after the simulated digestion and bioavailability of TPC and antioxidant compounds

The potential bioavailability of phenolics present in samples, as well as the changes in their antioxidant properties were examined by using the simulated gastrointestinal system. Results are given in Figure 3.

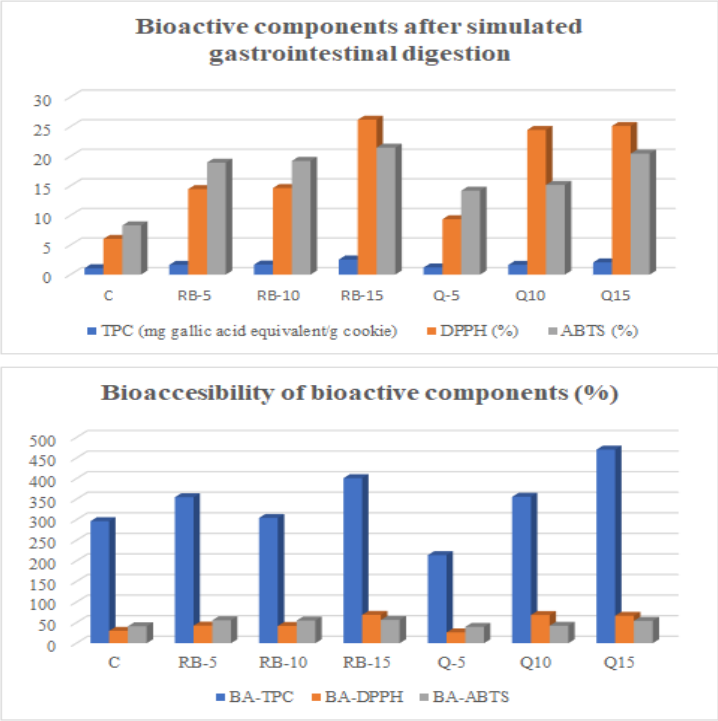



Figure 3. TPC, antioxidant activity, and bioaccessibility of the bioaccessible fraction of cookie (after digestion).

Compared to the initial methanolic extract, the amount of total phenolics significantly increased after the simulated digestion. Probably, certain bound phenolic acids were transformed into soluble forms after the digestion of the cookie sample. TPC increased by 2.14 to 4.7 times compared to the methanolic extract (before digestion). This increase is evidence that the extraction of phenolics is better with the addition of enzymes. According to numerous studies, phenolics are boosted by heat, acid, and enzymes. The addition of RB and Q resulted in significant increases in the TPC values of the bioaccessible fractions. Cookies enriched with %15 RB contained on average a 2.34-fold higher content of phenolic compounds than control cookies. The total content of polyphenols in RB15 reached 2.544 mg GAE $g^{-1}$. Already at 5% RB, the mean content of phenolics was approximately 1.51-fold higher compared with the control cookie, while the 10% addition of rice bran caused a 1.55-fold increase. Similarly, in the cookies enriched with quinoa, the content of phenolics was 5, 10%, and 15% higher than in the control cookie. The increases were 1.10, 1.52, and 1.90-fold for Q5, Q10, and Q15, respectively. All fold change and percentage differences mentioned in the text were calculated based on the control sample values and are summarized in Table 3.

Table 3. Fold change and percentage increase in total phenolic content (TPC) after gastrointestinal digestion of enriched cookies compared to control

| Sample | TPC (mg GAE/g) | Fold Change vs Control | % Increase vs Control |
|---|---|---|---|
| Control | 1.09 | 1.00× | 0.00% |
| RB5 | 1.65 | 1.51× | +51.38% |
| RB10 | 1.69 | 1.55× | +55.05% |
| RB15 | 2.54 | 2.34× | +133.03% |
| Q5 | 1.20 | 1.10× | +10.09% |
| Q10 | 1.66 | 1.52× | +52.29% |
| Q15 | 2.07 | 1.90× | +89.91% |

RB5: Cookies containing 5% rice bran, RB10: Cookies containing 10% rice bran, RB15: Cookies containing 15% rice bran, Q5: Cookies containing 5% quinoa, Q10: Cookies containing 10% 10% quinoa, Q15: Cookies containing 15% quinoa

The amount of food components that are liberated from the solid matrix during digestion and transit through the gut is referred to as bioaccessibility. The BE-TPC in the control cookie was found to be 296%. RB and Q addition experienced a considerable increase in BE-TPC The greatest BE-TPC was measured as 470% in samples (Q15) containing 15% quinoa. In the present study, phenolics were highly bioaccessible, as indicated by the improved cookies' estimated relative bioaccessibility index. The cookies prepared with 15% Q and 15% RB had the highest bioaccessibility index, which may mean that these additives helped to increase the release of the phenolic compounds examined during in vitro digestion. In this regard, a 1.58-fold increase in TPC bioaccessibility was detected when 15% quinoa was added to the cookie formulation. The findings may also point to an increase in phenolic content caused by the addition of the Q and RB as functional additives, which led to a higher relative bioaccessibility of the sorghum-based cookies under investigation and is a sign of the additive's efficiency. When green coffee extracts (Świeca et al., 2017), and free and microencapsulated powders from Amelanchier alnifolia Nutt (Lachowicz et al., 2020) were added to bread, similar results were seen. The relative bioaccessibility index value calculated for antioxidant activity showed that these breads had a high in vitro relative bioaccessibility. The results as mentioned above could be attributed more easily extraction of phenolics via the enzymatic digestion pathway. As was previously observed for wheat bread enriched with green coffee beans or microencapsulated powders from *Amelanchier alnifolia* nutt, the digestion process itself can also facilitate the release of phenolic compounds, and the low relative bioaccessibility of the compounds may indicate interactions with the components of the dough matrix (Świeca et al., 2017; Lachowicz et al., 2020).

The results of antioxidant activity after simulated gastrointestinal digestion are shown in Figure 3. According to the findings, after simulated digestion, DPPH radical scavenging ability was 6.04% in the control samples, whereas it was 26.17 in RB15. Similarly, the inhibition of the ABTS radical varied between 8.31 and 21.45%. In both radical scavenging tests, while the highest antioxidant activity after simulated gastrointestinal digestion was found in the sample containing 15% rice bran, the control cookie had the lowest radical inhibition rate.

However, the antioxidant potential of bioaccessible parts of cookies was significantly lower than that of the chemical extracts when measured with the DPPH assay, that is, by 84.75%, 87.5% and 88.13% in the RB5, RB10, and RB15 in the case of chemical extraction; 14.45%, 14.64%, and 26.17% in the case of gastrointestinal digestion; and 85.78%, 85.89%, and 86.71% in the Q5, Q10, and Q15 in the case of chemical extraction. The effects of the bioaccessible fractions on DPPH radical scavenging were 14.19 %, 15.1%, and 20.45% for Q5, Q10, and Q15, respectively. A similar trend was observed when compared with the ABTS radical scavenging effects of cookies. The radical scavenging effect of bioaccessible fractions was lower than that of chemical extracts. Earlier research demonstrated that interactions with the food product matrix might reduce the antioxidant activity of bioactive substances. Lachowicz et al. (2021) obtained similar results in the control group bread. These researchers revealed that the FRAP of the chemical extract was higher than the FRAP of the bioaccessible part obtained after simulated in-vitro digestion. Also, it is known that phenolics and antioxidant compounds can interact with protein groups. A more nuanced understanding of the observed decrease in antioxidant activity in bioaccessible fractions, compared to chemical extracts, can be gained by considering recent literature. Protein–polyphenol interactions are known to affect the antioxidant potential of food matrices. For example, Elias et al. (2008) reported that proteins and peptides exhibit inherent antioxidant activity, but these effects may be altered or diminished through interactions with polyphenols, depending on their structural properties and surrounding matrix conditions (Elias et al., 2008). Furthermore, Lam Hon Wah et al. (2024) demonstrated that certain peptides, such as pea pentapeptides, can antagonize the antioxidant potential of polyphenols like quercetin and rutin.

Additionally, the structure and composition of the food matrix play a critical role in regulating antioxidant bioaccessibility. Neji et al. (2023) observed that incorporating legume proteins into cereal-based matrices reduced the antioxidant activity of bioaccessible fractions despite high phenolic content (Neji et al., 2023). Therefore, besides protein-antioxidant compound interactions, the physicochemical properties of the matrix and additive composition significantly influence antioxidant activity and bioaccessibility in enriched bakery products.

The antiradical compounds were highly bioaccessible based on the values of the bioaccessibility index determined for all of the investigated cookies. Świeca et al. (2017) made the opposite observation for wheat bread enriched with green coffee, finding that while the bioaccessibility was lower, the

antioxidant activity was higher after in vitro digestion than it was for raw products. In the present study, it was observed that cookies enriched with higher levels of rice bran and quinoa exhibited greater antioxidant bioaccessibility after in vitro digestion compared to those with lower levels of enrichment.

RB and quinoa had a positive impact on cookie quality. Due to their widespread consumption, cookies are a fantastic example of a food product that can be used as a perfect carrier for functional substances that may be incorporated at any point in the technological process. The in vitro bioaccessibility of compounds present in functional additives—and their impact on the nutritional value of the final product—are often overlooked when evaluating the true benefit of fortified foods. However, these are critical considerations that must be taken into account during the formulation of such products (Lachowicz et al., 2020).

### 3.4. TBA

TBA results are given in Table 2. In comparison to the control, TBA values increased when rice bran and quinoa were added. Due to the lipolytic enzymes in rice bran and the unsaturated fatty acids in quinoa, oxidation will accelerate when enhanced foods containing these ingredients are designed.

In both rice bran (RB) and quinoa (Q) supplemented groups, a gradual increase in TBA values was observed with higher substitution levels. Specifically, the TBA value of RB15 (3.99 mg MDA/kg) was markedly higher than those of RB5 and RB10, while a similar trend was evident in the quinoa group, where Q15 (3.72 mg MDA $kg^{-1}$) exceeded both Q5 and Q10. This increase can be attributed to the elevated levels of unsaturated lipids and bioactive compounds present in rice bran and quinoa, which are more prone to oxidative degradation during baking and storage. At higher concentrations (15%), the increased surface exposure and lipid content may have accelerated lipid oxidation, resulting in significantly elevated TBA values. These findings suggest that although rice bran and quinoa contribute to the nutritional enhancement of cookies, their optimal inclusion level should be carefully determined to avoid promoting oxidative instability. A number of studies have explored thiobarbituric acid (TBA) analysis in cookies and similar baked goods to assess lipid oxidation, which is a key factor in determining shelf life and product stability. One such study investigated the incorporation of microencapsulated fish oil into cookies and evaluated lipid oxidation through thiobarbituric acid (TBA) analysis. The results showed that encapsulation significantly reduced lipid oxidation levels in cookies ($P < 0.05$), suggesting enhanced oxidative stability during storage (Jeyakumari et al., 2016). In the study conducted by Meral et al. (2025), thiobarbituric acid (TBA) values were used to evaluate lipid oxidation in cookies formulated with maltodextrin-based nanoemulsions as fat replacers. The results indicated a gradual increase in TBA values from 1.47–2.51 mg MDA/kg on day 0 to a maximum of 4.13 mg MDA/kg by day 90. However, the increase was significantly lower in cookies containing nanoemulsions, especially those with sesame and coconut oil. The sesame oil group exhibited the smallest increase (29.4%), suggesting that nanoemulsions enriched with natural antioxidants can effectively delay lipid oxidation and may serve as clean-label alternatives to synthetic preservatives.

In a study employing potato peel extract and BHA in biscuits had TBA values of 0.382-0.625, 0.378-0.597, and it varied between 0.376-0.578 and 0.376-0.550 mg MDA $kg^{-1}$, respectively, over the 6-month storage period. The TBA value was reported to range between 0.383 and 0.669 in biscuits with BHA and 0.385 to 0.805 MDA $kg^{-1}$ in biscuits from the control group. The samples used in our analysis produced TBA findings that were higher than those noted in the literature. The qualities of the flour utilized in the research and/or the procedures used in the extraction of cookies oils are assumed to be the reason why the TBA value is higher than the literature data.

### 3.5. Sensory

Figure 4 shows the findings of the sensory analysis. A one-way ANOVA followed by Tukey's post hoc test ($P < 0.05$) was applied to evaluate significant differences among the sensory scoresAs a result, all cookies received high scores for all rating attributes. Control cookies, however, were the most widely desired cookies. Among fortified cookies, cookies made with a combination of 95% sorghum and 5% quinoa flour received the highest overall approval ratings, followed by cookies made with 5% rice bran and 95% sorghum ($P<0.05$). In the present study, the cookies containing quinoa were more preferred than those containing rice bran, and the overall acceptability scores decreased when the level

of both rice bran and quinoa increased. The lowest scores were given to cookies made with 15% rice bran substitution (RB15), and panelists noted some bitterness in these cookies. This bitterness may be linked to the higher concentration of fiber and phenolic compounds in rice bran, which are known to impart astringent or bitter flavors in baked goods (Ertürk and Meral, 2019). Texture and mouthfeel also influenced sensory preferences. Cookies enriched with higher levels of rice bran or quinoa exhibited a firmer and denser structure, which may have negatively affected their acceptability. In contrast, the 5% quinoa formulation maintained a crisp yet tender texture, which was positively received by the panelists. Probably due to the high protein, fiber, and ash content of quinoa, cookies with a slightly darker appearance and color than the control were produced, resulting in a decrease in taste, odor, and overall acceptability scores. Color differences were also noted to play a role in perception, as darker cookies were sometimes perceived as overbaked or less appealing, especially in higher substitution levels.

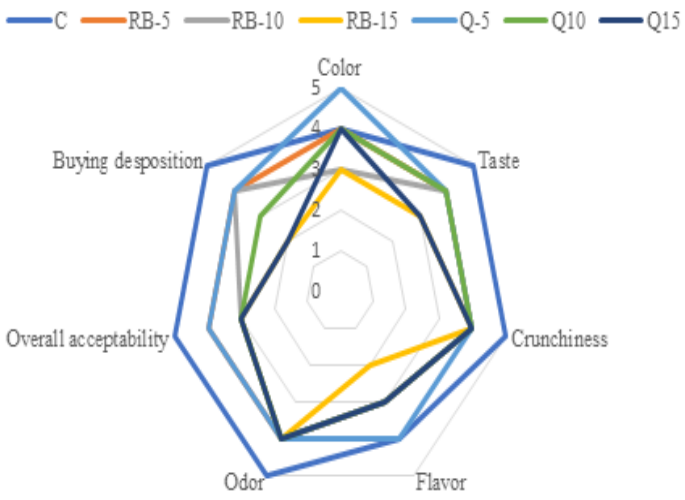



Figure 4. Sensory scores of cookies.

The cookies with the greatest sensory ratings were those produced with 100% sorghum flour (control cookies) and cookies prepared with a combination of 5% quinoa flour and 95% sorghum flour. In this study, sorghum flour was used as a starch source, as it has been used in many food processes

Ciacci et al. (2007) also confirmed the favorable flavor profile of sorghum-based products in gluten-free diets. Similarly, Rai et al. (2014) found that cookies made with sorghum flour demonstrated superior sensory properties. These findings are consistent with the present study and support the suitability of sorghum as a base flour in gluten-free cookie formulations. Therefore, cookies enriched with sorghum and small amounts of quinoa may provide an acceptable gluten-free alternative for individuals with gluten intolerance. In addition, as these formulations rely on locally sourced and relatively low-cost ingredients, they may offer a more accessible option for broader populations.

## 4. Conclusion

The fortification of gluten-free cookies was carried out using rice bran and quinoa, two functional ingredients known for their richness in fiber, polyphenols, and other bioactive compounds. The enriched cookies exhibited acceptable aesthetic and sensory properties, with especially favorable responses observed for formulations containing lower substitution levels. This suggests that rice bran and quinoa can be successfully incorporated into gluten-free baked products without compromising consumer acceptability.

In addition to their sensory appeal, the inclusion of these ingredients significantly enhanced the nutritional profile of the cookies by increasing total phenolic content and antioxidant capacity. However, antioxidant activity measured after in vitro digestion was lower than that of chemical extracts, indicating that bioaccessibility of antioxidant compounds remains limited despite high total content. These findings are of particular relevance to individuals with gluten intolerance or celiac disease, who often face challenges in accessing nutritionally balanced gluten-free products.

From a practical standpoint, this study offers valuable insights for the food industry, especially in the development of functional bakery products that align with current trends in health-conscious and allergen-free eating. The use of sorghum flour, combined with rice bran and quinoa, not only supports the formulation of gluten-free alternatives but also allows for the utilization of underused or by-product materials, contributing to sustainable food processing. Further studies are recommended to investigate encapsulation techniques or alternative formulation strategies aimed at improving the release and stability of antioxidants during digestion.

Furthermore, the affordability and nutritional enhancement potential of these ingredients make them promising candidates for addressing dietary needs in lower-income populations. Therefore, the findings of this research have broader implications for public health nutrition and can inform future innovations in gluten-free product development aimed at improving both health outcomes and food accessibility.

## Acknowledgements

Authors gratefully acknowledge the funding provided by "The Administration of Scientific Research Projects of Van Yüzüncü Yıl University" under the Project: FYL-2019-8767. The authors also thank Dr. Erol Kına for the statistical analysis.

## References

Alav, A., Kutlu, N., Kına, E., & Meral, R. (2024). A novel green tea extract-loaded nanofiber coating for kiwi fruit: Improved microbial stability and nutritional quality. *Food Bioscience*, *62*, 105043. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.105043

AACC. (2000). *Approved methods of the American Association of Cereal Chemists (10th edn). Method 08-01-16.* American Association of Cereal Chemists.

Antognoni, F., Potente, G., Biondi, S., Mandrioli, R., Marincich, L., & Ruiz, K. B. (2021). Free and conjugated phenolic profiles and antioxidant activity in quinoa seeds and their relationship with genotype and environment. *Plants*. https://doi.org/10.3390/plants10061046

Barak, S., Mudgil, D., & Khatkar, B. S. (2014). Effect of flour particle size and damaged starch on the quality of cookies. *Journal of Food Science and Technology*, *51*(7), 1342-1348. https://doi.org/10.1007/s13197-012-0627-x

Chen, Y., Ma, Y., Dong, L., Jia, X., Liu, L., Huang, F., Chi, J., Xiao, J., Zhang, M., & Zhang, R. (2019). Extrusion and fungal fermentation change the profile and antioxidant activity of free and bound phenolics in rice bran together with the phenolic bioaccessibility. *LWT*, *115*, 108461. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108461

Ciacci, C., Maiuri, L., Caporaso, N., Bucci, C., Del Giudice, L., Rita Massardo, D., Pontieri, P., Di Fonzo, N., Bean, S. R., Ioerger, B., & Londei, M. (2007). Celiac disease: In vitro and in vivo safety and palatability of wheat-free sorghum food products. *Clinical Nutrition*, *26*(6), 799-805. https://doi.org/10.1016/j.clnu.2007.05.006

Di Cairano, M., Galgano, F., Tolve, R., Caruso, M. C., & Condelli, N. (2018). Focus on gluten free biscuits: Ingredients and issues. *Trends in Food Science and Technology*, *81*, 203-212. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.09.006

Dhingra, S., & Jood, S. (2002). Organoleptic and nutritional evaluation of wheat breads supplemented with soybean and barley flour. *Food Chemistry*, *77*(4), 479-488. https://doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00387-9

Elias, R. J., Kellerby, S. S., & Decker, E. A. (2008). Antioxidant activity of proteins and peptides. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 48*(5), 430-441. https://doi.org/10.1080/10408390701425615

Ertürk, B., & Meral, R. (2019). The impact of stabilization on functional, molecular and thermal properties of rice bran. *Journal of Cereal Science*, *88*, 71-78. https://doi.org/10.1016/j.jcs.2019.05.011

Gobbetti, M., Pontonio, E., Filannino, P., Rizzello, C. G., De Angelis, M., & Di Cagno, R. (2018). How to improve the gluten-free diet: The state of the art from a food science perspective. *Food Research International*, *110*, 22-32. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.04.010

Green, P. H., & Cellier, C. (2007). Celiac disease. *New England Journal of Medicine*, *357*(17), 1731-1743. https://doi.org/10.1056/nejmra071600

Gul, K., Yousuf, B., Singh, A. K., Singh, P., & Wani, A. A. (2015). Rice bran: Nutritional values and its emerging potential for development of functional food-A review. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, *6*(1), 24-30. https://doi.org/10.1016/j.bcdf.2015.06.002

Hamdani, A. M., Wani, I. A., & Bhat, N. A. (2021). Pasting, rheology, antioxidant and texture profile of gluten free cookies with added seed gum hydrocolloids. *Food Science and Technology International*, *27*(7), 649-659. https://doi.org/10.1177/1082013220980594

Jan, K. N., Panesar, P. S., & Singh, S. (2018a). Optimization of antioxidant activity, textural and sensory characteristics of gluten-free cookies made from whole indian quinoa flour. *LWT*, *93*, 573-582. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.04.013

Jan, K. N., Panesar, P. S., & Singh, S. (2018b). Textural, in vitro antioxidant activity and sensory characteristics of cookies made from blends of wheat-quinoa grown in India. *Journal of Food Processing and Preservation*, *42*(3), e13542. https://doi.org/10.1111/jfpp.13542

Jeyakumari, A., Janarthanan, G., & Chouksey, M. K. (2016). Effect of fish oil encapsulates incorporation on the physico-chemical and sensory properties of cookies. *Journal of Food Science and Technology*, *53*(1), 495-505. https://doi.org/10.1007/s13197-015-1981-2

Kina, E. (2025). TLEABLCNN: Brain and alzheimer's disease detection using attention based explainable deep learning and SMOTE using imbalanced brain MRI. *IEEE Access*, *13*, 27670–27683. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2025.3539550

Kına, E., & Biçek, E. (2023). *Metaverse–yeni Dünyaya ilk adım*. Iksad Yayınevi.

Kına, E., & Biçek, E. (2024). Machine learning approach for emotion identification and classification in bitcoin sentiment analysis. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *29*(3), 913–926. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1532649

Lachowicz, S., Świeca, M., & Pejcz, E. (2020). Improvement of health-promoting functionality of rye bread by fortification with free and microencapsulated powders from amelanchier alnifolia nutt. *Antioxidants*, *9*(7), 1-24. https://doi.org/10.3390/antiox9070614

Lachowicz, S., Świeca, M., & Pejcz, E. (2021). Biological activity, phytochemical parameters, and potential bioaccessibility of wheat bread enriched with powder and microcapsules made from Saskatoon berry. *Food Chemistry*, *338*, 128026. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128026

Lam Hon Wah, L., Reyes Flores, S., Mosibo, O. K., Fatoki, T. H., Aluko, R. E., & Udenigwe, C. C. (2024). Peptide–Polyphenol Interactions: The Antagonistic Effect of Pea Pentapeptide (VNRFR) on the Antioxidant Properties of Quercetin and Rutin in Caenorhabditis elegans. *ACS Food Science & Technology*, *4*(9), 2080-2089. https://doi.org/10.1021/acsfoodscitech.4c00172

Lebwohl, B., Sanders, D. S., & Green, P. H. (2018). Coeliac disease. *The Lancet*, *391*(10115), 70-81. https://doi.org/10.1016/s0140-6736(17)31796-8

Man, S., Păucean, A., & Muste, S. (2014). Preparation and quality evaluation of gluten-free biscuits. *Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca. Food Science and Technology, 71*(2), 74-78. https://doi.org/10.15835/buasvmcn-fst:10080

Meral, R., Kına, E., & Ceylan, Z. (2024). Low-calorie cookies enhanced with fish oil-based nano-ingredients for health-conscious consumers. *ACS Omega*, *9*(37), 39159-39169. https://doi.org/10.1021/acsomega.4c06050

Meral, R., Ekin, M. M., Ceylan, Z., Alav, A., & Kına, E. (2025). A novel solution to enhance the oxidative and physical properties of cookies using maltodextrin-based nano-sized oils as a fat substitute. *ACS Omega*, *10*(22), 23111-23120. https://doi.org/10.1021/acsomega.5c01200

Molinari, R., Costantini, L., Timperio, A. M., Lelli, V., Bonafaccia, F., Bonafaccia, G., & Merendino, N. (2018). Tartary buckwheat malt as ingredient of gluten-free cookies. *Journal of Cereal Science*, *80*, 37-43. https://doi.org/10.1016/j.jcs.2017.11.011

Moongngarm, A., & Saetung, N. (2010). Comparison of chemical compositions and bioactive compounds of germinated rough rice and brown rice. *Food Chemistry*, *122*(3), 782-788. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.03.053

Neji, C., Semwal, J., Máthé, E., & Sipos, P. (2023). Dough rheological properties and macronutrient bioavailability of cereal products fortified through legume proteins. *Processes, 11*(2), 417. https://doi.org/10.3390/pr11020417

Paesani, C., Bravo-Núñez, Á., & Gómez, M. (2020). Effect of extrusion of whole-grain maize flour on the characteristics of gluten-free cookies. *LWT*, *132,* 109931. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109931

Rai, S., Kaur, A., & Singh, B. (2014). Quality characteristics of gluten free cookies prepared from different flour combinations. *Journal of Food Science and Technology*, *51*(4), 785–789. https://doi.org/10.1007/s13197-011-0547-1

Sarabhai, S., Sudha, M. L., & Prabhasankar, P. (2017). Rheological characterization and biscuit making potential of gluten free flours. *Journal of Food Measurement and Characterization*, *11*(3), 1449-1461. https://doi.org/10.1007/s11694-017-9524-3

Sharma, S., Saxena, D. C., & Riar, C. S. (2016). Nutritional, sensory and in-vitro antioxidant characteristics of gluten free cookies prepared from flour blends of minor millets. *Journal of Cereal Science*, *72*, 153-161. https://doi.org/10.1016/j.jcs.2016.10.012

Simons, C. W., & Hall, C. (2018). Consumer acceptability of gluten-free cookies containing raw cooked and germinated pinto bean flours. *Food Science and Nutrition*, *6*(1), 77-84. https://doi.org/10.1002/fsn3.531

Sudha, M. L., Baskaran, V., & Leelavathi, K. (2007). Apple pomace as a source of dietary fiber and polyphenols and its effect on the rheological characteristics and cake making. *Food Chemistry*, *104*(2), 686-692. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.12.016

Świeca, M., Gawlik-Dziki, U., Dziki, D., & Baraniak, B. (2017). Wheat bread enriched with green coffee – In vitro bioaccessibility and bioavailability of phenolics and antioxidant activity. *Food Chemistry*, *221*, 1451-1457. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.006

Tarladgis, B. G., Watts, B. M., Younathan, M. T., & Dugan Jr, L. (1960). A distillation method for the quantitative determination of malonaldehyde in rancid foods. *Journal of the American Oil Chemists Society*, *37*(1), 44-48.

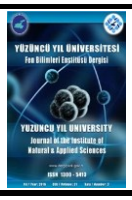
Teshome, E., Tola, Y. B., & Mohammed, A. (2017). Optimization of baking temperature, time and thickness for production of gluten-free biscuits from Keyetena Teff (*Eragrostis tef*) variety. *Journal of Food Processing & Technology, 8*(6), 675. https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000675

Theethira, T. G., & Dennis, M. (2015). Celiac disease and the gluten-free diet: Consequences and recommendations for improvement. *Digestive Diseases*, *33*(2), 175-182. https://doi.org/10.1159/000369504

Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Vergara, J., Uribe, E., Puente, L., & Martínez, E. A. (2010). Nutrition facts and functional potential of quinoa (Chenopodium quinoa willd.), an ancient Andean grain: a review. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *90*(15), 2541-2547. https://doi.org/10.1002/jsfa.4158

Zhang, M. W., Zhang, R. F., Zhang, F. X., & Liu, R. H. (2010). Phenolic profiles and antioxidant activity of black rice bran of different commercially available varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *58*(13), 7580-7587. https://doi.org/10.1021/jf1007665

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi

# Kovid-19 Hastalığında Kullanılan İlaç Etken Maddesi Molnupiravirin Elektrokimyasal Yöntemlerle Belirlenmesi

**Mehmet IŞIKLI[1], Hilal ÇELİK KAZICI[*2]**

[1]Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 65100, Van, Türkiye
[2]Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 65100, Van, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: hilalkazici@yyu.edu.tr

**Öz:** SARS-CoV-2'nin mutasyon kapasitesi ve öngörülemeyen yayılımı, enfeksiyonun kontrol altına alınmasını zorlaştırmakta ve antiviral ilaçların hassas analizine yönelik gelişmiş sensör teknolojilerine duyulan ihtiyacı artırmaktadır. Bu çalışmada, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) destekli ferrit nanopartikül modifiye camımsı karbon elektrodu ($CrFe_2O_4$@MWCNT) kullanılarak MLP'nin elektrokimyasal davranışı ve hassas voltammetrik tayini ilk kez tanımlanmıştır. Hazırlanan $CrFe_2O_4$ nanopartikülleri, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) görüntüleri, enerji dağılımlı X-ışını (SEM/EDX) ve X-ışını kırınımı (XRD) spektrumları ile karakterize edilmiştir. Döngüsel voltammetri (CV) ölçümleri, MWCNT destekli ferrit nanopartiküllerinin MLP'nin 0.1M fosfat tamponunda oksidasyonuna karşı iyi bir elektrokimyasal aktivite göstermiştir. $CrFe_2O_4$ nanopartiküllerinin yüksek elektrokimyasal aktivitesi sayesinde, MLP'nin pik akımı, yalın camımsı karbon elektrot ile karşılaştırıldığında $CrFe_2O_4$@MWCNT elektrodunda belirgin bir artış göstermiştir. Diferansiyel puls voltammetri (DPV) çalışmalarına göre, geliştirilen elektrot geniş bir doğrusal aralık (LR) sergileyerek yüksek duyarlılık ve düşük tespit sınırı (LOD) ile başarılı sonuçlar elde edilmesini sağlamıştır. Girişim çalışmaları kapsamında, dopamin (DA), askorbik asit (AA), Glukoz (Gl) ve ürik asit (UA) gibi biyomoleküllerin ve $K^+$, $Na^+$, $Cl^-$ gibi iyonların varlığında sensörün performansının önemli ölçüde etkilenmediği gözlemlenmiştir. Stabilite çalışmaları sonucunda, sensörün 3 gün boyunca kararlılığını koruduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, geliştirilen MWCNT destekli $CrFe_2O_4$ tabanlı elektrokimyasal sensör, MLP analizinde yüksek hassasiyet, seçicilik ve stabilite sunarak mevcut yöntemlere kıyasla güçlü bir alternatif oluşturmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Elektrokimyasal sensör, Molnupiravir (MLP), SARS-CoV-2

# Determination of Molnupiravir, the Active Pharmaceutical Substance Used in Covid-19 Disease, by Electrochemical Methods

**Abstract:** The mutation capacity and unpredictable spread of SARS-CoV-2 complicate the control of the infection and increase the need for advanced sensor technologies for the sensitive analysis of antiviral drugs. In this study, the electrochemical behavior and sensitive voltammetric determination of MLP were described for the first time using multi-walled carbon nanotube (MWCNT) supported ferrite nanoparticle modified glassy carbon electrode ($CrFe_2O_4$@MWCNT) prepared by coprecipitation method. The prepared $CrFe_2O_4$ nanoparticles were characterized by transmission electron microscope (TEM) images, energy dispersive X-ray (SEM/EDX) and X-ray diffraction (XRD) spectra. Cyclic voltammetry (CV) measurements showed good electrochemical activity of MWCNT supported ferrite nanoparticles against oxidation of MLP in 0.1M phosphate buffer. Due to the high electrochemical activity of $CrFe_2O_4$ nanoparticles, the peak current of MLP showed a significant increase in $CrFe_2O_4$@MWCNT electrode compared to the plain glassy carbon electrode. According to differential pulse voltammetry (DPV) studies, the developed electrode exhibited a wide linear range (LR) and provided successful results with high sensitivity and low detection limit (LOD). Within the scope of interference studies, it was observed that the performance of the sensor was not significantly affected in the presence of biomolecules such as dopamine (DA), ascorbic acid (AA), Glucose (Gl) and uric acid (UA) and ions such as K+, Na+, Cl-. As a result of stability studies, it was determined that the sensor maintained its stability for 3 days.

Gönderilme Tarihi: 05.03.2025
Kabul Tarihi: 09.05.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Işıklı, M., & Çelik Kazıcı, H. (2025). Kovid-19 hastalığında kullanılan ilaç etken maddesi molnupiravirin elektrokimyasal yöntemlerle belirlenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 752-770. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1650834

In conclusion, the developed $CrFe_2O_4$/ MWCNT based electrochemical sensor provides high sensitivity, selectivity and stability in MLP analysis, thus providing a strong alternative to existing methods.

**Keywords:** Electrochemical sensor, Molnupiravir (MLP), SARS-CoV-2

## 1. Giriş

Koronavirüsler (CoV), Orta Doğu Solunum Sendromu (MERS-CoV) ve Şiddetli Akut Solunum Sendromu (SARS-CoV) gibi çeşitli hastalıklara neden olan geniş bir virüs ailesidir. Virüsün mevcut referans adı SARS-CoV-2 ve neden olduğu hastalık Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) tarafından COVID-19 olarak adlandırılmıştır. SARS-CoV-2'nin konak akciğer epitel hücrelerine giriş mekanizması, transmembran spike glikoproteinin konak hücre yüzeyinde bulunan anjiyotensin dönüştürücü enzim-2 (ACE-2) reseptörlerine bağlanmasıyla gerçekleşmektedir (Zamorano-Cuervo & Grandvaux, 2020).

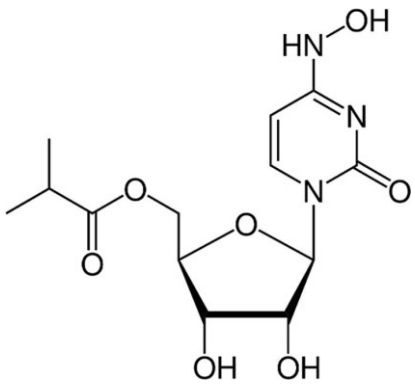
SARS-CoV-2, hastaneye yatış ve mortalite de dahil olmak üzere ciddi sonuçlara yol açabilen bir virüstür. Özellikle yaşlı bireyler ve altta yatan tıbbi rahatsızlıkları olan kişiler, daha yüksek mortalite oranlarına sahiptir. Ayrıca, SARS-CoV-2'nin mutasyonlar edinme yeteneği, virüsün bulaşıcılığını ve bağışıklık sisteminden kaçma kapasitesini artırarak, öngörülemeyen zamanlarda dolaşımının devam etmesine neden olmaktadır (Medetalibeyoğlu ve ark., 2022).

2019 yılında tıp literatürüne giren ve küresel ölçekte yaşamı derinden etkileyen SARS-CoV-2, beklenmedik bir hızla yayılmış ve günlük rutini kesintiye uğratmıştır. Mayıs 2021'in ikinci haftasına kadar dünya çapında 266 milyondan fazla pozitif vaka görülmüş ve 5.26 milyondan fazla ölüm kayıtlara geçmiştir. 2023 yılı itibarıyla, COVID-19 dünya genelinde 20 milyondan fazla ölüme neden olmuştur (Sharma ve ark., 2022). Ancak bu zorlu süreç, bilimsel araştırmalarda önemli ilerlemeler kaydedilmesine zemin hazırlamış, virüsün yapısı, enfeksiyon süreci ve hastalık oluşum mekanizması üzerine yoğun çalışmaların yapılmasını teşvik etmiş ve COVID-19 ile mücadelede etkili tedavi yaklaşımlarının geliştirilmesine katkı sağlamıştır (İlhan, 2020).

COVID-19 ile mücadele kapsamında aşı çalışmaları devam ederken, daha önce diğer virüslere karşı etkinliği ve güvenliği kanıtlanmış bazı antiviral ilaçlar, hastalığın tedavisi için hızla kullanılmaya başlanmıştır. Bu ilaçlardan biri, ticari olarak EIDD-2801 ve MK-4482 kodlarıyla bilinen ve kimyasal adı N-Hidroksi-5′-O-izobütiril-3,4-dihidrositidin [(2R,3S,4R,5R)-3,4-Dihidroksi-5-[4-(hidroksiamino)-2-oksopirimidin-1-il]oksolan-2-il]metil 2-metilpropanoat] olan Molnupiravir (MLP)'dir.

MLP, geniş spektrumlu antiviral aktiviteye sahip, oral yoldan alınabilen bir ribonükleozid analoğudur. Sentetik bir nükleozid türevi olan N4-hidroksisitidin'in (NHC) ön ilacı olarak işlev görür ve antiviral etkisini, viral RNA replikasyonu sırasında transkripsiyon hatalarının birikmesine yol açarak gösterir. MLP'nin, hücre hatlarında, solunum epitel hücreleri içeren kültür ortamlarında ve enfekte hayvan modellerinde SARS-CoV-2 replikasyonunu inhibe ettiği gösterilmiş olup, bu nedenle COVID-19 tedavisi için potansiyel bir ajan olarak önerilmektedir. Ribonükleozid ilaç grubundan küçük bir molekül olan MLP'nin kimyasal yapısı Şekil 1'de gösterilmiştir (Demir ve ark., 2024).

İlaç analizine yönelik tespit yöntemleri üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. İlk çalışmalarda, MLP'nin tayini için ters faz-yüksek performanslı sıvı kromatografisi (RP-HPLC) ve fotodiyot dizisi detektörü (240 nm'de UV ölçümü) (Reçber ve ark., 2022), UV dedektörlü HPLC (Sharaf ve ark., 2022) ve LC-MS/MS (Amara ve ark., 2021) gibi çeşitli kromatografik yöntemler geliştirilmiştir. Kromatografik yöntemler, MLP'nin diğer ilaçlar veya metabolitleri ile birlikte seçici ve eşzamanlı tayinine olanak tanısa da bu teknikler zaman alıcı numune hazırlama aşamaları, yüksek düzeyde eğitimli personel gereksinimi, yüksek maliyetli cihazlar, fazla miktarda çözücü tüketimi ve karmaşık analiz prosedürleri gibi bazı kısıtlamalara sahiptir. Bu nedenle, ilaç analizinde basit, seçici ve hassas alternatif yöntemlerin geliştirilmesi her zaman önemli bir araştırma alanı olmuştur.




Şekil 1. MLP'nin kimyasal yapısı.

Elektroanalitik yöntemler farmasötik numunelerdeki çeşitli bileşiklerin tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemler, yüksek basitlik, kolay kullanım, taşınabilirlik, düşük maliyet, miniatürizasyon, hızlı yanıt süresi, kabul edilebilir duyarlılık, doğruluk, kesinlik ve seçicilik gibi önemli avantajlar sunmaktadır (Brycht ve ark., 2019; Sohouli ve ark., 2020; 2021; Güneş ve ark., 2021; David ve ark., 2022; Erşan ve ark., 2022).

Elektrokimyasal ölçümlerde hem yalın hem de modifiye edilmiş elektrotlar farmasötik analizlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, yalın elektrotlar yüksek zemin akımı, aşırı potansiyel gereksinimi, heterojen ve pasif yüzey özellikleri ile birçok bileşiğin elektrokimyasal dönüşüm mekanizmalarında yavaş redoks kinetiği sergilemesi nedeniyle düşük duyarlılık ve seçicilik göstermektedir. Bu sınırlamaların giderilmesi amacıyla elektrot yüzeyleri, yeni sentetik malzemeler ve çeşitli modifikasyon stratejileri ile geliştirilmiştir. Bu bağlamda, son yıllarda yapılan araştırmalar, elektrot yüzeylerinin nanomalzemeler ile modifiye edilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Nanomalzemeler, geniş aktif yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik ve büyük yüzey/hacim oranı gibi üstün fizikokimyasal özellikleri sayesinde elektrotların elektrokatalitik performansını artırmakta, aynı zamanda analitik uygulamalarda hassasiyet ve seçiciliği iyileştirmektedir (Tajik ve ark., 2022).
Farmasötik analizlerde elektrokimyasal ölçümler için hem yalın hem de modifiye edilmiş elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, yalın elektrotlar redoks reaksiyonları sırasında analitlerin ve indirgenebilir türlerin elektrot yüzeyine adsorpsiyonundan kolayca etkilenmektedir. Bu durum, yüksek zemin akımı, aşırı potansiyel gereksinimi, heterojen ve pasif yüzey özellikleri nedeniyle redoks reaksiyonlarını engellemekte ve duyarlılık, seçicilik ve uygulanabilirlik gibi analitik performans parametrelerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu sınırlamaların giderilmesi için yalın elektrotların yüksek performanslı elektrot aktif malzemeleri ile modifiye edilmesi gerekmektedir (Wang, 1991; Baig ve ark., 2019; Tonelli ve ark., 2019; Kazemi-Abatary ve ark., 2024).

Günümüze kadar, elektrokimyasal sensör uygulamaları için karbon bazlı malzemelerden geçiş metalleri ve iletken polimerlere kadar geniş bir yelpazede elektrot aktif malzeme değerlendirilmiştir. Karbon bazlı malzemeler ile geçiş metali oksitlerinden oluşan nanokompozitler üzerine yapılan araştırmalar, bu malzemelerin nanoparçacıkların kimyasal bağlanma yoluyla bir araya gelmesini önleyerek iletkenliği artırdığını ortaya koymuştur (Casas & Li, 2012; Jang ve ark., 2013; Zhang ve ark., 2015). CNT'ler, tek duvarlı (SWCNT) veya çok duvarlı (MWCNT) nanotüpler olarak sınıflandırılabilir ve çapraz bağlanma noktalarına sahiptir. Özellikle MWCNT'ler, olağanüstü elektrokimyasal, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı özel bir ilgi görmektedir. Yüksek boy/en oranı, nano ölçekte stabilite ve geniş yüzey alanı gibi özellikleri, CNT'leri nanobilim alanında birçok uygulama için uygun hale getirmiştir (Ebbesen ve ark., 1996).

Bu nanomalzemelerin elektronik özellikleri, büyüklükleri, saflıkları, yüzeylerinde bulunan topolojik defektler, kimyasal fonksiyonelleştirmeleri gibi bir dizi faktöre bağlıdır (Adams & Barbante, 2015). Elektrotların MWCNT'ler ile modifikasyonu, düşük tespit limitleri, yüksek hassasiyetler, aşırı potansiyellerin azalması ve yüzey kirlenmesine karşı direnç gibi faydalar sağlamaktadır (Sherigara ve ark., 2003; Jain, 2011; Rajalakshmi & John, 2015; Khodadadian ve ark., 2017; Liu ve ark., 2017).

Spinel ferritleri, $A^{+2}B_2^{+3}O_4$ formülüne sahip bileşiklerdir. Bu bileşiklerde, oksit anyonları kübik bir yapıda düzenlenmiş olup, A ve B katyonları oksit yapısındaki oktahedral ve tetrahedral boşlukları doldurur (Li ve ark., 2015; Majumder ve ark., 2025). Bu katyonlar magnezyum, çinko, demir, manganez,

alüminyum, krom, kobalt, titanyum ve silis gibi elementlerin iki, üç veya dört değerlikli iyonları olabilir. Spinel ferritleri, mükemmel yapısal, manyetik ve elektriksel özellikleri sayesinde ticari açıdan büyük öneme sahiptir (Cui ve ark., 2011). $ZnFe_2O_4$, ferromanyetik özellikleri ile bilinen önemli bir ferrit oksittir. Çinko ferritinde $Ti^{+3}$, $Cr^{+3}$ ve $Mn^{+3}$ gibi elementlerin ikame edilmesi, manyetik özellikleri güçlendirir ve bu da malzemenin manyetik özelliklerini artırır (Patil ve ark., 2013). Ek olarak, manyetik nanoparçacıklar (MNP'ler), sensörlerin ve biyosensörlerin geliştirilmesinde önemli bir ilgi görmekte olup, 10–20 nm boyutlarındaki nanoparçacıklar, üstün manyetizma özellikleri nedeniyle hızlı yanıt, geniş yüzey alanı ve yüksek kütle transferi gibi avantajlar sağlar (Afkhami ve ark., 2014). MWCNT'ler ve nanoparçacıklar ile modifiye elektrotların hazırlanması, tek aşamada veya iki aşamada gerçekleştirilebilir (Qu ve ark., 2015; Wu ve ark., 2020). Lee ve arkadaşları, manyetik demir oksit nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş MWCNT'lerin bir aşamalı sentezini rapor etmiştir (Lee ve ark., 2010). AA, asetik asit (AC) ve kodeinin elektroanalitik davranışını göstermek amacıyla yapılan bir voltammetrik çalışmada, iki aşamalı elektrot hazırlama yöntemi uygulanmıştır. İlk aşamada, çinko, krom ve demir tuzlarından spinel tipi $ZnCrFeO_4$ manyetik nanoparçacıkları hazırlanmış ve ardından bu parçacıklar, elektrot modifikasyonu için MWCNT'ler ile karıştırılmıştır. Sonuçlar, $ZnCrFeO_4$/MWCNT/karbon pasta elektrot (CPE) ile elde edilen tespit limitinin, doğrusal dinamik aralığın ve hassasiyetin, yakın zamanda geliştirilen voltammetrik yöntemlerle karşılaştırıldığında daha iyi olduğunu göstermiştir (Ganjali ve ark., 2008; Pournaghi-Azar & Saadatirad, 2008; Mashhadizadeh & Rasouli, 2014; Ensafi ve ark., 2015).

$CrFe_2O_4$ nanoparçacıklarının sentezinde birlikte çöktürme, sonokimyasal sentez, sol–jel yöntemi, hidrotermal teknikleri gibi birçok farklı yaklaşım kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi, diğer sentez prosedürlerine kıyasla yüksek sıcaklıklar, tehlikeli çözücüler veya birkaç işlem adımı gerektiren diğer yöntemlerin aksine, daha basit ve düşük maliyetli bir teknoloji sunmaktadır. Ayrıca, birlikte çöktürme yöntemi, parçacık boyutunun kontrol edilmesinde sağladığı kolaylık ve daha düşük sıcaklık koşullarında (90 °C) işlem yapabilme yeteneği ile avantaj sağlamaktadır. Bu nedenlerden ötürü, kimyasal birlikte çöktürme yöntemi, $CrFe_2O_4$ nanoparçacıkları için yaygın olarak tercih edilen bir sentez tekniği haline gelmiştir (Aalami ve ark., 2024).

Bu çalışmada, birlikte çöktürme yöntemiyle hazırlanmış çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) destekli ferrit nanopartikül modifiye camımsı karbon elektrodu ($CrFe_2O_4$@MWCNT) kullanılarak, MLP'nin elektrokimyasal davranışı ve hassas voltammetrik tayini ilk kez detaylı bir şekilde sunulmuştur. Doğrulama parametreleri, stabilite, doğrusalık, duyarlılık, doğruluk, hassasiyet, sağlamlık ve dayanıklılık gibi kriterlere göre değerlendirilmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

Tüm reaktifler Sigma-Aldrich veya Merck'ten temin edildi ve kullanımdan önce ekstra bir saflaştırmaya tabi tutulmadı. MWCNT Nanografi şirketinden (Türkiye) satın alındı. Saf analitik standart MLP (%98.99), Tamin Pharmaceutical Investment Company (TPICO, İran) tarafından temin edildi. Elektrokimyasal karakterizasyon ve analit tespiti için tüm deneyler, SP-50 Biologic marka potansiyostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, klasik üç elektrotlu sistem ile yürütülmüş olup; çalışma elektrodu olarak camımsı karbon elektrot (GCE), referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) ve karşı elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değeri, ISOLAB pH metre ile kontrol edilmiştir. Ürünün yapısı ve morfolojisi, XRD (Holland Philips Xpert, Cu-Kα), SEM/EDX (Hitachi S-4160, Japonya) ve TEM (Zeiss-EM10C-100 KV, Almanya) kullanılarak karakterize edilmiştir.

### 2.1. $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE'nin hazırlanması

$CrFe_2O_4$ nanoparçacıkları, 0.1 M '$Cr(NO_3)_2{\cdot}9H_2O$' ve 0.2 M '$Fe(NO_3)_2{\cdot}9H_2O$' çözeltilerinin birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu iki çözelti homojen bir şekilde karıştırılmış ve 90 °C'de ısıtılmıştır. Üçüncü çözelti olan 3 M 'NaOH', 80 °C'de ısıtılmış ve önceki iki çözeltinin karışımına damla damla eklenmiştir. Ardından, üç çözeltinin son karışımı, 90 °C'de 50 dakika süreyle karıştırılması için ısıtma plakasına yerleştirilmiştir. Karışım daha sonra soğutulmuş ve pH 7'ye ulaşana kadar çift damıtılmış su ile birkaç kez yıkanarak nötralize edilmiştir. Elde edilen çözeltinin, fırında 100 °C'de 12 saat süreyle kurutulmasının ardından, $CrFe_2O_4$ nanoparçacıkları elde edilmiştir. $CrFe_2O_4$ nanoparçacıkları ve saf MWCNT'ler, 40 mL toluen içinde oda sıcaklığında ayrı ayrı, 4 saat süreyle

sonikatörle homojen şekilde dağılmıştır. 'Toluene' gibi kutuplu dispersiyon ortamı, $CrFe_2O_4$ nanoparçacıkları ve MWCNT'lerin dağılması için ilk kez kullanılmıştır. Sonrasında, bu dispersiyon çözeltileri karıştırılmış ve 8 saat boyunca sonikasyon işlemi yapılmıştır. Karışım, fırında 100 °C'de bir gece kurutulmuştur.

Bir katalizör mürekkebi hazırlamak için, 5 mg katalizör, 1 mL su-etanol çözeltisinde (hacim oranı 1:1) ve 20 µL Nafion çözeltisi (5 wt%) ile sonikasyon yöntemiyle 5 dakika boyunca homojen bir mürekkep haline getirilmiştir. Toplam hacim göz önüne alındığında, katalizör süspansiyonunun derişimi yaklaşık 5 mg/mL veya eşdeğer şekilde 5 µg/µL'dir. Dolayısıyla elektrot yüzeyine damlatılan her 1 µL süspansiyon, 5 µg katalizör içermektedir. Her denemeden önce, GCE daha küçük alümina boyutlarından (1, 0.3 ve 0.05 µm) hazırlanan çamur ile temizlenmiş ve ardından 5 dakika boyunca saf su içinde sonike edilmiştir.

GCE yüzeyine damlatma yöntemi (drop-casting) ile uygulanmış ve ardından 35 °C'de 15 dakika kurutularak MWCNT ile modifiye edilmiş $CrFe_2O_4$/GCE elde edilmiştir. Elde edilen modifiye $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE, elektrokimyasal yöntemlerle test edilmiştir; burada 20 mV puls genişliği koşulları, 0 ile 1.2 V arasındaki tarama aralığı ve 50 mV/s tarama hızı kullanılarak elektrokimyasal analiz ile MLP tespiti yapılmıştır.

Elektrokimyasal yöntemin uygulanabilirliğini değerlendirmek amacıyla farmasötik bir tablet analiz edilmiştir. Üzerinde 200 mg MLP içerdiği belirtilen farmasötik tablet, İzmir, Türkiye'deki bir eczaneden temin edilmiştir.

### 2.2. Potasyum ferrisiyanür/ferrosiyanür çözeltisinin hazırlanması

Elektrokimyasal ölçümlerde redoks probu olarak 5.0 mM potasyum ferrisiyanür/ferrosiyanür ($[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$) çözeltisi kullanılmıştır. Bu amaçla, 0.1 M KCl içerisinde ayrı ayrı hazırlanan 10 mM potasyum ferrisiyanür ve potasyum ferrosiyanür çözeltileri belirli hacimlerde alınarak karıştırılmıştır. Hazırlanan bu redoks sistemi, sentezlenen modifiye elektrotların elektrokimyasal aktivitesinin değerlendirilmesi için kullanılmıştır.

### 2.3. Girişim çalışmaları için çözelti hazırlığı

Girişim çalışmaları kapsamında, kanda doğal olarak bulunan bazı biyomoleküller (dopamin (DA), askorbik asit (AA), glukoz (Gl) ve ürik asit (UA)) ile yaygın iyonların ($K^+$, $Na^+$, $Cl^-$ gibi) 10 mM'lık stok çözeltileri ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Geliştirilen $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE sensörünün seçiciliğini değerlendirmek ve olası girişim etkilerini belirlemek amacıyla, bu bileşenlerin sensör yanıtı üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir.

### 2.4. Gerçek örnek çalışmaları

Farmasötik analiz kapsamında, beş tablet tartılmış ve havanda ince ve homojen bir toz haline gelene kadar öğütülmüştür. Homojenize edilen tozlardan, bir tabletin ağırlığına eşdeğer miktar tartılmış ve 25 mL metanol içerisinde çözülmüştür. Yaklaşık 10 dakika süresince sonikasyona tabi tutulan bu numunenin belirli bir hacmi, yaklaşık 500 µM MLP içeren uygun bir farmasötik çözelti elde etmek amacıyla 10 mL'lik ölçü balonunda metanol ile seyreltilmiştir. Daha sonra, seyreltilmiş farmasötik çözeltiden belirli bir hacim, 0.10 M KCl içeren pH 7 fosfat tamponu (PBS) destek elektroliti içerisine aktarılmış ve standart ekleme yöntemi kullanılarak Kare Dalga Voltammetrisi (SWV) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, yaklaşık 50 µM MLP içeren bir farmasötik çözeltiye sırasıyla 25.0, 50.0 ve 100.0 µM MNP ilave edilmiş ve her bir zenginleştirilmiş numune için standart ekleme SWV ölçümleri kaydedilerek geri kazanım çalışmaları yapılmıştır.

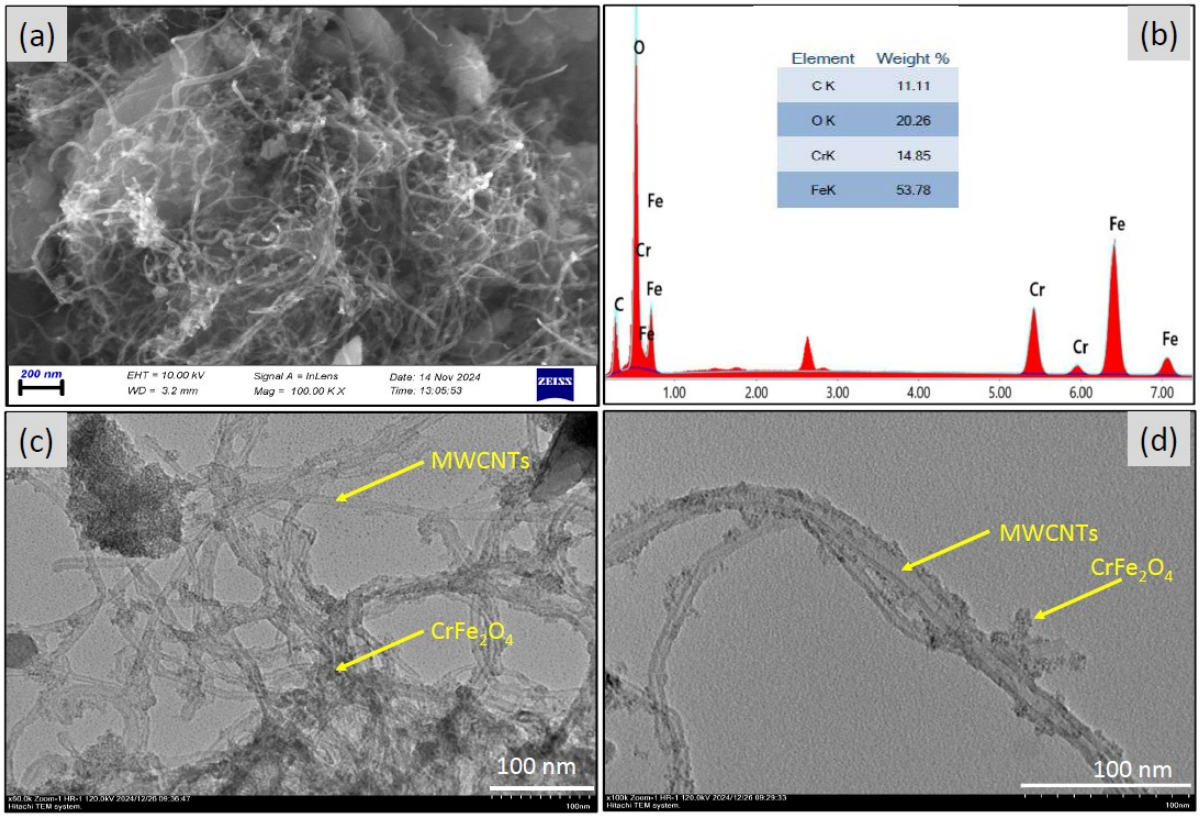
## 3. Bulgular

### 3.1. $CrFe_2O_4$/MWCNT 'nin karakterizasyonu

$CrFe_2O_4$ ile dop edilmiş MWCNT partiküllerinin morfolojik ve yapısal karakterizasyonu Şekil 2'de gösterilmiştir. SEM görüntülerine göre, uzun yapılı ve bir boyutlu (1D) morfolojiye sahip MWCNT

partiküllerinin, manyetik alan etkisiyle yüzeylerinde kısmi aglomerasyon gösteren $CrFe_2O_4$ nanopartikülleri ile kaplandığı gözlemlenmiştir (Şekil 2a). Yapının bileşenleri üzerine gerçekleştirilen EDX analizi, $CrFe_2O_4$ nanopartiküllerinin MWCNT yüzeylerinde ve genel yapı içerisinde başarılı bir şekilde dağıldığını doğrulamaktadır (Şekil 2b). Özellikle, Cr, Fe ve O elementlerine ait karakteristik piklerin varlığı, $CrFe_2O_4$ fazının oluşumunu kanıtlamaktadır (Cao ve ark., 2021).

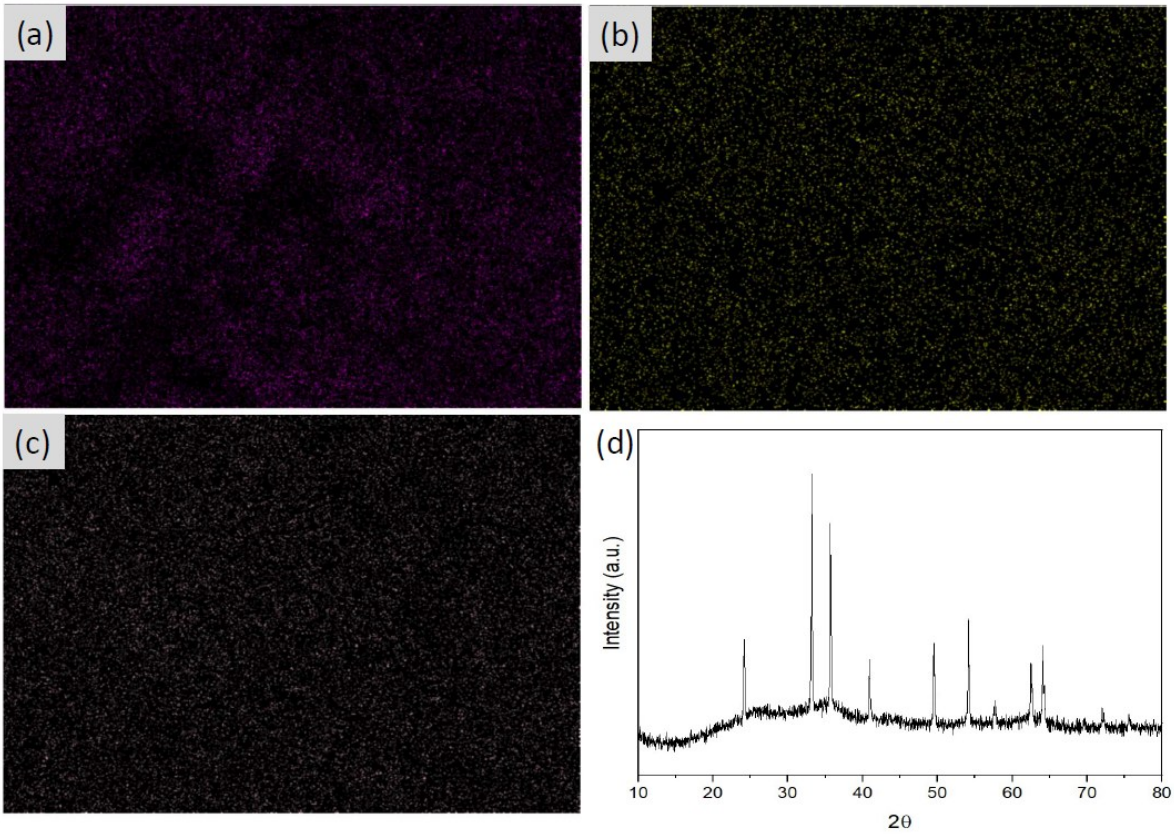
Nanoyapıların daha detaylı morfolojik incelemesi TEM analizi ile gerçekleştirilmiş olup, bu analiz sonucunda $CrFe_2O_4$ nanopartiküllerinin MWCNT yüzeylerine tutunduğu ve yapı boyunca homojen bir dağılım gösterdiği açıkça görülmüştür (Şekil 2c, d). Ayrıca, MWCNT'lerin iki boyutlu (2D) yapısal özellikleri ve $CrFe_2O_4$ nanopartiküllerinin dağılımı yüksek çözünürlükte ortaya konmuştur. TEM görüntülerinin ölçeklendirilmesi ve ImageJ yazılımı ile gerçekleştirilen tane boyutu analizi sonucunda, $CrFe_2O_4$ nanoferritlerinin ortalama partikül boyutunun yaklaşık 10–25 nm aralığında olduğu belirlenmiştir (Salarizadeh ve ark., 2017).




Şekil 2. $CrFe_2O_4$/MWCNT yapısına ait a) SEM görüntüsü, b) EDX analizi, c) ve d) TEM görüntüleri.

$CrFe_2O_4$ nanoferritlerin MWCNT yüzeylerindeki dağılımlarını incelemek amacıyla elementel haritalama (mapping) analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3a–c). Elde edilen veriler, O, Cr ve Fe elementlerinin yüzeydeki dağılım profillerini ortaya koymakta olup, $CrFe_2O_4$ nanoferritlerinin MWCNT yüzeylerinde kısmi aglomerasyonlar dışında genel olarak homojen bir dağılım sergilediğini desteklemektedir. Spesifik olarak, O, Cr ve Fe elementlerinin dağılımı sırasıyla Şekil 3a, 3b ve 3c'de sunulmuştur.

Hibrit $CrFe_2O_4$/MWCNT nanoyapısının faz oluşumunun doğrulanması ve kristal yapı karakterizasyonunun belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınım (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3d). Saf MWCNT'lere ait karakteristik XRD kırınım pikleri, sırasıyla (002) ve (100) düzlemlerine karşılık gelen 25.2° ve 42.4° değerlerinde gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, MWCNT yapısına ait 32.3°, 35.4°, 43.6°, 50.7°, 54.8°, 63.1° ve 65.2°'deki ek kırınım pikleri, $CrFe_2O_4$ nanopartiküllerinin kübik yüzey merkezli (FCC) kristal yapısına sahip olduğunu göstermekte olup, sırasıyla (220), (311), (400), (422), (511), (440) ve (433) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (Mubasher ve ark., 2021).




Şekil 3. $CrFe_2O_4$/MWCNT yapısına ait a) Oksijen (O), b) Demir (Fe), c) Krom (Cr) elementlerinin EDX haritalama analizi ve d) XRD pikleri.

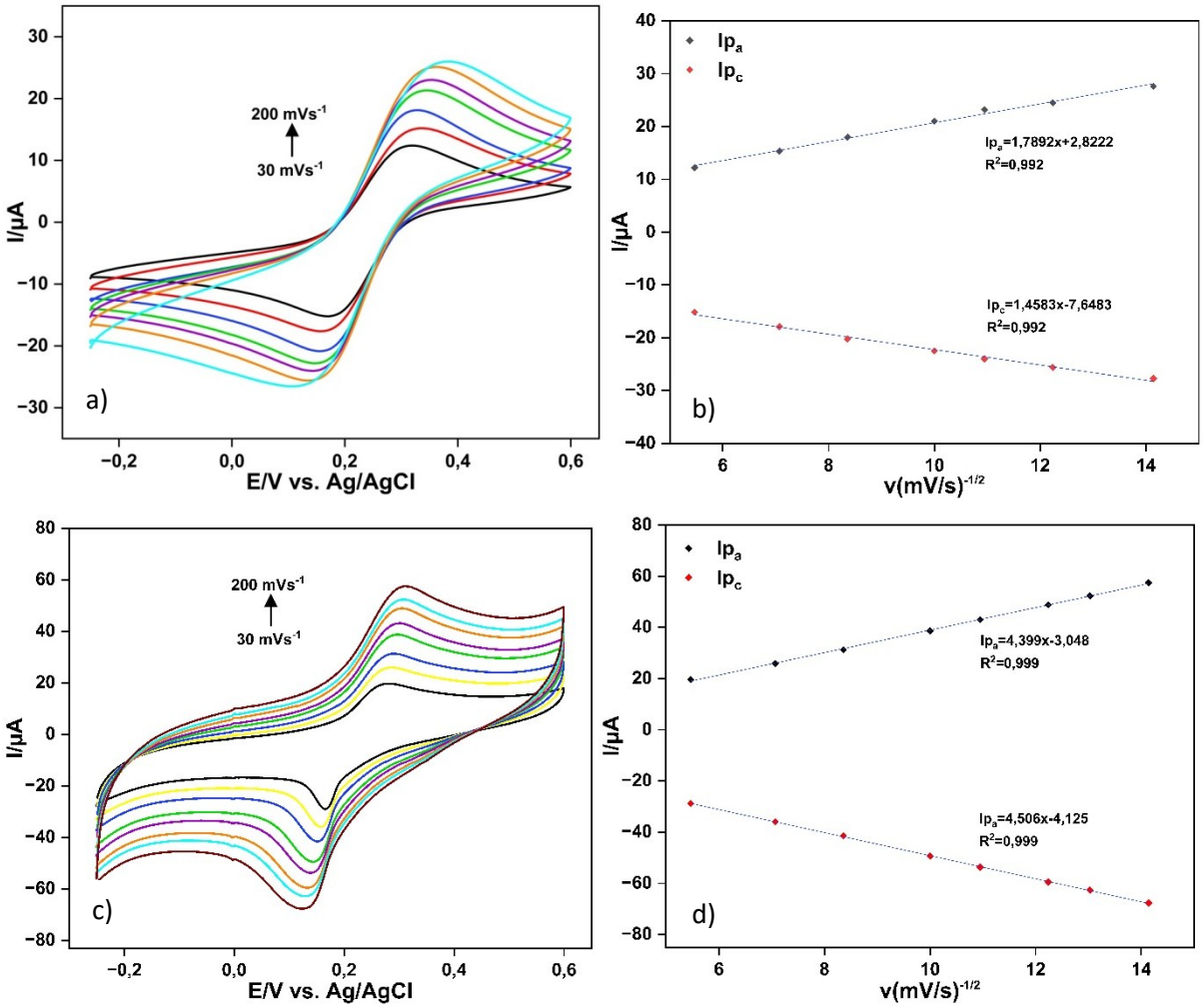
### 3.2. Elektro-aktif yüzey alanının belirlenmesi

Elektrotların etkin yüzey alanlarının elektrokimyasal olarak değerlendirilmesi amacıyla farklı tarama hızlarında (30–200 mV/s) döngüsel voltammetri (CV) ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4a-c). Yalın GCE ve $CrFe_2O_4$/MWCNT ile modifiye edilmiş GCE elektrotlarının CV eğrileri karşılaştırıldığında, modifiye elektrotun elektrokimyasal performansında belirgin bir iyileşme gözlemlenmektedir. Her iki sistemde de tarama hızının artışıyla birlikte akım yoğunluklarında artış görülmektedir; ancak $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE elektrodu için bu artış çok daha belirgindir. Modifiye elektrot, hem anotik hem de katodik akım değerlerinde ciddi bir yükselme sergilemiş ve bu durum elektrokimyasal aktif yüzey alanının genişlediğini göstermiştir. Elektrotların elektro-aktif yüzey alanı, Randles-Sevcik denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu denklemde $I_p$ oksidasyon akımını (A), n elektron sayısını (bu çalışmada n = 1), A elektrotun aktif yüzey alanını ($cm^2$), $C_0$ $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ kompleksinin konsantrasyonunu ($5.0 \times 10^{-6}$ mol/$cm^3$), ve D $Fe(CN)_6^{4-}$ iyonunun difüzyon katsayısını ($6.23 \times 10^{-6}$ $cm^2/s$) ifade etmektedir. Bu parametreler kullanılarak yapılan hesaplamalar, modifiye elektrotların yüzey alanlarının belirlenmesine ve elektrokimyasal performanslarının değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda, yalın GCE ve $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE elektrotlarının elektrokimyasal aktif yüzey alanları sırasıyla 0.530 $cm^2$ ve 1.307 $cm^2$ olarak belirlenmiştir.

$$I_P = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C^0 D^{1/2} V^{1/2} \quad (1)$$

Eşitlik 1'de sunulan denklemden elde edilen sonuçlara göre, $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE elektrotunun aktif yüzey alanının yalın GCE'ye kıyasla yaklaşık 2,5 kat arttığı görülmüştür. Bu bulgular, MWCNT modifikasyonunun elektrokimyasal aktif yüzey alanını önemli ölçüde artırdığını

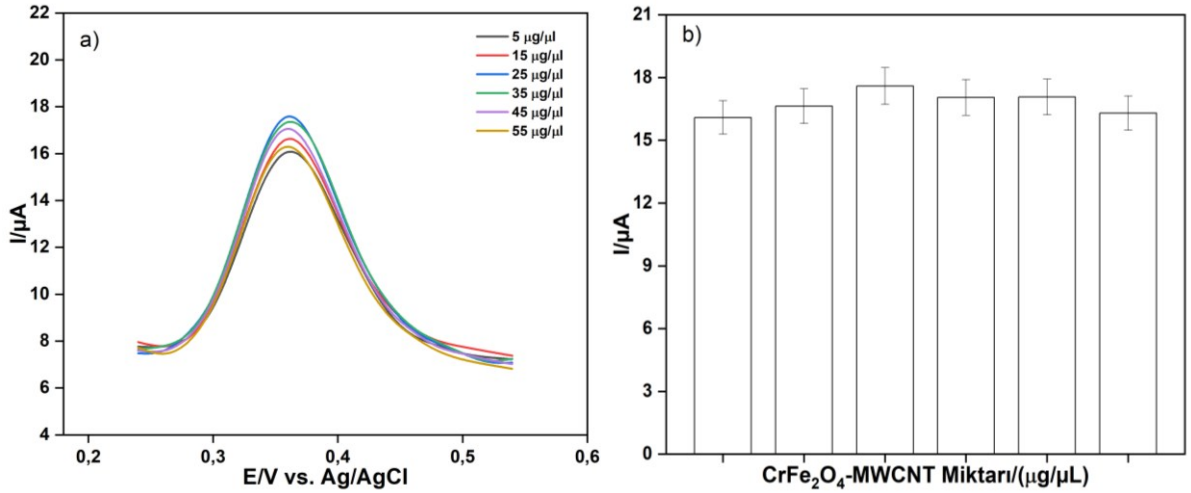
göstermektedir. Bu durum, elektrotların elektrokimyasal performansını güçlendiren temel etkenlerden biri olarak değerlendirilmektedir.




Şekil 4. Farklı potansiyel tarama hızlarında, 30'dan 200 mV/s'ye kadar artan hızlarla elde edilen (a, c) Yalın GCE ve $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE'nin 0.1 M KCl (5 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$) içindeki CV'leri (b, d) $I_p$ - $\nu^{1/2}$ karşılık gelen grafikleri.

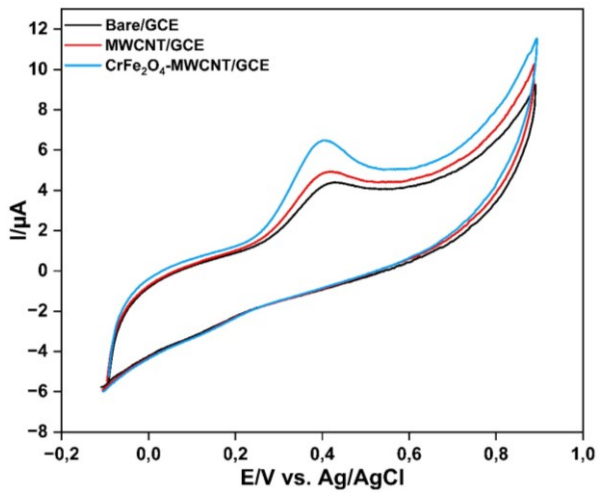
### 3.3. $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE 'de MLP'nin elektrokimyasal davranışı

MLP'nin elektrokimyasal tepkisi, modifiye elektrot yüzeyinde kullanılan $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE miktarına bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir. Bu bağlamda, modifiye elektrotların elektrokimyasal performansını optimize etmek amacıyla, GCE yüzeyine uygulanan $CrFe_2O_4$/MWCNT derişiminin etkisi incelenmiştir. 5 ila 55 µg/µL arasında değişen farklı derişimlerde $CrFe_2O_4$/MWCNT süspansiyonları kullanılarak modifiye GCE'ler hazırlanmış ve her bir modifiye elektrotun SWV ölçümleri, 100 mV/s tarama hızında ve 50 µM MLP içeren pH 7 PBS çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar (Şekil 5a-b) değerlendirildiğinde, 1 µL (5 µg) ile 5 µL (25 µg) arasındaki artışın tepe akımında belirgin bir yükselmeye neden olduğu; ancak 5 µL'nin üzerindeki hacimlerde (ve dolayısıyla uygulanan katalizör miktarlarında) elektrokimyasal yanıtın azaldığı görülmüştür. Bu durum, fazla miktarda katalizör birikiminin elektrot yüzeyinde iyon ve elektron transferini kısıtlaması, poröz yapıların tıkanması ya da difüzyon engeli oluşturması gibi nedenlere bağlanabilir. Bu bağlamda, optimum elektrokimyasal performans için 5 µL hacminde uygulama (yaklaşık 25 µg katalizör) en uygun modifikasyon parametresi olarak belirlenmiştir.




Şekil 5. (a) Farklı derişimlerde döküm $CrFe_2O_4$/MWCNT süspansiyonu (5–55 µg/µL) ile hazırlanan $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE'de PBS tampon çözeltisinde (pH = 7) 50 µM MLP'lik SWV.

50 µM MLP'ye karşı 0,10 M KCl içeren 0.1M PBS'de hem yalın hem de modifiye edilmiş GCE'lerin elektrokimyasal tepkisi, ilgili modifiye edilmiş elektrodun MLP tayini için uygunluğunu belirlemek amacıyla daha fazla araştırılmıştır. Şekil 6'da görülebileceği gibi, MLP yalın GCE, MWCNT/ GCE ve $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE yüzeylerinde +0.4 V'da oksitlenmiştir. $Fe_2O_4$ NP'li modifiye edilmiş GCE'nin yalın GCE ile elde edilenden yaklaşık iki kat daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca, $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE modifiye elektrotta iyi tanımlanmış bir tepe şekli elde edilmesi nedeniyle yalın CPE'den daha iyi bir elektrokimyasal sinyal gösterir. Sonuç olarak, çıplak GCE ile karşılaştırıldığında $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE'de MLP'nin tepe akımında dikkate değer bir iyileştirme görüldü. Bu iyileştirme, $Fe_2O_4$ NP'lerinin MLP'nin oksidasyonuna karşı iyi elektrokimyasal aktivite göstermesine atfedilebilir. Literatürde, ferrit nanopartiküllerinin yalın elektrot yüzeylerine yüklenmesinin, elektroaktif yüzey alanını artırarak bir promotör görevi gördüğü bildirilmektedir (Al-Zahrani ve ark., 2016). Bu nedenle, modifiye elektrotun etkili elektrokimyasal etkisi, elektrokimyasal yüzey alanını artırmaya ve hatta analitin adsorpsiyonu için aktif bir yüzey sağlamaya atfedilir.

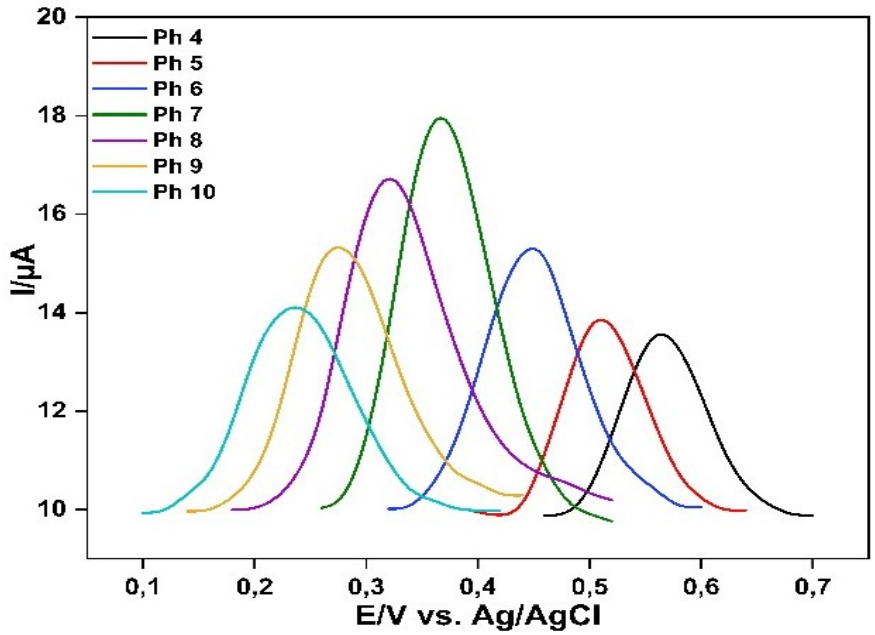



Şekil 6. 100 mV/s'de 0.10 M KCl içeren 0.1M PBS'de 50 µM MLP'nin varlığında yalın yalın GCE, MWCNT/ GCE ve $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE yüzeylerinde kaydedilen CV'ler.

### 3.4. pH'ın MLP tepkisi üzerindeki etkisi

Elektrokimyasal tepkiler ve redoks aktif bileşiklerin belirlenmesi, elektrolit çözeltisinin pH koşullarından önemli ölçüde etkilenir. Bu nedenle, pH'ın MLP tepkisi üzerindeki etkisini incelemek

amacıyla, 4.0 ile 10.0 arasında değişen pH değerlerine sahip PBS'lerde $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE elektrotunda 50 µM MLP'nin CV'leri ayrı ayrı kaydedilmiştir (Şekil 7). MLP'nin oksidasyon tepe potansiyelinin pH'ın artmasıyla negatif potansiyellere doğru kaydığı ve elektrokimyasal tepkilerle ilgili tepe akımlarının pH 7'den sonra kademeli olarak azaldığı gözlemlenmiştir. MLP oksidasyonunun elektrokimyasal tepkisinin en yüksek olduğu pH 7.0'a sahip PBS'nin, kullanılacak en uygun destekleyici elektrolit olduğu tespit edilmiştir. Asidik pH değerlerinde yükselen tepe akımları, MLP'nin protonlanması ile açıklanabilir. Düşük pH değerlerinde MLP protonlanır, bu da elektrot yüzeyine kütle taşınımını artırarak oksidasyonunun daha kolay gerçekleşmesine neden olur. pH 7.0'dan 10.0'a çıktıkça akımın kademeli olarak azalması, protonlanmış türlerin azalmasından kaynaklanmakta olup, bu sonuçları desteklemektedir. Benzer bulgular, literatürde $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE elektrotunda bazı fenolik bileşiklerin oksidasyonu ile ilgili olarak da rapor edilmiştir (Bagheri ve ark., 2012).




Şekil 7. 4.0 ila 10.0 pH aralığında 0,10 M KCl içeren 0.1M PBS'de $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE 'de kaydedilen 50 µM MLP CV'leri.

### 3.5. Tarama hızının MLP yanıtına etkisi

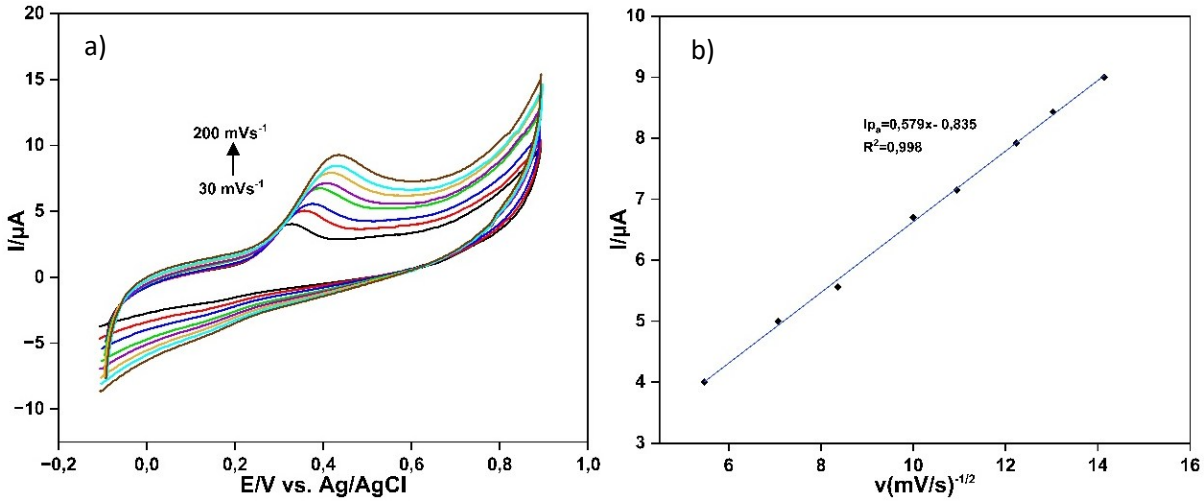
Tarama hızının MLP'nin elektrokimyasal oksidasyon tepe akımı üzerindeki etkisi, $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE'de çeşitli tarama hızlarında MLP'nin CV'lerinin kaydedilmesiyle incelendi. Şekil 8a, 0,10 M KCl içeren pH 7 0.1M PBS'deki 50 µM MLP'nin CV'lerini 30 ila 200 mV/s aralığında artan tarama hızlarında göstermektedir. Şekil 8b'de, MLP'nin oksidasyon tepe akımlarının, tarama hızının artan kareköküyle doğrusal olarak arttığı görülebilir (Eşitlik 2).

Bu doğrusal eğri, MLP'nin difüzyon kontrollü bir süreçle $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE yüzeyinde oksitlendiğini göstermektedir.

$$I(\mu A) = 0.579v^{1/2} - 0.835\ (R^2) = 0.998 \quad (2)$$

Şekil 4'te sunulan modifiye elektrotun ölçüm sonuçlarını ifade eden doğru denkleminin eğimi 4.399 iken, Şekil 8'de bu değerin 0.579'a düştüğü görülmektedir. Doğrusal eğim, genellikle analit konsantrasyonundaki birim artışa karşılık gelen akım yanıtındaki değişimi temsil ettiğinden, bu değer sensörün duyarlılığı ile doğrudan ilişkilidir. İlk durumda sistem oldukça iletken bir ortam olan ferrisiyanür çözeltisinde çalıştırılmışken, ikinci durumda fosfat tamponu ve MLP'nin bulunduğu, daha kompleks ve iletkenliği daha düşük bir ortama geçilmiştir. Ayrıca MLP'nin yapısı, elektrot yüzeyindeki elektron transferini sterik ya da kimyasal engellerle sınırlamış olabilir (Bard & Faulkner, 2001). Bu

bulgular, sensör performansının yalnızca elektrot modifikasyonuna değil, aynı zamanda analiz ortamının kimyasal ve fiziksel özelliklerine de güçlü biçimde bağlı olduğunu göstermektedir.




Şekil 8. (a) 30 ila 200 mV/s aralığında değişen tarama hızlarında 0.10 M KCl içeren pH 7 0.1M PBS'de kaydedilen 50 µM MLP'nin CV'leri $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE 'de ve (b) Oksidasyon tepe akımının tarama hızının kareköküne karşı çizimi.

### 3.6. Kalibrasyon eğrisi ve tespit limiti

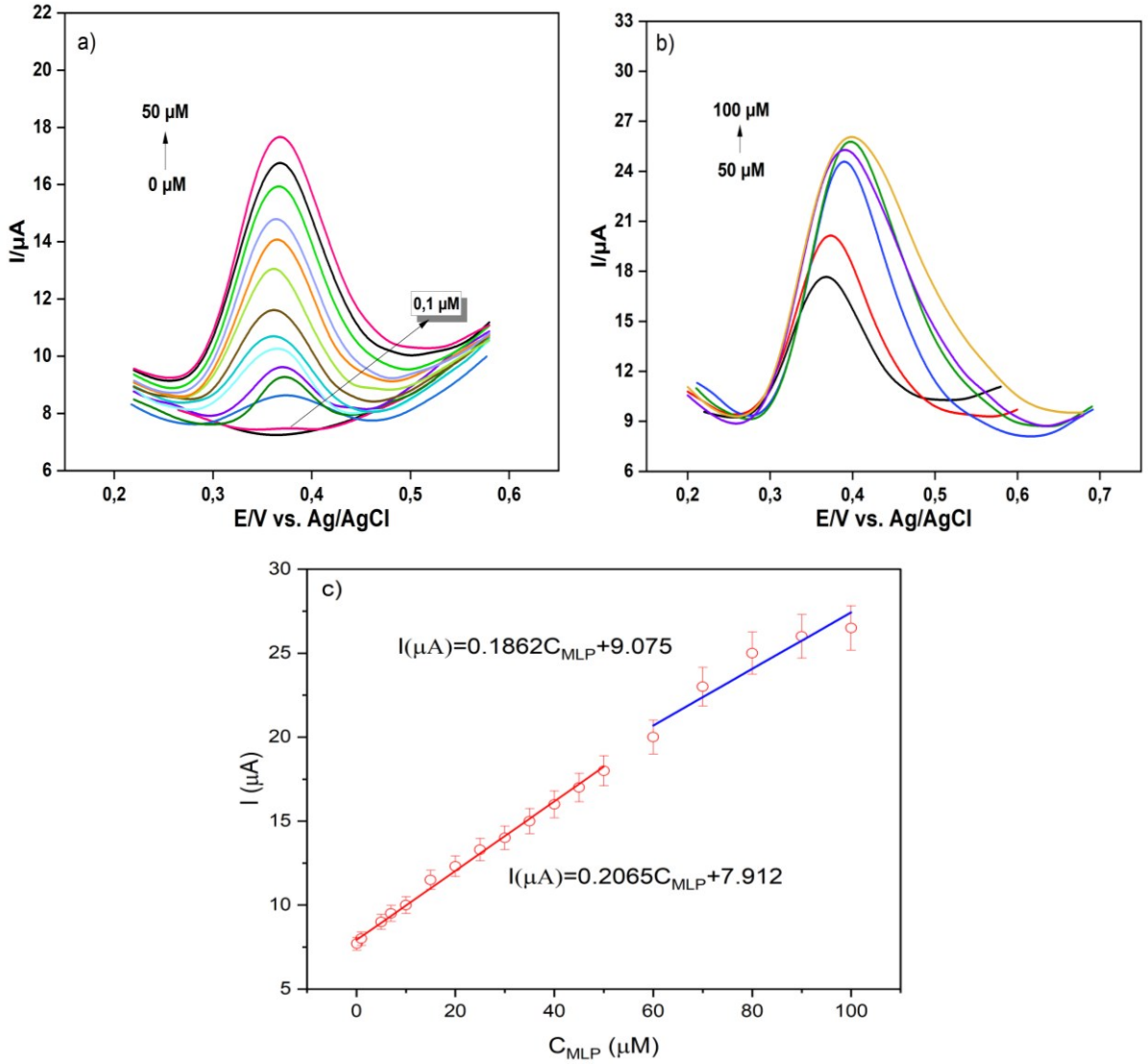
0-50 µM ve 50-1000 µM MLP varlığında pH 7'deki PBS tampon çözeltisinde bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Şekil 9, farklı MLP konsantrasyonlarına ait SW voltammogramlarını ve $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE için oluşturulan kalibrasyon eğrilerini göstermektedir. Yöntemin doğrulama parametreleri; stabilite, doğrusal aralık, tespit sınırı (LOD) ve alt tespit sınırı (LOQ), doğruluk, hassasiyet, geri kazanım, seçicilik, dayanıklılık ve sağlamlık, ICH yönergeleri doğrultusunda değerlendirilmiştir (Ozkan ve ark., 2015).

$C_{MLP}$ (µM) ile I (µA) arasındaki lineer bağımlılık ilişkisi birinci ve ikinci aralık için aşağıdaki doğrusal regresyon denklemleriyle ifade edilir;

$$I(\mu A) = 0.2065\text{CMLP} + 7.912\ (R^2 = 0.998) \quad (3)$$

$$I(\mu A) = 0.1862\text{CMLP} + 9.075\ (R^2 = 0.90) \quad (4)$$

Kalibrasyon eğrisinin ilk aralığını kullanarak, LOD ($3Sb/m$) ve LOQ ($10Sb/m$) değerleri sırasıyla 0.05 µM ve 0.2 µM olarak tahmin edilmiştir. Bu hesaplamalarda, Sb, ölçülebilir bir sinyal veren minimum MOL konsantrasyonunun (boş örnek) standart sapmasını, m ise doğrusal kalibrasyon eğrisinin eğimini ifade etmektedir. Ek olarak, kalibrasyon çizgisinin eğimi olarak ifade edilen ve doğrusallık çalışmalarında ölçülerek doğrusallıktan sapmaların teşhisi için önerilen elektrodun kalibrasyon eğrisinin duyarlılığı, iki doğrusal aralığı için 0.2065 ve 0.1862 µA/µM olarak elde edilmiştir (Çizelge 1) (Ozkan ve ark., 2015).




Şekil 9. (a) 0.1 µM'den 50 µM'ye (b) 50 µM'den 1000 µM'ye artan MLP konsantrasyonlarının SW voltammogramları (c) MLP'nin kalibrasyon eğrilerini gösterilmektedir.

Çizelge 1. MLP tayin kapasitesinin literatürde bildirilen farklı yöntem ve elektrotlar ile karşılaştırılması

| Yöntem | Elektrot | Doğrusal Aralık | Tespit Limiti | Analit | Kaynak |
|---|---|---|---|---|---|
| DPV (Diferansiyel Puls Voltammetrisi) | Cu-BTC@EG-PEDOT : PSS/GCE | 0.1 – 63.3 µM | 0.0713 µM | Çevresel ve farmasötik numuneler | (Erk ve ark., 2022) |
| SWV | rGO-GCE | 0.09 – 4.57 µM | 0.03 µM | Kapsül formülasyonları | (Kablan ve ark., 2022) |
| DPV | Fe3O4@CPE | 0.25 – 750 µM | 0.07 µM | Farmasötik tablet ve idrar numuneleri | (Vural ve ark., 2023) |
| DPV | PGE | 0.025 – 1 µM | 0.0072 µM | Farmasötik ve yapay kan numuneleri | (Karakaya & Dilgin, 2024) |

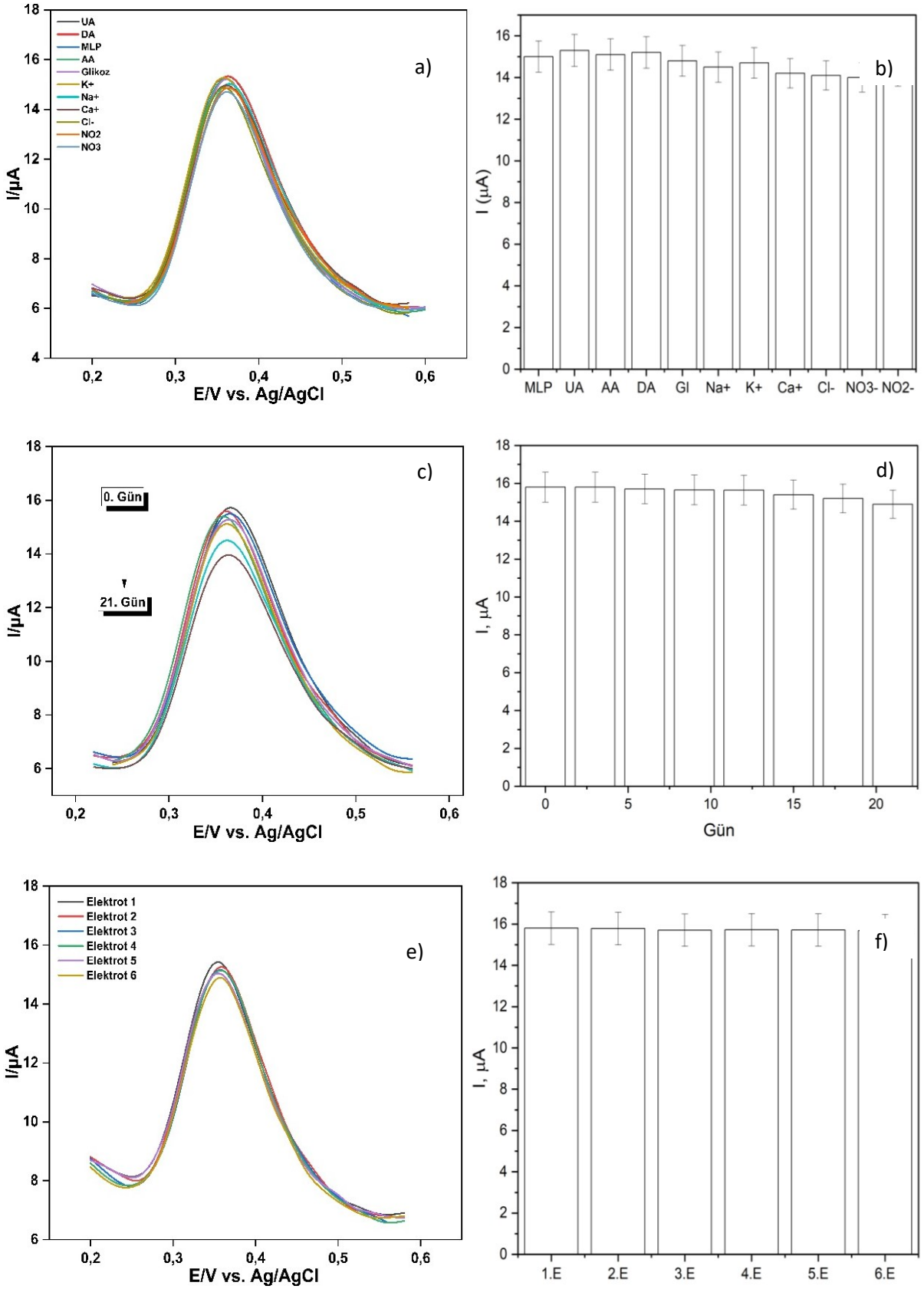
Çizelge 1. MLP tayin kapasitesinin literatürde bildirilen farklı yöntem ve elektrotlar ile karşılaştırılması (devam)

| Yöntem | Elektrot | Doğrusal Aralık | Tespit Limiti | Analit | Kaynak |
|---|---|---|---|---|---|
| RP-HPLC (Ters Fazlı Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) | - | 0.3 – 182.1 µM | 0.15 µM | Kendiliğinden emülsifiye olan ilaç taşıma sistemleri (SEDDS) | (Reçber ve ark., 2022) |
| Yüksek Performanslı İnce Tabaka Kromatografisi | - | 11.38 – 303.6 µM | 3.67 µM | Belirtilmemiş | (Saraya ve ark., 2022) |
| Doğrusal tarama voltammetrisi (LSV) | GCE/ MWCNT/CoS | 0.50 – 16 µM ve 16 – 90 µM | 0.16 µM | İdrar ve serum numuneleri | (Khezerloo ve ark., 2024) |
| SWV (Bu çalışma) | | 0.1-50 µM ve 50-100 µM | 0.05 µM | Farmasötik numuneler | **Bu çalışma** |

### 3.7. Sensörün seçiciliği, kararlılığı, tekrarlanabilirliği ve yeniden üretilebilirliği

Önerilen sensörün seçiciliği, kararlılığı, tekrarlanabilirliği ve yeniden üretilebilirliği, SWV tekniği kullanılarak incelenmiştir (Şekil 10a-b). Geliştirilen $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE sensörünün seçiciliğini değerlendirmek ve olası girişim etkilerini belirlemek amacıyla, bu bileşenlerin sensör yanıtı üzerindeki etkileri DA AA, Gl ve UA ile $K^+$, $Na^+$, $Cl^-$ gibi yaygın iyonların 10 mM'lık stok çözeltileri hazırlanarak SWV yanıtları kaydedilmiştir. 50 µM MLP içeren çözeltiye farklı girişimci maddeler eklendiğinde elde edilen SWV sinyalleri, MLP'nin oksidasyon tepe akımı açısından ihmal edilebilir değişimler göstermiştir.

Sensörün kararlılığı, oda sıcaklığında muhafaza edilen elektrot kullanılarak 50 µM MLP tayini için 21 gün boyunca kaydedilen SWV akımları ile değerlendirilmiştir. $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE elektrodunun başlangıçtaki yanıtının %94'ünü 21 gün boyunca koruduğu belirlenmiştir (Şekil 10c-d). Yeniden üretilebilirlik değerlendirmesi kapsamında, altı adet $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE elektrodu hazırlanmış ve 50 µM MLP çözeltisinde akım yanıtları kaydedilmiştir (Şekil 10e-f). Elde edilen bağıl standart sapma (RSD) %6.5 olarak hesaplanmış olup, elektrot hazırlama yönteminin yüksek düzeyde yeniden üretilebilirliğe sahip olduğunu doğrulamaktadır. Sensör yanıtının tekrarlanabilirliği, MLP tayini için aynı sensör kullanılarak üç tekrarlı ölçümle değerlendirilmiştir. Bu ölçümlere ilişkin hata çubukları Şekil 10b-d-f'de gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, geliştirilen sensörün uzun vadeli kararlılık, yüksek yeniden üretilebilirlik ve iyi tekrarlanabilirlik sağladığı sonucuna varılabilir.




Şekil 10. $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE'nin 50 µM MLP'ye karşı SW tepkileri, a) DA UA, AA gibi girişimlerin varlığında, b) Kararlılık testleri ve c) değerlendirmelerin tekrarlanabilirliği.

### 3.8. $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE sensörünün gerçek numunelere uygulanması

Geliştirilen elektrokimyasal sensörün uygulanabilirliğini değerlendirmek amacıyla, üç farklı konsantrasyondaki (30, 50 ve 100 µM) MLP, 50 µM MLP içeren farmasötik tablet çözeltilerine eklenmiştir. Ardından, optimize edilmiş koşullar altında standart ekleme yöntemi kullanılarak SWV ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar ve geri kazanım değerleri %97.21 ile %100.4 arasında değişmekte olup, elde edilen veriler Çizelge 2 'de özetlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda, farmasötik tabletlerde MLP içeriğinin 202 ± 6 mg/tablet olduğu belirlenmiştir. Bu değer, farmasötik firma tarafından beyan edilen 200 mg MLP/tablet değeri ile yüksek uyumluluk göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, $CrFe_2O_4$/MWCNT/GCE modifiye elektrodunun farmasötik örneklerde MLP tayini için yüksek doğruluk ve hassasiyet sağladığını ortaya koymaktadır.

Çizelge 2. Farmasötik numuneye uygulanabilirliğin sonuçları (n = 3)

| Örnek | Standart MLP (µM) | Bulunan MLP (µM) | Geri Kazanım (%) | Etiket Miktarı (mg MLP/tablet) | Bulunan Miktar (mg MLP/tablet) |
|---|---|---|---|---|---|
| İlaç Tableti | 0 | 52.3 | – | 200 | 202 |
| | 30 | 82.8 | 100.4 | | |
| | 50 | 102.8 | 99.05 | | |
| | 100 | 153.8 | 97.21 | | |

## 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) destekli $CrFe_2O_4$ nanopartikülleri ile modifiye edilmiş camımsı karbon elektrot ($CrFe_2O_4$@MWCNT/GCE) kullanılarak, MLP'nin elektrokimyasal tayini gerçekleştirilmiştir. Çalışmada geliştirilen elektrokimyasal sensörün karakterizasyonu, elektrokimyasal davranışları ve analitik performansı detaylı bir şekilde incelenmiştir.

SEM, TEM ve EDX analizleri, $CrFe_2O_4$ nanopartiküllerinin MWCNT yüzeylerinde başarılı bir şekilde dağıldığını göstermiştir. XRD analizi, $CrFe_2O_4$ fazının kübik yüzey merkezli (FCC) yapıya sahip olduğunu doğrulamış ve nanoyapının kristal özelliklerini ortaya koymuştur. Elektrokimyasal karakterizasyon kapsamında, döngüsel voltammetri (CV) ve kare dalga voltammetrisi (SWV) teknikleri kullanılarak, modifiye elektrotların yüzey alanı, iletkenlik özellikleri ve analitik duyarlılıkları değerlendirilmiştir.

$CrFe_2O_4$@MWCNT/GCE elektrotunun elektrokimyasal aktif yüzey alanı, yalın GCE'ye kıyasla yaklaşık 2.5 kat artış göstermiştir. Bu durum, MWCNT'nin elektrot yüzeyinde iletkenlik ve yüzey alanı artışı sağladığını kanıtlamaktadır. Elektrokimyasal aktivite testlerinde, $CrFe_2O_4$@MWCNT/GCE elektrotu, MLP oksidasyonuna karşı belirgin bir duyarlılık sergilemiş ve yalın GCE'ye kıyasla yaklaşık iki kat daha yüksek akım yanıtı üretmiştir.

pH etkisinin incelenmesi sonucunda, MLP oksidasyon tepe akımının en yüksek olduğu pH değerinin 7 olduğu tespit edilmiştir. Daha düşük pH değerlerinde protonasyon nedeniyle elektrokimyasal aktivitenin arttığı, daha yüksek pH değerlerinde ise aktif türlerin azalması nedeniyle akım değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Tarama hızı çalışmalarında, MLP'nin elektrokimyasal oksidasyonunun difüzyon kontrollü bir mekanizma ile gerçekleştiği doğrulanmıştır.

Analitik performans değerlendirmeleri kapsamında, $CrFe_2O_4$@MWCNT/GCE elektrotunun düşük tespit sınırı (LOD = 0.05 µM) ve alt tespit sınırı (LOQ = 0.2 µM) ile yüksek hassasiyet sunduğu belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisinde elde edilen yüksek korelasyon katsayısı, elektrotun geniş bir doğrusal aralıkta güvenilir ölçümler sunduğunu göstermektedir. Elektrotun seçiciliği incelendiğinde, yaygın girişimci türler (DA, AA, Gl, UA, $K^+$, $Na^+$, $Cl^-$) karşısında MLP tayininin güvenilir bir şekilde gerçekleştirilebildiği gözlemlenmiştir.

Geliştirilen sensörün uzun vadeli stabilite testleri, $CrFe_2O_4$@MWCNT/GCE elektrodunun 21 gün boyunca başlangıç yanıtının %94'ünü koruduğunu göstermiştir. Yeniden üretilebilirlik çalışmaları, üretilen sensörlerin birbirleriyle tutarlı ölçüm sonuçları verdiğini ve hazırlama yönteminin yüksek

derecede tekrarlanabilir olduğunu ortaya koymuştur. Aynı sensör ile yapılan tekrarlı ölçümlerde de düşük bağıl standart sapma değerleri elde edilerek yöntemin güvenilirliği doğrulanmıştır.

Son olarak, sensörün farmasötik örneklerde uygulanabilirliği test edilmiş ve elde edilen sonuçların, beyan edilen tablet içeriği ile yüksek uyum gösterdiği belirlenmiştir. %97.21 ile %100.4 arasında değişen geri kazanım oranları, yöntemin yüksek doğruluğunu ve hassasiyetini desteklemektedir.

Tüm bu bulgular ışığında, $CrFe_2O_4$@MWCNT/GCE modifiye elektrotunun, MLP tayini için yüksek hassasiyet, seçicilik, kararlılık ve tekrarlanabilirlik sunduğu sonucuna varılmıştır. Sensörün, farmasötik analizlerde ve potansiyel biyomedikal uygulamalarda güvenilir bir elektrokimyasal platform olarak kullanılabileceği öngörülmektedir. Gelecekteki çalışmalar, bu elektrokimyasal platformun farklı ilaç bileşenlerinin tayini ve biyolojik ortamlarla entegrasyonu üzerine yoğunlaşabilir.

## Teşekkür

Bu çalışma, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından birinci yazarın yüksek lisans tezi kapsamında FYL-2024-11170 No'lu proje olarak desteklenmiştir. Bu çalışmaya destek sağlayan Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığına teşekkür ederiz.

## Kaynakça

Aalami, Z., Hoseinzadeh, M., Manesh, P. H., Aalami, A. H., Es' haghi, Z., Darroudi, M., Sahebkar, A., & Hosseini, H. A. (2024). Synthesis, characterization, and photocatalytic activities of green sol-gel ZnO nanoparticles using Abelmoschus esculentus and Salvia officinalis: A comparative study versus co-precipitation-synthesized nanoparticles. *Heliyon*, *10*(2). https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24212

Adams, F., & Barbante, C. (2015). Chapter 4 - Nanotechnology and analytical chemistry. In F. Adams & C. Barbante (Eds.), *Comprehensive analytical chemistry* (Vol. 69, pp. 125–157). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63439-9.00004-9

Afkhami, A., Khoshsafar, H., Bagheri, H., & Madrakian, T. (2014). Facile simultaneous electrochemical determination of codeine and acetaminophen in pharmaceutical samples and biological fluids by graphene–CoFe2O4 nancomposite modified carbon paste electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *203*, 909-918. https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.07.031

Al-Zahrani, E., Soomro, M. T., Bashami, R. M., Rehman, A. U., Danish, E., Ismail, I. M., Aslam, M., & Hameed, A. (2016). Fabrication and performance of magnetite (Fe3O4) modified carbon paste electrode for the electrochemical detection of chlorite ions in aqueous medium. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(4), 4330-4341. https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.036

Amara, A., Penchala, S. D., Else, L., Hale, C., FitzGerald, R., Walker, L., Lyons, R., Fletcher, T., & Khoo, S. (2021). The development and validation of a novel LC-MS/MS method for the simultaneous quantification of Molnupiravir and its metabolite ß-d-N4-hydroxycytidine in human plasma and saliva. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *206*, 114356. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.114356

Bagheri, H., Afkhami, A., Saber-Tehrani, M., & Khoshsafar, H. (2012). Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. *Talanta*, *97*, 87-95. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.03.066

Baig, N., Sajid, M., & Saleh, T. A. (2019). Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *111*, 47-61. https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.044

Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: Fundamentals and applications* (2nd ed.). Wiley.

Brycht, M., Konecka, K., Sipa, K., Skrzypek, S., & Mirčeski, V. (2019). Electroanalysis of the anthelmintic drug bithionol at edge plane pyrolytic graphite electrode. *Electroanalysis*, *31*(11), 2246-2253. https://doi.org/10.1002/elan.201900322

Cao, Y., Mohamed, A. M., Mousavi, M., & Akinay, Y. (2021). Poly (pyrrole-co-styrene sulfonate)-encapsulated MWCNT/Fe–Ni alloy/NiFe2O4 nanocomposites for microwave absorption. *Materials Chemistry and Physics*, *259*, 124169. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124169

Casas, C., & Li, W. (2012). A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *Journal of Power Sources, 208*, 74–85. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.013

Cui, R., Han, Z., Pan, J., Abdel-Halim, E. S., & Zhu, J. J. (2011). Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on helical carbon nanotubes modified magnetic electrodes. *Electrochimica acta*, *58*, 179-183. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.030

David, I. G., Buleandra, M., Popa, D. E., Cheregi, M. C., David, V., Iorgulescu, E. E., & Tartareanu, G. O. (2022). Recent developments in voltammetric analysis of pharmaceuticals using disposable pencil graphite electrodes. *Processes*, *10*(3), 472. https://doi.org/10.3390/pr10030472

Demir, A., Oturan, N., Özyurt, B., Trellu, C., & Oturan, M. A. (2024). Degradation of antiviral drug molnupiravir using a dual function FeIIFeIIILDH@ carbon felt cathode in the heterogeneous electro-Fenton process: Kinetics and mineralization study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *12*(5), 113665. https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113665

Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Hiura, H., Bennett, J. W., Ghaemi, H. F., & Thio, T. (1996). Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, *382*(6586), 54-56. https://doi.org/10.1038/382054a0

Ensafi, A. A., Ahmadi, N., Rezaei, B., & Mokhtari Abarghoui, M. (2015). A new electrochemical sensor for the simultaneous determination of acetaminophen and codeine based on porous silicon/palladium nanostructure. Talanta, 134, 745–753. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.028

Erk, N., Bouali, W., Mehmandoust, M., & Soylak, M. (2022). An electrochemical sensor for molnupiravir based on a metal-organic framework composited with poly (3, 4-ethylene dioxythiophene): poly (styrene sulfonate). *ChemistrySelect*, *7*(46), e202203325. https://doi.org/10.1002/slct.202203325

Erşan, T., Giray Dilgin, D., Kumrulu, E., Kumrulu, U., & Dilgin, Y. (2022). Voltammetric determination of favipiravir used as an antiviral drug for the treatment of COVID-19 at pencil graphite electrode. *Electroanalysis, 35*(4), e202200295. https://doi.org/10.1002/elan.202200295

Ganjali, M. R., Norouzi, P., Dinarvand, R., Farrokhi, R., & Moosavi-Movahedi, A. A. (2008). Development of fast Fourier transformations with continuous cyclic voltammetry at an Au microelectrode and its application for the sub nano-molar monitoring of methyl morphine trace amounts. *Materials Science and Engineering: C, 28*(8), 1311–1318. https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.077

Güneş, M., Karakaya, S., Kocaağa, T., Yıldırım, F., & Dilgin, Y. (2021). Sensitive voltammetric determination of oxymetazoline hydrochloride at a disposable electrode. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, *152*(12), 1505-1513. https://doi.org/10.1007/s00706-021-02862-z

İlhan, A. Ş. (2020). Sars-Cov-2 ve COVID-19 Patogenezi. *Gazi Sağlık Bilimleri Dergisi*, 78-87.

Jain, R. (2011). Voltammetric determination of cefpirome at multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon sensor based electrode in bulk form and pharmaceutical formulation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 87*(2), 423–426. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.06.001

Jang, B., Chae, O. B., Park, S. K., Ha, J., Oh, S. M., Na, H. B., & Piao, Y. (2013). Solventless synthesis of an iron-oxide/graphene nanocomposite and its application as an anode in high-rate Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, *1*(48), 15442-15446. https://doi.org/10.1039/C3TA13717A

Kablan, S. E., Reçber, T., Tezel, G., Timur, S. S., Karabulut, C., Karabulut, T. C., ... & Nemutlu, E. (2022). Voltammetric sensor for COVID-19 drug Molnupiravir on modified glassy carbon electrode with electrochemically reduced graphene oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *920*, 116579. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116579

Karakaya, S., & Dilgin, Y. (2024). Disposable and sensitive electrochemical determination of molnupiravir at a pencil graphite electrode (PGE) by differential pulse voltammetry (DPV). *Analytical Letters*, *57*(5), 783-796. https://doi.org/10.1080/00032719.2023.2224908

Kazemi-Abatary, Z., Naderi, L., & Shahrokhian, S. (2024). CuCoP@ Cu (OH) 2 core-shell nanostructure as a robust electrochemical sensor for glucose detection in biological and beverage samples. *Microchemical Journal*, *200*, 110369. https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110369

Khezerloo, E., Hekmat, F., Shahrokhian, S., & Iraji Zad, A. (2024). A step toward Molnupiravir, COVID-19 antiviral, detection using cauliflower-like cobalt sulfide-decorated carbon nanotube modified glassy carbon electrodes. *Microchemical Journal*, *204*, 111072. https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.111072

Khodadadian, M., Jalili, R., Bahrami, M. T., & Bahrami, G. (2017). Adsorptive behavior and voltammetric determination of hydralazine hydrochloride at a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research: IJPR*, *16*(4), 1312. https://doi.org/10.22037/ijpr.2017.2134

Lee, P. L., Chiu, Y. K., Sun, Y. C., & Ling, Y. C. (2010). Synthesis of a hybrid material consisting of magnetic iron-oxide nanoparticles and carbon nanotubes as a gas adsorbent. *Carbon*, *48*(5), 1397-1404. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.030

Li, X., Wang, J., Zhang, S., Sun, L., Zhang, W., Dang, F., Seifert, H. J., & Du, Y. (2021). Intrinsic defects in $LiMn_2O_4$: First-principles calculations. *ACS Omega, 6*(33), 21255-21264. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c01162

Liu, L., Cui, H., An, H., Zhai, J., & Pan, Y. (2017). Electrochemical detection of aqueous nitrite based on poly(aniline-co-o-aminophenol)-modified glassy carbon electrode. *Ionics, 23*(6), 1517–1523. https://doi.org/10.1007/s11581-017-1970-3

Majumder, S., Haripriya, V., Karade, S. S., Kim, D., Venkatesan, R., Nguyen, H. M., Pabba, D. P., Alshehri, S. A., & Kim, K. H. (2025). Nanostructured $CuFe_2O_4$ via urea tuning: A new avenue for energy storage. *Journal of Alloys and Compounds, 1031*, 180997. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.180997

Mashhadizadeh, M. H., & Rasouli, F. (2014). Design of a new carbon paste electrode modified with $TiO_2$ nanoparticles to use in an electrochemical study of codeine and simultaneous determination of codeine and acetaminophen in human plasma serum samples. *Electroanalysis, 26*(10), 2033–2042. https://doi.org/10.1002/elan.201400141

Medetalibeyoğlu, A., Ezirmik, E., Şenkal, N., Bayrakdar, S., Aktar, İ., Akas, R., ... & Tükek, T. (2022). Patient characteristics and risk factors for mortality in 504 hospitalized patients due to COVID-19. *Journal of Istanbul Faculty of Medicine*, *85*(1), 1-8.

Mubasher, M., Hassan, M., Ullah, S., & Ahmad, Z. (2021). Nanohybrids of multi-walled carbon nanotubes and cobalt ferrite nanoparticles: High performance anode material for lithium-ion batteries. *Carbon, 171*, 179-187. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.08.080

Ozkan, S. A., Kauffmann, J. M., & Zuman, P. (2015). Electroanalytical techniques most frequently used in drug analysis. *Electroanalysis in Biomedical and Pharmaceutical Sciences: Voltammetry, Amperometry, Biosensors, Applications* (pp. 45-81). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-47138-8_3

Qu, J., Dong, Y., Wang, Y., & Xing, H. (2015). A novel sensor based on Fe3O4 nanoparticles–multiwalled carbon nanotubes composite film for determination of nitrite. *Sensing and Bio-Sensing Research*, *3*, 74-78. https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2014.10.009

Patil, R. P., Delekar, S. D., Mane, D. R., & Hankare, P. P. (2013). Synthesis, structural and magnetic properties of different metal ion substituted nanocrystalline zinc ferrite. *Results in Physics*, *3*, 129-133. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2013.08.002

Pournaghi-Azar, M. H., & Saadatirad, A. (2008). Simultaneous voltammetric and amperometric determination of morphine and codeine using a chemically modified-palladized aluminum electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *624*(1-2), 293-298. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.09.016

Rajalakshmi, K., & John, S. A. (2015). Highly sensitive determination of nitrite using FMWCNTs-conducting polymer composite modified electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *215*, 119-124. https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.050

Reçber, T., Timur, S. S., Kablan, S. E., Yalçın, F., Karabulut, T. C., Gürsoy, R. N., ... & Nemutlu, E. (2022). A stability indicating RP-HPLC method for determination of the COVID-19 drug molnupiravir applied using nanoformulations in permeability studies. *Journal of*

*Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, *214*, 114693. https://doi.org/10.1016/j.jpba.2022.114693

Salarizadeh, N., Sadri, M., Hosseini, H., & Sajedi, R. (2017). Synthesis and physicochemical characterization of Ni x Zn x-Fe 2 O 4/MWCNT nanostructures as enzyme mimetics with peroxidase-like catalytic activity. *Carbon Letters*, *24*, 103-110. https://doi.org/10.5714/CL.2017.24.103

Saraya, R. E., Deeb, S. E., Salman, B. I., & Ibrahim, A. E. (2022). Highly sensitive high-performance thin-layer chromatography method for the simultaneous determination of molnupiravir, favipiravir, and ritonavir in pure forms and pharmaceutical formulations. *Journal of Separation Science*, *45*(14), 2582-2590. https://doi.org/10.1002/jssc.202200178

Sharaf, Y. A., El Deeb, S., Ibrahim, A. E., Al-Harrasi, A., & Sayed, R. A. (2022). Two green micellar HPLC and mathematically assisted UV spectroscopic methods for the simultaneous determination of molnupiravir and favipiravir as a novel combined COVID-19 antiviral regimen. *Molecules*, *27*(7), 2330. https://doi.org/10.3390/molecules27072330

Sharma, T., Baig, M. H., Khan, M. I., Alotaibi, S. S., Alorabi, M., & Dong, J. J. (2022). Computational screening of camostat and related compounds against human TMPRSS2: A potential treatment of COVID-19. *Saudi Pharmaceutical Journal*, *30*(3), 217-224. https://doi.org/10.1016/j.jsps.2022.01.005

Sherigara, B. S., Kutner, W., & D'Souza, F. (2003). Electrocatalytic properties and sensor applications of fullerenes and carbon nanotubes. *Electroanalysis, 15*(9), 753–772. https://doi.org/10.1002/elan.200390094

Sohouli, E., Ghalkhani, M., Rostami, M., Rahimi-Nasrabadi, M., & Ahmadi, F. (2020). A noble electrochemical sensor based on TiO2@ CuO-N-rGO and poly (L-cysteine) nanocomposite applicable for trace analysis of flunitrazepam. *Materials Science and Engineering: C*, *117*, 111300. https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111300

Sohouli, E., Ghalkhani, M., Shahdost-fard, F., Khosrowshahi, E. M., Rahimi-Nasrabadi, M., & Ahmadi, F. (2021). Sensitive sensor based on TiO2NPs nano-composite for the rapid analysis of Zolpidem, a psychoactive drug with cancer-causing potential. *Materials Today Communications*, *26*, 101945. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101945

Tajik, S., Beitollahi, H., Shahsavari, S., & Nejad, F. G. (2022). Simultaneous and selective electrochemical sensing of methotrexate and folic acid in biological fluids and pharmaceutical samples using Fe3O4/ppy/Pd nanocomposite modified screen printed graphite electrode. *Chemosphere*, *291*, 132736. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132736

Tonelli, D., Scavette, E., & Gualandi, I. (2019). Electrochemical deposition of nanomaterials for electrochemical sensing. *Sensorsa, 19*(5), 1189. https://doi.org/10.3390/s19051186

Vural, K., Karakaya, S., Dilgin, D. G., Gökçel, H. İ., & Dilgin, Y. (2023). Voltammetric determination of Molnupiravir used in treatment of the COVID-19 at magnetite nanoparticle modified carbon paste electrode. *Microchemical Journal*, *184*, 108195. https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.108195

Wang, J. (1991). Modified electrodes for electrochemical sensors. *Electroanalysis*, *3*(4-5), 255-259. https://doi.org/10.1002/elan.1140030404

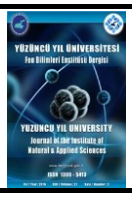
Wu, Y., Yang, X., Liu, S., Xing, Y., Peng, J., Peng, Y., Ni, G., & Jin, X. (2020). One-step synthesis of Ni (OH) 2/MWCNT nanocomposites for constructing a nonenzymatic hydroquinone/O 2 fuel cell. *RSC Advances*, *10*(65), 39447-39454. https://doi.org/10.1039/D0RA00622J

Zamorano-Cuervo, N., & Grandvaux, N. (2020). ACE2: Evidence of role as entry receptor for SARS-CoV-2 and implications in comorbidities. *eLife, 9,* e61390. https://doi.org/10.7554/eLife.61390

Zhang, Z., Li, W., Zou, R., Kang, W., Chui, Y. S., Yuen, M. F., Lee, C. S., & Zhang, W. (2015). Layer stacked cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) mesoporous platelets for high performance lithium ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A, 3,* 6990–6997. https://doi.org/10.1039/C5TA00073D

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi

# Van ili için Şebekeden Bağımsız Rüzgâr, Güneş ve Hibrit (Rüzgâr/Güneş) Enerji Sistemlerinin Tasarımı ve Karşılaştırmalı Analizi †

**Yunus DURSUN[1], Mehmet YILMAZ[*2]**

[1]MEB, Kemalpaşa Mopak Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, 35730, Kemalpaşa, İzmir, Türkiye
[2]İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 44280, Malatya, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: m.yilmaz@inonu.edu.tr

**Öz:** Hibrit enerji sistemleri, maliyetleri azaltmak ve bağımsız alternatiflere kıyasla kapasiteyi, değeri, verimliliği veya çevresel performansı iyileştirmek için çeşitli enerji üretimi, depolama ve/veya dönüştürme teknolojilerini fiziksel veya kavramsal olarak birleştiren sistemlerdir. Bu makale Van ilinin yüksek güneş enerjisi potansiyelini kullanarak rüzgâr, güneş ve hibrit (güneş/rüzgâr) enerji sistemi ile elektrik üretim olanaklarını araştırmayı amaçlamaktadır. Akdamar Adası'nda dubleks bir evin elektrik ihtiyacını karşılamaya yönelik çalışmada, rüzgâr enerjisi sistemi, güneş enerjisi sistemi ve hibrit enerji sistemi (güneş/rüzgâr) şebekeden bağımsız olarak simülasyonla modellenmiştir. Simülasyonlar HOMER (Hybrid Optimization Model for Electric Renewable) yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tasarımı gerçekleştirilen sistemlerin ekonomik ve ekolojik analizleri yapılarak toplam net bugünkü maliyet (NPC), birim enerji maliyeti (COE), fazla elektrik miktarı, geri ödeme süresi bakımından uygun sonuçları veren sistemler araştırılmıştır. Rüzgâr enerji sistemlerinin COE değerleri 0.1681-0.4457 arasında, güneş enerji sistemlerinin COE değerleri 0.1356-0.3987 arasında, hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemlerinin COE değerleri 0.0804-0.2108 arasında değişmiştir. Rüzgâr türbininin gücü 11 kW, PV panellerinin gücü 8 kW, batarya sayısı 3 adet, dönüştürücü gücü 2.94 kW olan hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemi en düşük birim enerji maliyetine (0.0804 $/kWh) sahip olduğundan en uygun sistem olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Güneş enerjisi, Hibrit sistem, HOMER, Rüzgâr enerjisi, Şebekeden bağımsız, Van

# Design and Comparative Analysis of Off-Grid Wind, Solar and Hybrid (Wind-Solar) Energy Systems for Van Province

**Abstract:** Hybrid energy systems are systems that physically or conceptually combine various energy generation, storage and/or conversion technologies to reduce costs and improve capacity, value, efficiency or environmental performance compared to standalone alternatives. This article aims to investigate the possibilities of electricity generation with wind, solar, and hybrid (solar-wind) energy system by using the high solar energy potential of Van Province. In the study to meet the electricity needs of a duplex house in Akdamar Island, wind energy system, solar energy system and hybrid energy system (solar-wind) were modeled independently from the grid. Simulations were performed using HOMER (Hybrid Optimization Model for Electric Renewable) software. The designed systems were analyzed economically and ecologically and the systems that give suitable results in terms of the net present cost (NPC), the levelized cost of energy (COE), the residual electricity amount and the payback period were investigated. The COE values of wind energy systems varied between 0.1681-0.4457, the COE values of solar energy systems varied between 0.1356-0.3987, and the COE values of hybrid (wind-solar) energy systems varied between 0.0804-0.2108. The hybrid (wind-solar) energy system with a wind turbine power of 11 kW, PV panel power of 8 kW, battery number of 3, and converter power of 2.94 kW was determined as the most suitable system because it has the lowest unit energy cost (0.0804 $/kWh).

**Keywords:** HOMER, Hybrid system, Off-grid, Solar energy, Van, Wind energy

† Bu çalışma, Yunus DURSUN'un "Hibrit (Güneş + Rüzgâr) Enerji Sisteminden Elektrik Üretimi - Van Örneği" başlıklı yüksek lisans tezinden üretilmiştir.

Gönderilme Tarihi: 20.02.2025
Kabul Tarihi: 30.04.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Dursun, Y., & Yılmaz, M. (2025). Van ili için şebekeden bağımsız rüzgâr, güneş ve hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemlerinin tasarımı ve karşılaştırmalı analizi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 771-797. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1643656

## 1. Giriş

Hibrit enerji sistemleri, maliyetleri azaltmak ve bağımsız alternatiflere kıyasla kapasiteyi, değeri, verimliliği veya çevresel performansı iyileştirmek için çeşitli enerji üretimi, depolama ve/veya dönüştürme teknolojilerini fiziksel veya kavramsal olarak birleştiren sistemlerdir. Entegre hibrit enerji sistemlerinin geliştirilmiş esnekliği, şebekeye daha fazla yenilenebilir enerjinin entegre edilmesini hızlandırabilir ve sıfır karbonlu enerji şebekeleri hedefine yaklaşmaya yardımcı olabilir (Nazari-Heris ve ark., 2023).

Rüzgâr/güneş hibrit sistemi, iki tip güç üretim ekipmanı, yani rüzgâr türbini ve güneş paneli dizisi tarafından elektriğin eş zamanlı üretilmesini ifade eden, elektrik üretme ve tedarik etmeye yönelik bir uygulama sistemidir. Sistem rüzgâr türbinleri, güneş panelleri, akıllı MPPT kontrolörleri (entegre veya bölünmüş), pil paketleri (lityum veya jel piller), çok işlevli eviriciler, kablolar, güneş paneli montajları, yardımcı aksesuarlar vb. içerir. Bu sistemler tarafından üretilen fazla enerji elektrik şebekesine verilebilir ve kârla satılabilir.

Hibrit enerji sistemlerinin kullanımının fizibilite çalışması son yıllarda dünya çapında önemli bir araştırma konusu olmuştur. Bu çalışmalarda hibrit enerji sistemlerinin kapsamlı araştırması yapılmış, belirli saha koşullarına göre uyarlanmış rüzgâr enerji sistemleri, güneş enerji sistemleri ve diğer tamamlayıcı sistemlerin çeşitli kombinasyonları analiz edilmiştir. Kolhe ve ark. (2013) Sri Lanka'da kırsal bir bölge için HOMER pro yazılımını kullanarak farklı hibrit yenilenebilir enerji sistemlerinin teknik ve ekonomik analizini yapmışlardır. 20 kW güneş paneli (PV), 40 kW rüzgar türbini (RT), 20 kW dizel jeneratör seti (DJ) ve 40 akü bankasına sahip PV/RT/DJ/akü konfigürasyonunun en ekonomik konfigürasyon olduğu ve bu sistemin birim enerji maliyetinin 0.36 $/kWh olduğu belirlenmiştir. Enerji fiyatının Sri Lanka'daki şebeke fiyatından daha pahalı olmasına rağmen çalışma alanında kamu şebekesinin olmaması nedeniyle hibrit sistemin kırsal yaşam tarzını iyileştireceği ve sera gazı emisyonlarını azaltacağı vurgulanmıştır. Tawfik ve ark. (2018) PV, RT, DJ ve bataryalardan oluşan şebekeden bağımsız hibrit sistemleri modellemek için genetik algoritmaya (GA) dayalı iHOGA yazılımını kullandılar. Mısır'ın Noubarya kentindeki bir çiftliğe kurulan bir tuzdan arındırma ünitesi için gereken enerjiyi karşılamak üzere çeşitli olası konfigürasyonların performansını araştırdılar. Optimizasyon sonunda birim enerji maliyeti (COE) 0.17 $/kWh ve karşılanmayan yük (enerji açığı) toplam ihtiyaç duyulan enerjinin %1.3'ü, yenilenebilir enerji payı yaklaşık %75 olarak belirlenmiştir. Jenkins ve ark. (2019) tarafından HOMER (Hybrid Optimization Model for Electric Renewable) yazılımı kullanılarak Libya Al-Marj Üniversitesi'ndeki (MARJU) bir bina için hibrit (RT-PV) güç sistemi tasarlandı. Simülasyon yapılarak on adet 100 kW'lık rüzgâr türbini ve 150 kW'lık güneş PV kurulumu değerlendirildi. Geri ödeme süresi 2.6 yıl olan bu tasarım, en uygulanabilir ekonomik tasarım olarak belirlendi. Abdin & Mérida (2019) tarafından yenilenebilir enerji sistemlerine dayalı olarak beş farklı küresel lokasyon için (Squamish, Kanada; Los Angeles ve Golden, ABD; ve Brisbane ve Adelaide, Avustralya) minimum enerji maliyetini belirlemek amacıyla HOMER Pro yazılımı kullanılarak bir çalışma yapılmıştır. PV, RT ve bunların kombinasyonlarına dayalı olarak, pil bankaları ve hidrojen teknolojileri de dâhil olmak üzere dokuz farklı yenilenebilir enerji sistemi incelenmiştir. PV, RT, bir pil bankası, bir elektrolizör ve bir hidrojen tankından oluşan sistemin COE'sinin Golden, Colorado, ABD'de 0.50 $/kWh olduğu belirlenmiştir. Hidrojenin uzun vadeli enerji tasarrufu için akülerden daha ekonomik olduğu, ancak akü bankası aynı yerde kullanılmazsa, hidrojen teknolojisinin yüksek maliyeti nedeniyle minimum COE'nin 0.78 $/kWh'ye yükseldiği bulunmuştur. Nassar ve ark. (2021) hibrit PV-RT yenilenebilir enerji sisteminin dinamik analizini ve boyutlandırma optimizasyon çalışmasını gerçekleştirdiler. Entegre sistemin yıllık yük enerjisi talebinin yaklaşık %15'ini karşılayarak önemli ölçüde katkıda bulunabileceğini buldular. Araştırma, PV ve RT gibi hibrit yenilenebilir enerji sistemlerinin, özellikle uygun topografik koşullar ve yenilenebilir enerji üretimi için yüksek potansiyel ile karakterize edilen kentsel alanlarda sürdürülebilir enerji arzını sağlamak için rekabetçi ve güvenilir bir alternatif olduğunu vurgulamaktadır. Zhang ve ark. (2022) tarafından İran'ın Ardabil kentindeki bir sanayi bölgesinde orta büyüklükteki bir atölyenin ihtiyaç duyduğu elektrik gücünü karşılamak için rüzgâr türbini ve fotovoltaik sistemli hibrit yenilenebilir enerji kaynağının optimum konfigürasyonu HOMER yazılımı kullanılarak araştırılmıştır. En iyi PV dizisi, rüzgâr türbini, jeneratör, dönüştürücü ve batarya konfigürasyonu belirlenmiş ve bu konfigürasyonun birim enerji maliyetinin 0.462 $/kWh olduğu bulunmuştur. Muller ve ark. (2023) rüzgâr ve güneş enerjisi konfigürasyonlarını ve bunların çıktılarını HOMER yazılımı ile analiz ederek fizibilite ve maliyet değerlendirmesi yapmıştır. Manipal,

Hindistan'daki bir akademik kampüs için 3007 PV dizisi, iki adet 1.5 MW rüzgâr türbini ve 1927 kW dönüştürücüden oluşan bir sistemin en uygun olduğu tespit edilmiştir. Hibrit yenilenebilir enerji sisteminin bir akademik kampüste kurulmasının uygulanabilir olduğu, maliyetinin mevcut sistemden %40.8 daha düşük olduğu, sistemin geri ödeme süresinin 10.11 yıl olduğu belirlenmiştir. Patil ve ark. (2023) tarafından HOMER yazılımı kullanılarak yapılan hibrit yenilenebilir enerji sistemlerinin performans analizi, farklı yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji karışımına entegrasyonunun pratikliği ve potansiyeli hakkında faydalı bilgiler sunmaktadır. Nazari-Heris ve ark. (2023) ekonomik, çevresel ve teknik bakış açılarına odaklanarak binalardaki hibrit enerji sistemlerinin tasarımı ve uygulamalarına ilişkin güncellenmiş bir literatür taraması yapmıştır. Çalışmada, binalar için hibrit enerji sistemlerine yönelik mevcut ve gelecekteki eğilimler ve elektrik enerjisi ağlarındaki işlevler gelecek için potansiyel araştırma çalışma konuları olarak analiz edilmiştir. Ariaei ve ark. (2024) önemli güneş ve rüzgâr enerjisi potansiyeline sahip olan İran'ın Zahedan kasabası için tek kaynaklı ve hibrit yenilenebilir enerji sistemlerinin performansını araştırmıştır. TRNSYS yazılımı kullanılarak, iki tek kaynaklı (PV ve RT) ve PV'ler, RT'ler, alkali yakıt hücreleri ve dizel jeneratörlerinin kombinasyonlarını içeren altı hibrit sistemden oluşan sekiz konfigürasyon simüle ve analiz edilmiştir. Analiz, özellikle PV ve RT'yi birleştiren hibrit sistemlerin, tek kaynaklı sistemlerden daha iyi performans gösterdiğini ortaya koymuştur. Ahmed ve ark. (2024), Bangladeş'teki ücra bir ada için güvenilir ve uygun maliyetli elektrik, tatlı su ve pişirme gazı sağlamak amacıyla NSGA-II kullanarak PV, RT, DJ, batarya ve yakıt hücresi konfigürasyonlarını optimize etmişlerdir. Roy ve ark. (2024), Hindistan'daki Henry Adası için en uygun entegre bir PV/RT/Biyogaz Jeneratörü/Batarya/Dönüştürücü konfigürasyonunu araştırdılar. En uygun konfigürasyon için COE değeri 0.4224 $/kWh olarak belirlendi.

Ülkemizde de şebekeden bağımsız ve şebekeye bağımlı hibrit enerji sistemleri önemli bir araştırma konusu olmuştur ve konuya ilgi gittikçe artmaktadır. Bu çalışmalarda hibrit enerji sistemlerinin kapsamlı araştırması yapılmış, farklı iller için belirli saha koşullarına göre uyarlanmış rüzgâr enerji sistemleri, güneş enerji sistemleri ve diğer tamamlayıcı sistemlerin çeşitli kombinasyonları analiz edilmiştir. Köse (2010) Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Merkez Kampus alanı için şebekeden bağımsız ve şebekeye bağlı hibrit enerji (güneş/rüzgâr) sistemleri ile elektrik üretim imkânlarını araştırmıştır. Baran (2012) Malatya için güneş/rüzgâr hibrit sistemi tasarlamak amacıyla bir optimizasyon yapmıştır. Optimizasyon için Malatya Meteoroloji Bölge Müdürlüğü'nden alınan saatlik güneş ve rüzgâr verileri kullanılmıştır. Dursun ve ark. (2013) Edirne'de güneş/rüzgâr hibrit sistemlerinden elektrik elde etme olasılığını araştırdı. Bağımsız bir dizel sisteminin işletilmesinin yüksek maliyetini düşürmeye ve önemli miktarda yakıt tasarrufu elde etmeye çalıştı. Sharifishourabi ve ark. (2016) tarafından İstanbul'da bulunan tipik bir konut için 22 kWh/gün elektrik yükü ve 11.26 kWh/gün ısı yükünü karşılayabilen güneş panelleri, bir rüzgâr türbini, dizel jeneratör, batarya, dönüştürücü ve kazan içeren bir hibrit enerji sistemi önerilmiştir. Hibrit enerji sisteminin enerji üretimi enerji ve ekonomik yönlerden analiz edilmiştir. Korkmaz (2016) yaptığı yüksek lisans tezinde İnönü Üniversitesinin enerji gereksinimini yenilenebilir enerji (güneş, rüzgar, hibrit güneş/rüzgar) sistemleri ile karşılamak amacıyla HOMER yazılımını kullanarak simülasyon çalışmaları yapmıştır. Simülasyonlarda sistem kapasitesi olarak İnönü Üniversitesi yerleşkesinin elektrik yükünün %10'una karşılık gelen 2,966 kWh/gün değeri kullanılmıştır. Arıkan & Çam (2017) Batı Karadeniz bölgesinde yer alan Bartın ilinin küçük bir ilçesi olan Amasra için rüzgâr, güneş ve hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemlerinin potansiyel, enerji üretimi ve ekonomik analizlerini web tabanında bir yazılım hazırlayarak yapmıştır. Jafarzadeh (2017) yaptığı yüksek lisans tezinde İTÜ Ayazağa kampüsünde kurulabilecek bir rüzgâr/güneş hibrit enerji santralinin optimizasyonunu yapmış ve yıl içinde bu santraldan elde edilebilecek elektrik enerjisini hesaplamıştır. Aktar (2017) hibrit (güneş/rüzgâr) enerji sisteminin evsel ihtiyacı karşılaması konusunda bir yüksek lisans tez çalışması yapmıştır. Bozok (2017) Düzce ilinde tipik bir konutun elektriksel enerji ihtiyacını karşılayabilecek şebekeden bağımsız rüzgâr, güneş ve hibrit (güneş/rüzgâr) enerji sistemlerini modellemiştir. Modelde rüzgâr hızı ve ışınım seviyesi gibi meteorolojik veriler kullanılarak incelenen sistemlerin ekonomik performansı belirlenmiştir. Mamur ve ark. (2019) tarafından Kozlu Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi'nin elektrik gereksiniminin hibrit güneş/rüzgâr sistemleri ile karşılanması amacıyla bir fizibilite çalışması yapılmıştır. Akan (2021) Tekirdağ ili Süleyman Paşa ilçesindeki güneş ve rüzgâr enerjisi potansiyeline dayalı olarak tasarlanan şebekeden bağımsız bir hibrit sistemin teknik ve ekonomik analizini HOMER Pro yazılımı kullanarak yapmıştır. Kırbaş & Kocakulak (2021) tarafından hibrit (güneş/rüzgâr) sistemlerin Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu kampüsüne kurulması tasarlanmıştır. Tasarım

için Homer Pro simülasyon programı kullanılmıştır. Kampüsün aylık enerji tüketim değerleri kullanılarak farklı güçler için (60 kW, 80 kW, 100 kW) sadece güneş, sadece rüzgâr ve farklı kombinasyonlarda hibrit santrallerin kurulması durumunda enerji verimliliği incelenmiştir. Aydın & Karabey (2023) tarafından Dünya'da ve Türkiye'de bulunan hibrit enerji sistemleri incelenmiştir. Enerji verimliliğinde hibrit güneş/rüzgâr enerji sistemlerinde %11-%18, hibrit güneş-hidrolik enerji sistemlerinde %14-%58 iyileşme oluştuğu belirlenmiştir. Hibrit sistemlerde enerji verimliliğindeki iyileşmeler sonucunda ülkemizdeki enerji santralleri için farklı hibrit modellerin tasarlanabileceği belirtilmiştir. Erdal ve ark. (2024) İzmir'deki Havza Atık Su Arıtma Tesisi için RT/PV/DJ/batarya içeren hibrit mikro şebeke tasarlamışlardır. Toplam enerji talebi, tasarlanan mikro şebeke tarafından karşılanmış, fazla güç üretilmiştir. Bu gücün şebekeye satılabileceği, tarımsal sulamada kullanılabileceği vurgulanmıştır.

Bazılarına yukarıda değinilen çalışmalar olmak üzere ülkemizde hibrit güneş/rüzgâr enerji sitemlerine ilişkin çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Ancak Van ilinde yenilenebilir enerjinin kullanılmasına ilişkin araştırmalar sınırlı sayıdadır. Yayla ve ark. (2010a) Yüzüncü Yıl Üniversitesi kampüs alanındaki rüzgâr enerjisi potansiyelinin belirlenmesi amacıyla kampüs alanına bir adet rüzgâr ölçüm direği kurmuşlardır. Direk üzerine 30 m yüksekliğe bir anemometre ve rüzgâr yön sensörü takarak bir yıl boyunca (Nisan 2004-Mart 2005) rüzgâr hız ve yön değerlerini ölçerek bölgenin rüzgâr potansiyelini belirlemişlerdir. Çalışma sonucunda Yüzüncü Yıl Üniversitesi kampüs alanındaki rüzgâr hızı ve ilgili parametrelerin ortalamasının Türkiye ortalamasının üzerinde olduğu belirlenmiştir. Rüstemli & Dinçer (2011) Van ilinin yüksek güneş enerjisi potansiyelini dikkate alarak ildeki güneş enerjisi uygulamalarını değerlendirmiş ve güneş enerjisinin kullanımının yaygınlaştırılması için çeşitli öneriler sunmuştur. Yumak ve ark. (2012) Van Gölü'nün kuzeydoğu kıyısının Mamedik rüzgâr koridorunda bulunan rüzgâr potansiyelini bir rüzgâr ölçüm direği kurup rüzgâr hızı sensörlerini yerden 10 m ve 30 m yüksekliğe (AGL) ve 30 m yüksekliğe bir rüzgâr gülü yerleştirerek ölçmüşlerdir. Rüzgâr ve meteorolojik parametreler Mart 2004-Temmuz 2007 arasında 28 aylık bir süre boyunca ölçülmüştür. Ölçülen veriler WAsP yazılımı ile analiz edilerek söz konusu saha için rüzgâr gücü potansiyeli belirlenmiştir. Van Gölü kıyısının rüzgâr enerjisi potansiyelini belirlemek için ölçülen rüzgâr hızlarının Türkiye genelinde tahmin edilen rüzgâr hızlarının ortalamasından daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Yeler ve ark. (2016) Van ilinde bulunan seraların ısıtılmasında kullanılabilecek doğal enerji kaynakları arasında olan güneş enerjisi, jeotermal enerji ve biyokütle (biyogaz) enerji kaynaklarının bölgedeki potansiyeli, sera ısıtma sistemlerinde kullanılma olanakları ile ilgili bilgiler vermiş ve karşılaşılabilecek olası sorunları incelemiştir. Yaman ve ark. (2019) tarafından Van ilinin güneş ve hidroelektrik enerji potansiyelleri araştırılmış ve bu enerji potansiyellerinin ilin ekonomisine katkıları incelenmiştir. Van ilinin, güneş enerjisi bakımından Türkiye geneline göre oldukça avantajlı bir konumda olduğu, toplam güneş ışınım değerlerine göre üçüncü il, güneşlenme sürelerine göre ise ikinci il durumunda olduğu belirtilmiştir. Yayla & Harmancı (2019) Van ilinin belirli ilçeleri için hesaplanan rüzgâr potansiyellerini karşılaştırmıştır. Yalılı (2021) tarafından lisanslı ve şebekeye bağlı 1 MW gücündeki fotovoltaik GES yatırımının ekonomik analizi yapılarak yatırımın karlılığı araştırılmıştır. Van ili Edremit ilçesinin GES kurulumuna uygun olup olmadığı incelenerek arazi seçimi yapılmıştır. Van ilinde gerçekleştirilecek 1 MW GES yatırımının öz sermaye ile yapılması durumunda uygun olabileceği, ilk yatırım maliyetlerinin tümüyle kredi ile karşılanması durumunda ise yatırımın uygun olmayacağı belirlenmiştir. Matpay (2024) tarafından yapılan çalışmada GES panellerinin yer seçiminde birçok faktörün etkili olduğu ve bu faktörlerin coğrafi bilgi sistemleri yazılımlarına entegre edilerek santralin kurulabileceği yerlerin belirlenebileceği vurgulanmıştır. Van ili için coğrafi bilgi sistemlerinden faydalanılarak çok kriterli karar alma analizi (ÇKKA) yöntemlerinden analitik hiyerarşi süreci (AHY) kullanılarak altı sınıftan oluşan uygunluk haritaları üretilmiş ve on faktör (güneş ışınımı, yükselti, göl, eğim, bakı, yol, akarsu, enerji hatları, fay hatları, yerleşim yerleri) kullanılarak GES uygunluk haritası hazırlanmıştır.

Van ilinde hibrit (güneş/rüzgâr) enerji sistemlerinden elektrik üretimi konusunda daha önce herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmanın temel amacı, Van ilinin yüksek güneş enerjisi potansiyelini kullanarak rüzgâr, güneş ve hibrit (güneş/rüzgâr) enerji sistemi ile elektrik üretim olanaklarını araştırmaktır. Van ili için şebekeden bağımsız rüzgar, güneş ve hibrit (rüzgar/güneş) enerji sistemlerinin tasarımı gerçekleştirilerek ekonomik ve ekolojik analizler yapılmıştır. HOMER yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen simülasyonlarda toplam net bugünkü maliyet (NPC), birim enerji maliyeti

(COE), fazla elektrik miktarı, geri ödeme süresi bakımından uygun sonuçları veren sistemler araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Van ili ve Akdamar Adası

Doğu Anadolu Bölgesi'nin illerinden biri olan Van, 42 derece 40 dakika ve 44 derece 30 dakika Doğu boylamları ile 37 derece 43 dakika ve 39 derece 26 dakika Kuzey enlemleri arasında yer almaktadır. Van ilinin 2024 yılında nüfusu 1,118,087 olarak tespit edilmiştir (TÜİK, 2025). Van, 19,069 km² yüzölçümü ile Türkiye'nin %2.5'unu kaplar ve bu özelliğiyle Türkiye'nin 6. en geniş ilidir (Şekil 1a). Doğu Anadolu Bölgesi'nin volkanik dağlarla çevrili çöküntü bölgesinde yer alan Van Gölü'nün doğu kıyısına 5 km mesafede, az eğimli bir arazide kuruludur. Rakımı yaklaşık 1,725 metredir. Türkiye'nin en büyük gölü olan Van Gölü, yüksek dağların ortasında bir çöküntü alanında bulunur ve çevredeki yüksek dağlar Van ilinin sınırlarını çizer. Van, kuzeyde Ağrı ilinin Doğubayazıt, Diyadin ve Hamur ilçeleri; batıda Van Gölü ile Ağrı ilinin Patnos ilçesi, Bitlis'in Adilcevaz, Tatvan ve Hizan ilçeleri; güneyde Siirt'in Pervari, Hakkâri ilinin Beytüşşebap ve Yüksekova ilçeleri ile komşudur. Doğuda ise İran yer almaktadır (KTB, 2025).

Van ili 1,118,087 kişilik nüfusu ile Doğu Anadolu Bölgesinin en büyük ili, yüzölçümü bakımından en büyük ikinci ilidir. Kalkınma Bakanlığı tarafından hazırlanan Bölgesel Gelişme Ulusal Stratejisi'nde "Bölgesel Çekim Merkezi" olarak tanımlanan Van ili çevresindeki merkezleri ekonomik olarak etkileme potansiyeline sahiptir. Ayrıca, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı tarafından yürütülen Cazibe Merkezlerini Destekleme Programı kapsamında 14 Cazibe Merkezi ilden birisi olarak belirlenmiştir (DAKA, 2023).



(a) Van ili



(b) Akdamar Adası

Şekil 1. Van ili ve Akdamar Adası.

Akdamar Adası, Van Gölü'nün içinde yer alan dört ana adadan ikinci en büyük adadır (Şekil 1b). Van'ın Gevaş ilçesi sınırları içerisinde yer alan ada, 10. yüzyıldan kalma Ermeni Kutsal Haç Katedrali'ne ev sahipliği yapmaktadır ve 1116'dan 1895'e kadar Ahtamar Ermeni Apostolik Katolikosluğu'nun merkezi olmuştur. Yüzölçümü yaklaşık 163,753 metrekare olan ada, kıyı şeridinden yaklaşık 3 km uzaklıktadır. En yüksek noktası deniz seviyesinden 1912 metre yüksekte bulunan adanın batı uçlarında yüksekliği 80 metreye ulaşan dik kayalıklar vardır (Anonim, 2025).

### 2.2. Van ili güneş ve rüzgâr enerjisi potansiyeli

Şekil 2'de Van iline ait güneş enerjisi potansiyeli atlası gösterilmiştir. Van ilinin yıllık ortalama güneşlenme süresi 3 068 saat ve toplam güneş ışınımı değeri 1 635 kWh/m²'dir. Bu değerler Türkiye ortalamasının çok üstündedir, bu da güneş enerjisi üretimi için uygun koşullar sunar. Bu bağlamda toplam güneş ışınım değerleri ve güneşlenme süresi açısından Van ili en verimli illerden biridir ve eski ismi Tuşba (Güneş Şehri) olan Van'da GES kurulumu için yeterli alan mevcuttur. Van-Gevaş arası, Akdamar Adası ve farklı lokasyonlarda GES bulunmaktadır (Rüstemli & Dinçer, 2011; Yaman ve ark., 2019; DAKA, 2019; Matpay, 2024). Öte yandan 6094 Sayılı Kanun ile izin verilen 600 MW'lık Lisanslı GES (Güneş Enerjisi Santrali) kotası 28 ile tahsis edilmiş ve iller arasında verilen en yüksek (77 MW)

ikinci kota Van İline verilmiştir. Van'da 4000 ha alana sahip Van Güneş Enerjisi İhtisas Endüstri Bölgesi Projesi'nin başlanması için çalışmalar devam etmektedir (DAKA, 2023).

Şekil 3'de Van ili için yıllık ortalama rüzgâr hızı dağılımı gösterilmiştir. Yayla ve ark. (2010b) tarafından yapılan çalışmada Yüzüncü Yıl Üniversitesi kampüs alanındaki rüzgâr hızı ve ilgili parametrelerin ortalamasının Türkiye ortalamasının üzerinde olduğu belirlenmiştir. Van ili için rüzgâr enerji santrali teorik potansiyelinin 152 MW olduğu belirlenmiştir. Hâlihazırda Gevaş ilçesinde 50 MW kapasitede işletmede olan "Bağlama RES" rüzgâr enerji santrali bulunmaktadır. Çatak ilçesinde 30 MW kapasitede "R3 Van 2 RES" santrali ön lisans almıştır (REPA, 2025). Doğu Anadolu Bölgesi'nin rüzgâr enerjisi potansiyeli düşük olarak görülse de Van ili diğer Doğu illerine nazaran RES Santrali yatırımları ve rüzgâr enerjisi potansiyeli bakımından ilk sıralardadır.

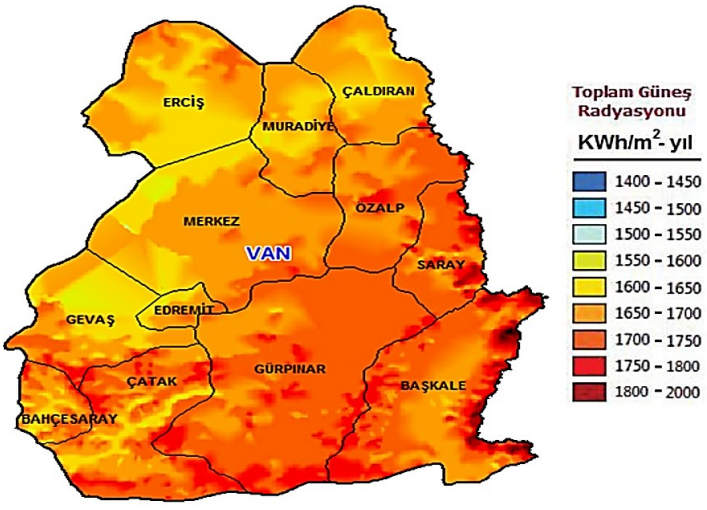
Van ili, teknik, coğrafi ve iklimsel faktörlerin etkisiyle, elektrik enerjisi üretim verimliliği açısından Türkiye'de üst sıralarda yer almaktadır (Aydıncıoğlu, 2019; Yaman ve ark., 2019; DAKA, 2019; DAKA, 2023). Buna örnek olarak son yıllarda Van Gevaş ilçesinde yapılan rüzgâr türbinleri ve güneş enerjisi panelleri yatırımları örnek olarak gösterilebilir. Tüm bu veriler, Van'ın hem güneş hem de rüzgâr enerjisinden faydalanarak hibrit enerji sistemleri için uygun bir bölge olduğunu ortaya koymaktadır.

### 2.3. Ortalama bir evin elektrik tüketimi

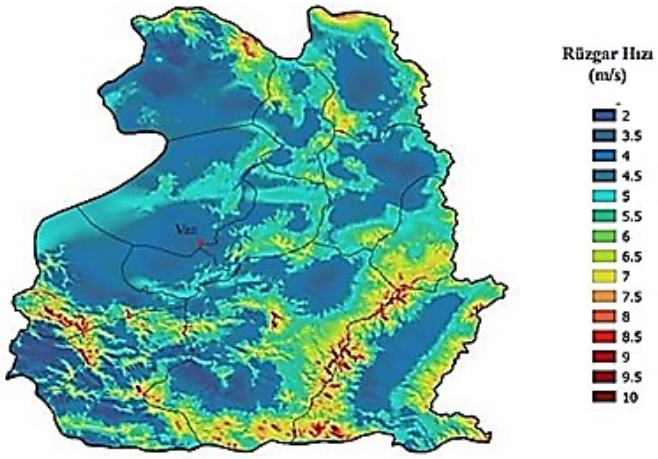
Bir evdeki elektrik tüketimi, evin büyüklüğü, cihazların kullanımı, iklim ve hava koşulları, enerji tasarrufu önlemleri ve benzeri faktörlere bağlıdır. Genel olarak, daha büyük evler, daha fazla enerji tüketir; ancak bir evin günlük elektrik tüketimini belirleyen diğer faktörler arasında, evdeki cihazların sayısı, kullanım sıklığı ve enerji verimliliği de yer alır. Evde kullanılan cihazların her birinin günlük elektrik tüketimi cihazın marka, model, boyut, kullanım sıklığı, enerji verimliliği ve kullanılan enerji kaynağı gibi birçok faktöre bağlıdır. Bununla birlikte, günlük elektrik tüketimleri tahmini olarak Çizelge 1'de olduğu gibi verilebilir. Görüldüğü gibi toplam günlük tüketimi 12.23 kWh ila 32.70 kWh arasında değişmektedir (Anonim, 2024).

Ortalama bir evin enerji ihtiyacı aşağıda verilmiştir:

- Küçük bir dubleks ev (100-150 m²): Günde 10-15 kWh arasında.
- Orta boyutlu bir dubleks ev (150-250 m²): Günde 15-25 kWh arasında.
- Büyük bir dubleks ev (250 m² ve üzeri): Günde 25-40 kWh arasında.




Şekil 2. Van ili güneş enerjisi potansiyeli atlası (GEPA, 2024).




Şekil 3. Van ili için yıllık ortalama rüzgâr hızı dağılımı – 100 Metre (REPA, 2025).

Çizelge 1. Evlerde kullanılan cihazların tahmini günlük elektrik tüketimleri (Anonim, 2024)

| No | Cihaz Adı | Elektrik Tüketimi (kWh) Minimum | Elektrik Tüketimi (kWh) Maksimum |
|---|---|---|---|
| 1 | Buzdolabı | 1.00 | 2.00 |
| 2 | Çamaşır makinesi | 1.00 | 2.00 |
| 3 | Bulaşık makinesi | 1.00 | 2.00 |
| 4 | Televizyon | 0.10 | 0.50 |
| 5 | Ocak | 0.50 | 2.00 |
| 6 | Fırın | 0.50 | 2.00 |
| 7 | Mikrodalga fırın | 0.10 | 0.50 |
| 8 | Kombi | 2.00 | 5.00 |
| 9 | Dizüstü bilgisayar | 0.03 | 0.20 |
| 10 | Masaüstü bilgisayar | 0.10 | 0.50 |
| 11 | Davlumbaz veya aspiratör | 0.10 | 0.20 |
| 12 | Klima | 1.00 | 3.00 |
| 13 | Çamaşır makinesi | 1.00 | 2.00 |
| 14 | Kurutma makinesi | 2.00 | 4.00 |
| 15 | Elektrikli süpürge | 0.20 | 0.50 |
| 16 | Ütü | 0.50 | 1.50 |
| 17 | Saç kurutma makinesi | 0.10 | 0.50 |
| 18 | Tost makinesi | 0.10 | 0.30 |
| 19 | Su ısıtıcı | 0.50 | 2.00 |
| 20 | Blender | 0.10 | 0.50 |
| 21 | Mutfak robotu | 0.10 | 0.50 |
| 22 | Çay makinesi | 0.10 | 0.50 |
| 23 | Kahve makinesi | 0.10 | 0.50 |
| | **Toplam** | **12.23** | **32.70** |

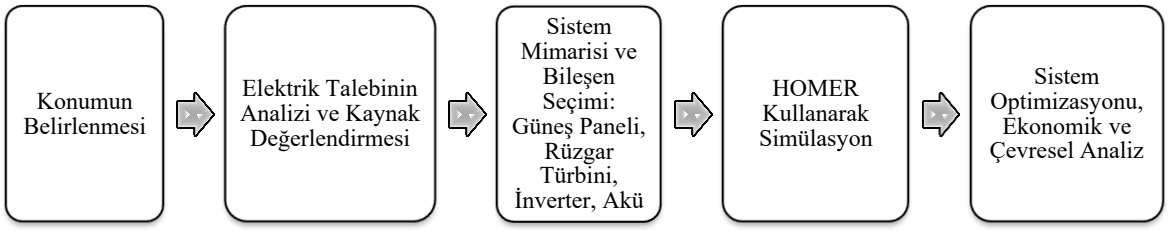
## 2.4. HOMER ile tasarım ve modelleme

Yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak elektrik üretiminin tasarlanması ve simülasyonlarının yapılmasında çeşitli yazılım programları kullanılmaktadır. Bu yazılımların bazısı GES'lerin tasarımında, bazısı RES'lerin tasarımında kullanılırken hem GES hem de RES tasarımını birlikte yapan yazılımlar da bulunmaktadır. Helioscope, HOMER, PVGİS, PVSOL, PVsyst, Polysun, RetScreen, WAsP, WindFarmer, Windographer, WindPro ve WindSim bu yazılımlar arasındadır. Hibrit sistemlerin tasarımı için HOMER yazılımı sıklıkla kullanılmaktadır (Yılmaz ve ark., 2010; Korkmaz, 2016; Türkdoğan ve ark., 2018 ve 2020; Kırbaş & Kocakulak, 2021; Akan, 2021; Patil ve ark., 2023). Bu çalışmada da HOMER yazılımı kullanılarak simülasyonlar gerçekleştirilmiştir.

HOMER, enerji optimize modeli olarak kurgulanmış ve geniş bir uygulama alanında enerji üretimini değerlendirmek için kullanılan bir bilgisayar yazılımıdır. Bu yazılım, Birleşik Devletler Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı tarafından geliştirilmiştir. HOMER, güç sistemlerinin fiziksel özelliklerini modelleyerek, bu sistemlerin çalışma süresindeki maliyet analizlerini gerçekleştirir. Bu

modelleme, sistemin kurulum ve işletme maliyetlerini kapsamaktadır; maliyet analizi ise yatırım maliyeti, toplam net maliyet, birim enerji maliyeti ve işletme giderlerini içerir. HOMER, kullanıcılara teknik ve ekonomik faktörlere göre çeşitli tasarım alternatifleri sunar; veri belirsizliklerini ve değişkenlerini sayısal olarak analiz etmelerine yardımcı olur. Hem şebekeye bağlı hem de bağımsız hibrit ya da tekil enerji sistemlerini modelleyebilen HOMER, dört tür yükü destekler: elektrik yükü, ertelenebilir yük, ısıl yük ve hidrojen yükü. HOMER, simülasyon, optimizasyon ve hassasiyet analizini sırasıyla uygular (HOMER, 2025).

HOMER yazılımıyla yürütülen simülasyon çalışmasını gösteren bir akış diyagramı Şekil 4'de sunulmuştur. Önce konum belirlenmektedir. Elektrik talebi analiz edilip yük belirlendikten sonra kaynak değerlendirmesi yapılmaktadır. Sistem mimarisi ve bileşen seçimi aşamasında güneş paneli, rüzgâr türbini, dönüştürücü, akü vb. bileşenlerin tipi ve kapasitesi belirlenmektedir. HOMER yazılımı kullanarak simülasyon gerçekleştirildikten sonra sistem optimizasyonu, ekonomik ve çevresel analiz yapılmaktadır.




Şekil 4. Simülasyon çalışmasının akış diyagramı (Muller ve ark., 2023).

### 2.4.1. Konumun seçilmesi ve elektrik talebinin belirlenmesi

Rüzgâr, güneş ve hibrit (güneş/rüzgâr) enerji sisteminin kurulacağı konum olarak Van İli Akdamar Adası seçilmiştir. HOMER ile simüle ve analiz edilecek olan bina olarak dubleks bir ev seçilmiştir. "2.3. Ortalama Bir Evin Elektrik Tüketimi" bölümünde verilen bilgiler göz önüne alınarak seçilen dubleks evin elektrik enerjisi tüketiminin 40 kWh/gün olduğu kabul edilmiştir. Bu durumda seçilen dubleks evin yıllık enerji tüketimi yaklaşık 15,000 kWh olacaktır.

### 2.4.2. Rüzgâr kaynağı

Rüzgâr hızı verileri, NASA tarafından 1984-2013 yılları arasındaki 30 yıl boyunca elde edilen aylık ortalama rüzgâr hızı verilerine dayanmaktadır. Van ili Akdamar Adası için NASA Prediction of Worldwide Energy Resource (POWER) veri tabanından elde edilen aylık ortalama rüzgâr hızı verileri Çizelge 2'de verilmiştir. Ortalama rüzgâr hızı 3.14 m/s ile 4.21 m/s arasında değişmektedir. Yıllık ortalama rüzgâr hızı değeri ise 3.50 m/s'dir.

Çizelge 2. Van ili Akdamar Adası için aylık ortalama güneş küresel yatay ışınım ve rüzgâr hızı verileri (HOMER, 2025)

| Ay | Açıklık İndeksi | Günlük Işınım (kWh/m$^2$-gün) | Ortalama Rüzgâr Hızı (m/s) |
|---|---|---|---|
| Ocak | 0.509 | 2.30 | 3.28 |
| Şubat | 0.548 | 3.23 | 3.66 |
| Mart | 0.551 | 4.31 | 3.89 |
| Nisan | 0.532 | 5.18 | 4.21 |
| Mayıs | 0.557 | 6.16 | 3.84 |
| Haziran | 0.634 | 7.34 | 3.60 |
| Temmuz | 0.631 | 7.13 | 3.35 |
| Ağustos | 0.654 | 6.67 | 3.19 |
| Eylül | 0.643 | 5.44 | 3.27 |
| Ekim | 0.578 | 3.73 | 3.41 |
| Kasım | 0.521 | 2.51 | 3.16 |
| Aralık | 0.473 | 1.94 | 3.14 |

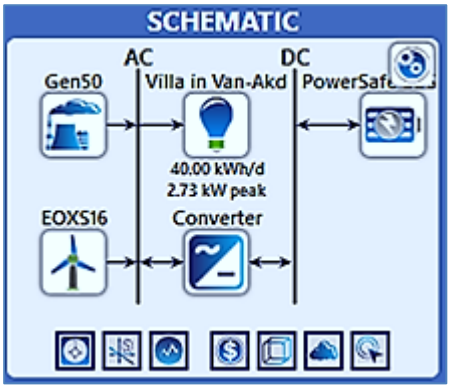
### 2.4.3. Güneş kaynağı

Işınım verileri, NASA tarafından 1983-2005 yılları arasındaki 22 yıl boyunca elde edilen aylık ortalama güneş küresel yatay ışınım verilerine dayanmaktadır. Van ili Akdamar Adası için NASA Prediction of Worldwide Energy Resource (POWER) veri tabanından elde edilen aylık ortalama güneş küresel yatay ışınım verileri Çizelge 2'de verilmiştir. Ortalama güneş ışınım değeri 1.94 kWh/m$^2$-gün ile 7.34 kWh/m$^2$-gün arasında değişmektedir. Yıllık ortalama günlük ışınım değeri 4.66 kWh/m$^2$/gün'dür. Ortalama açıklık endeksi 0.569'dur.

### 2.4.4. Rüzgâr, güneş ve hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemlerinin konfigürasyonu

Akdamar Adası'nda dubleks bir evin elektrik ihtiyacının karşılanmasına yönelik bu çalışmada, rüzgâr enerjisi sistemi, güneş enerjisi sistemi ve hibrit enerji sistemi (rüzgâr/güneş) şebekeden bağımsız olarak simülasyonla modellenmiştir. Simülasyonda hibrit sisteme ek olarak bir dizel jeneratör de dâhil edilmiştir.

Şebekeden bağımsız (off-grid) rüzgâr enerji sistemi Şekil 5'te şematik olarak verilmiştir. Rüzgâr enerji sisteminde rüzgâr türbini olarak Eocycle EOX S-16 model rüzgâr türbini, jeneratör olarak Generic Small Genset jeneratör, dönüştürücü olarak System Converter, batarya olarak EnerSys PowerSafe SBS 1800 marka batarya seçilmiştir. Rüzgâr enerji sistemi için elektrik yükü 40 kWh/gün, maksimum yük miktarı ise 2.73 kW olarak seçilmiştir. Çizelge 3'de rüzgâr türbini teknik özellikleri, Çizelge 4'de dizel jeneratör teknik özellikleri, Çizelge 5'de dönüştürücü teknik özellikleri, Çizelge 6'da batarya teknik özellikleri verilmiştir.




Şekil 5. Şebekeden bağımsız rüzgâr enerjisi sistemi HOMER şematik görünümü.

Çizelge 3. Rüzgâr türbini teknik özellikleri (HOMER, 2025)

| Parametre | Değeri |
|---|---|
| Adı | Eocycle EOX S-16 (EOXS16) |
| Nominal Kapasite | 30 kW |
| Türbin Göbek Yüksekliği | 23.80 m |
| Yaşam Süresi | 30 yıl |
| Kaynak Yatırımı ve Yerleştirme Giderleri | 25,000 $ |
| Üretici Firma | Eocycle |

Çizelge 4. Dizel jeneratör teknik özellikleri (HOMER, 2025)

| Parametre | Değeri |
|---|---|
| Adı | Generic Small Genset (Gen50) |
| Kapasite | 10 kW |
| Minimum Yük Oranı | %25 |
| Yaşam Süresi | 15,000 saat |
| Kaynak Yatırımı ve Yerleştirme Giderleri | 1,800 $ |
| Üretici Firma | Generic |

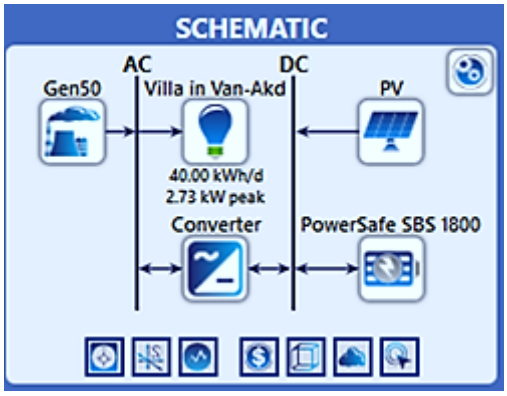
Çizelge 5. Dönüştürücü teknik özellikleri (HOMER, 2025)

| Parametre | Değeri |
|---|---|
| Adı | System Converter |
| Kapasite | 124 kWh |
| Yaşam Süresi | 25 yıl |
| Verimlilik | %95 |
| Kaynak Yatırımı ve Yerleştirme Giderleri | 2,000 $ |

Çizelge 6. Batarya teknik özellikleri (HOMER, 2025)

| Parametre | Değeri |
|---|---|
| Adı | EnerSys PowerSafe SBS 1800 |
| Nominal Voltaj | 12 V |
| Nominal Kapasite | 24.8 kWh |
| Maksimum Kapasite | 2,060 Ah |
| Kapasite Oranı | 0.298 |
| Yaşam Süresi | 15 yıl |
| Başlangıç Şarj Durumu | %100 |
| Minimum Şarj Durumu | %30 |
| Kaynak Yatırımı ve Yerleştirme Giderleri | 2,700 $ |

Şekil 6 şebekeden bağımsız (off-grid) güneş enerjisi sistemini göstermektedir. Güneş enerji sisteminde PV panel olarak Generic flat plate PV paneli, jeneratör olarak Generic Small Genset jeneratör, dönüştürücü olarak System Converter, batarya olarak EnerSys PowerSafe SBS 1800 marka batarya seçilmiştir. Güneş enerji sistemi için elektrik yükü 40 kWh/gün, maksimum yük miktarı ise 2.73 kW olarak seçilmiştir. Çizelge 7'de PV dizisi teknik özellikleri verilmiştir.

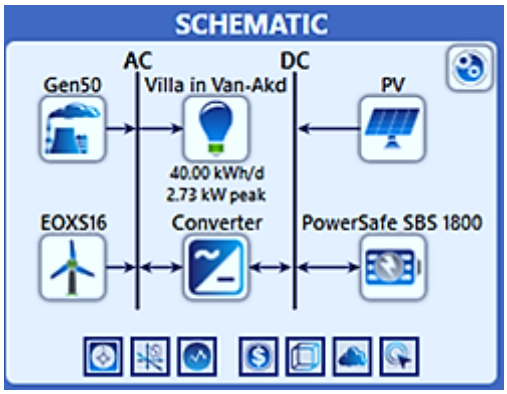



Şekil 6. Şebekeden bağımsız güneş enerjisi sistemi HOMER şematik görünümü.

Çizelge 7. PV dizisi teknik özellikleri (HOMER, 2025)

| Parametre | Değeri |
|---|---|
| Adı | Generic flat plate PV |
| Panel Tipi | Düz plaka |
| Kapasite | 1 kW |
| Yaşam Süresi | 25 yıl |
| Kaynak Yatırımı ve Yerleştirme Giderleri | 7,500 $ |
| Üretici Firma | Generic |

Hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemine ait şematik resim Şekil 7'de gösterilmiştir. Şebekeden bağımsız hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemi; Eocycle EOX S-16 rüzgâr türbini, Generic flat plate PV dizisi, Generic Small Genset jeneratör, System Converter dönüştürücü ve EnerSys PowerSafe SBS 1800 bataryadan oluşmaktadır. Hibrit enerji sistemi için elektrik yükü 40 kWh/gün, maksimum yük miktarı ise 2.73 kW olarak seçilmiştir.




Şekil 7. Şebekeden bağımsız hibrit enerji sistemi HOMER şematik görünümü.

### 2.4.5. Ekonomik analiz

Enerji sistemlerinde ekonomik amaç fonksiyonunu oluşturmak için birim enerji maliyeti (COE), toplam net bugünkü maliyet (NPC), işletme maliyeti (OC) ve başlangıç maliyeti (IC) hesaplanmalıdır. En önemli endeks olan COE, birim enerji üretim maliyetidir ve şu şekilde hesaplanır (Aydın & Çoban, 2024):

$$COE\left(\frac{\$}{kWh}\right) = \frac{\text{TYM}(\$/yıl)}{\text{TYE}(kWh/yıl)} \tag{1}$$

burada, TYM toplam yıllık maliyeti, TYE yıllık toplam enerji üretimini temsil etmektedir.

Toplam net bugünkü maliyet (NPC) şu şekilde hesaplanır:

$$NPC\left(\frac{\$}{yıl}\right) = \frac{\text{TYM}(\$/yıl)}{\text{CRF}} \tag{2}$$

$$CRF(i,n) = \frac{\text{i}(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \tag{3}$$

burada, CRF, sermaye geri kazanım faktörünü; i, faiz oranını (%); n, bileşenlerin ömrünü (yıl) göstermektedir.

## 3. Bulgular

Akdamar Adası'nda dubleks bir evin elektrik ihtiyacının karşılanması amacıyla rüzgar enerji sistemi, güneş enerji sistemi ve hibrit enerji sistemi (rüzgar/güneş) şebekeden bağımsız olarak simülasyonla modellenmiştir. İlk önce şebekeden bağımsız (off-grid) rüzgâr enerji sistemi (RT-1), şebekeden bağımsız (off-grid) güneş enerji sistemi (PV-1) ve şebekeden bağımsız (off-grid) hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemi (HT-1) modellemeleri yapılarak simülasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu modeller "temel senaryolar" olarak adlandırılmıştır. Ardından farklı kapasitelerde rüzgâr türbini ve PV panelleri içeren simülasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bunlar ise "alternatif senaryolar" olarak adlandırılmıştır. Bu nedenle bulgular "Temel Senaryoların Analizi" ile "Alternatif Senaryoların Analizi" başlıkları altında kategorize edilerek sunulmuştur.

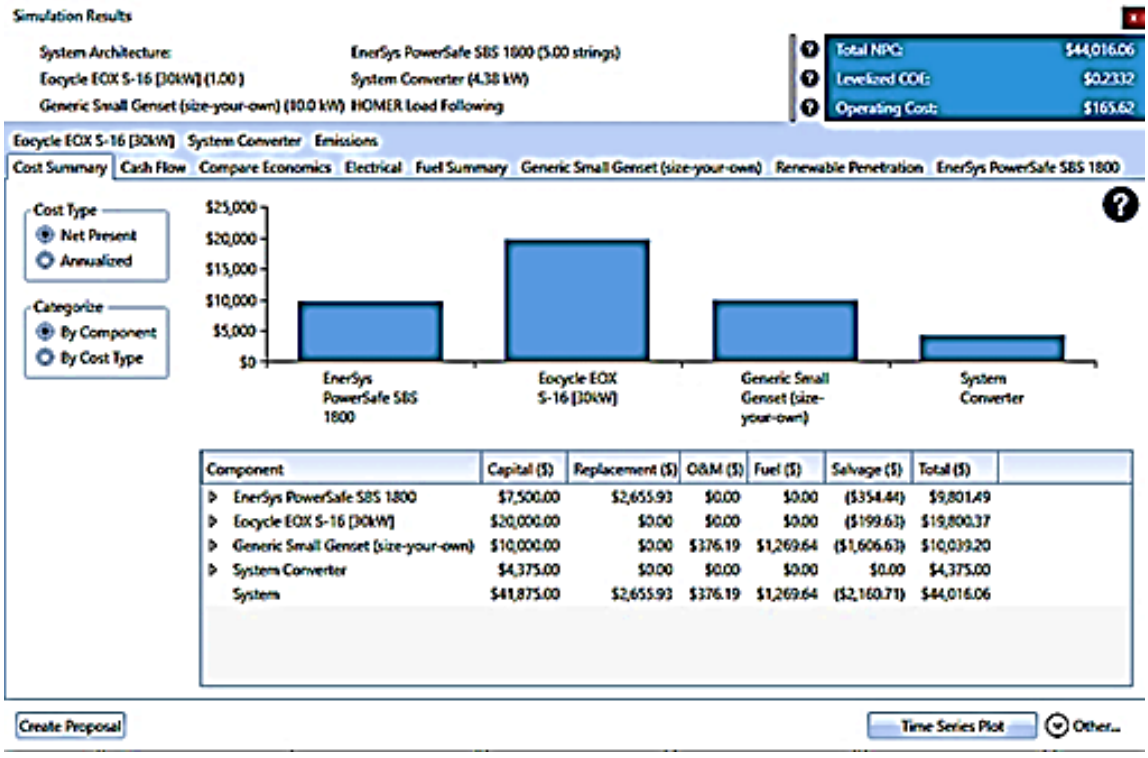
### 3.1. Temel senaryoların analizi

#### 3.1.1. Şebekeden bağımsız (off-grid) rüzgâr enerji sisteminin (RT-1) analizi

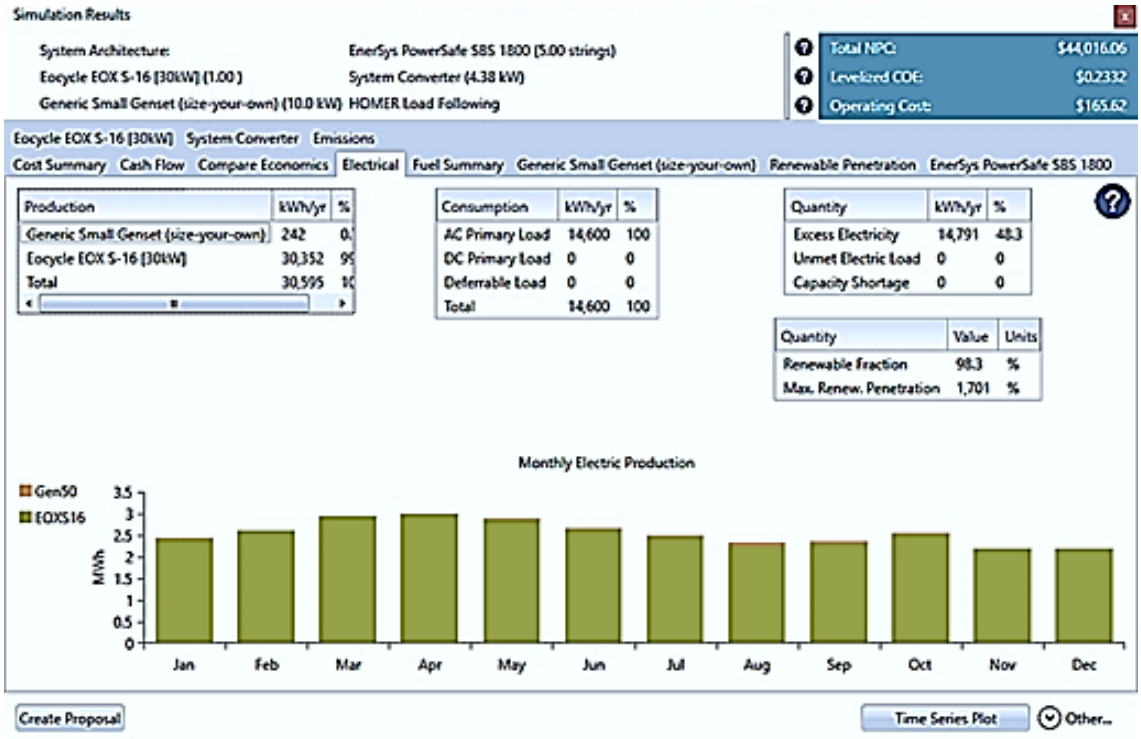
Şebekeden bağımsız rüzgâr enerji sistemi; Eocycle EOX S-16 rüzgâr türbini (30 kW), EnerSys PowerSafe SBS 1800 batarya (5 adet), Generic Small Genset jeneratör (10 kW) ve dönüştürücüden (4.38 kW) oluşmaktadır. Rüzgâr enerji sistemi için elektrik yükü 40 kWh/gün, maksimum yük miktarı ise 2.73 kW olarak belirlenmiştir. Rüzgâr enerji sistemine ait sistem düzeni bilgileri ve simülasyon sonucunda elde edilen maliyetler Çizelge 8'de verilmiştir. Şekil 8'de rüzgâr enerjisi sistem bileşenlerinin ve tüm sistemin maliyetini gösteren toplu ekran çıktısı sunulmuştur. Toplam net bugünkü maliyet ilk yatırım, değiştirme, işletme/bakım, yakıt ve hurda maliyetlerinin toplamından oluşmaktadır. Şekil 9 ve Şekil 10 ise sırasıyla aylık ortalama elektrik üretimini ve rüzgâr türbininin aylık ortalama rüzgâr hızını göstermektedir. Simülasyonu yapılan bu sistem incelendiğinde, toplam net bugünkü maliyetin (NPC) ve birim enerji maliyetinin (COE) sırasıyla 44,016.06 $ ve 0.2332 $/kWh olduğu görülmektedir (Çizelge 8). Şekil 9'un incelenmesi ideal sistemdeki fazla elektrik yükünün %48 olduğunu göstermektedir; başka bir deyişle üretilen elektriğin yaklaşık yarısı fazla olarak kalmaktadır. Sistem kendisine yapılan bu toplam maliyete %45.7'lik yatırım dönüşü olarak cevap vermekte ve kendisini 2.1 yılda amorti etmektedir (Çizelge 9).

Çizelge 8. Şebekeden bağımsız rüzgâr enerji sistemine ait sistem düzeni bilgileri ve maliyet analizi

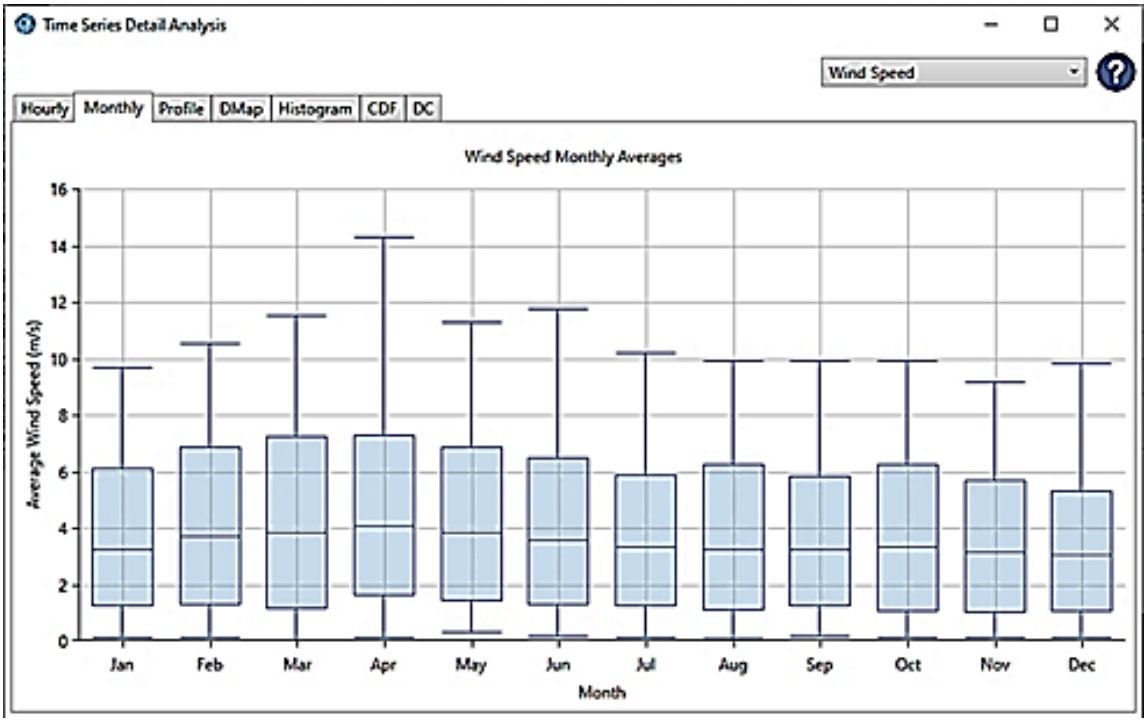
| **Sistem Düzeni** | |
|---|---|
| Rüzgâr Türbini | 30 kW |
| Dizel Jeneratör | 10 kW |
| Batarya | 5 adet |
| Dönüştürücü | 4.38 kW |
| **Maliyet** | |
| Toplam Net Bugünkü Maliyet | 44,016.06 $ |
| Birim Enerji Maliyeti | 0.2332 $/kWh |
| İşletme Maliyeti | 165.62 $ |




Şekil 8. Şebekeden bağımsız rüzgâr enerjisi sistem elemanları ve sistemin tümüne ait maliyet.




Şekil 9. Şebekeden bağımsız rüzgâr enerji sistemi aylık ortalama elektrik üretimi.




Şekil 10. Şebekeden bağımsız rüzgâr türbini aylık rüzgâr hızı ortalamaları.

Çizelge 9. Şebekeden bağımsız rüzgâr, güneş ve hibrit enerji sistemlerinin ekonomik açıdan çıktıları

| Nicelik | Rüzgâr Enerji Sistemi | Güneş Enerji Sistemi | Hibrit Enerji Sistemi |
|---|---|---|---|
| Bugünkü maliyet ($) | 171,983 $ | 104,514 $ | 66,337 $ |
| Yıllık maliyet ($/yıl) | 13,304 $ | 8,085 $ | 5,131 $ |
| Yatırım geri ödemesi (%) | 45.7 | 55.3 | 59.2 |
| Dâhili getiri oranı (%) | 46.4 | 59.4 | 63.1 |
| Basit geri ödeme (yıl) | 2.10 | 1.68 | 1.63 |
| İskontolu geri ödeme (yıl) | 2.39 | 1.82 | 1.82 |

### 3.1.2. Şebekeden bağımsız (off-grid) güneş enerji sisteminin (PV-1) analizi

Şebekeden bağımsız güneş enerji sistemi; Generic flat plate PV dizisi (13.5 kW), EnerSys PowerSafe SBS 1800 batarya (5 adet), Generic Small Genset jeneratör (10 kW) ve dönüştürücüden (2.96 kW) oluşmaktadır. Güneş enerji sistemi için elektrik yükü 40 kWh/gün, maksimum yük miktarı ise 2.73 kW olarak belirlenmiştir. Güneş enerji sistemine ait sistem düzeni bilgileri ve simülasyon sonucunda elde edilen maliyetler Çizelge 10'da verilmiştir. Şekil 11'de güneş enerjisi sistem bileşenlerinin ve tüm sistemin maliyetini gösteren toplu ekran çıktısı sunulmuştur. Toplam net bugünkü maliyet ilk yatırım, değiştirme, işletme/bakım, yakıt ve hurda maliyetlerinin toplamından oluşmaktadır. Şekil 12 ve Şekil 13'de sırasıyla aylık bazda elektrik üretimi ve PV panel güç çıkışı aylık ortalamaları gösterilmiştir. Simülasyon sonuçları incelendiğinde, ideal sistemdeki fazla elektrik yükünün %26 olduğu görülmektedir (Şekil 12). Başka bir deyişle üretilen elektriğin yaklaşık dörtte biri fazla olarak kalmaktadır. Simülasyonu yapılan bu sistem incelendiğinde, toplam net bugünkü maliyetin (NPC) ve birim enerji maliyetinin (COE) sırasıyla 20,365.13 $ ve 0.1079 $/kWh olduğu görülmektedir (Çizelge 10). Bu parametreler ve çıktılara göre optimum sistemin ihtiyaç duyduğu batarya sayısı 5 ve beklenen yaşam süresi 14.9 yıldır. Sistem kendisine yapılan bu toplam maliyete %55.3'lik yatırım dönüşü olarak cevap vermekte ve kendisini 1.68 yılda amorti etmektedir (Çizelge 9).

Çizelge 10. Şebekeden bağımsız güneş enerji sistemine ait sistem düzeni bilgileri ve maliyet analizi

| Sistem Düzeni | |
|---|---|
| PV Serisi | 13.5 kW |
| Dizel Jeneratör | 10 kW |
| Batarya | 5 adet |
| Dönüştürücü | 2.96 kW |
| **Maliyet** | |
| Toplam Net Bugünkü Maliyet | 20,365.13 $ |
| Birim Enerji Maliyeti | 0.1079 $/kWh |
| İşletme Maliyeti | 284.22 $ |

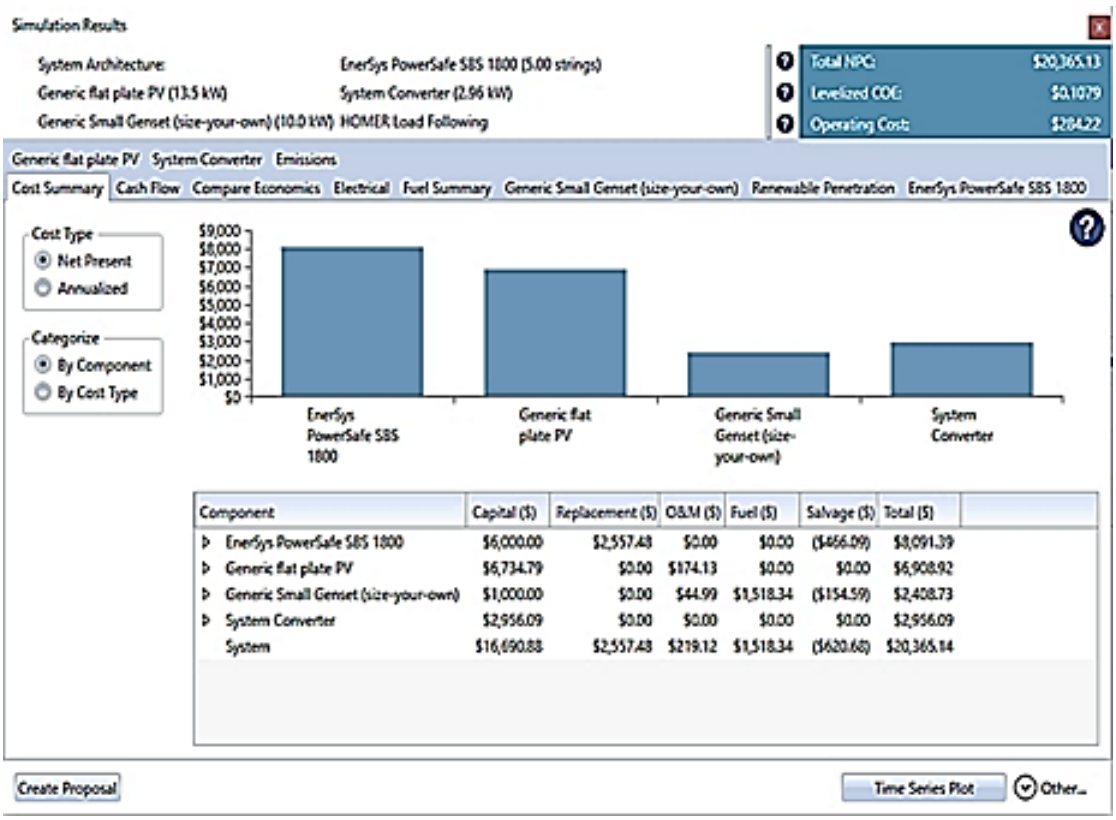
### 3.1.3. Şebekeden bağımsız hibrit enerji sisteminin (güneş/rüzgâr) (HT-1) analizi

Şebekeden bağımsız hibrit enerji sistemi; Eocycle EOX S-16 rüzgâr türbini (30 kW), Generic flat plate PV dizisi (3.03 kW), EnerSys PowerSafe SBS 1800 batarya (4 adet), Generic Small Genset jeneratör (10 kW) ve dönüştürücüden (2.96 kW) oluşmaktadır. Hibrit enerji sistemi için elektrik yükü 40 kWh/gün, maksimum yük miktarı ise 2.73 kW olarak belirlenmiştir. Hibrit enerji sistemine ait sistem düzeni bilgileri ve simülasyon sonucunda elde edilen maliyetler Çizelge 11'de verilmiştir. Şekil 14'de hibrit enerji sistem bileşenlerinin ve tüm sistemin maliyetini gösteren toplu ekran çıktısı sunulmuştur. Toplam net bugünkü maliyet ilk yatırım, değiştirme, işletme/bakım, yakıt ve hurda maliyetlerinin toplamından oluşmaktadır. Şekil 15'de aylık ortalama elektrik üretimine ilişkin veriler yer almaktadır. Şekil 16, 17, 18 ve 19 ise sırasıyla hibrit sistemdeki rüzgâr türbini, PV dizisi, dizel jeneratör ve toplam güç çıkışı aylık ortalamalarını sunmaktadır. Simülasyonu yapılan bu sistem incelendiğinde, toplam net bugünkü maliyetin (NPC) ve birim enerji maliyetinin (COE) sırasıyla 32,184.14 $ ve 0.1705 $/kWh olduğu görülmektedir (Çizelge 11). Şekil 14'ün incelenmesi ideal sistemdeki fazla elektrik yükünün %55 olduğunu göstermektedir; başka bir deyişle üretilen elektriğin yaklaşık yarısı fazla olarak

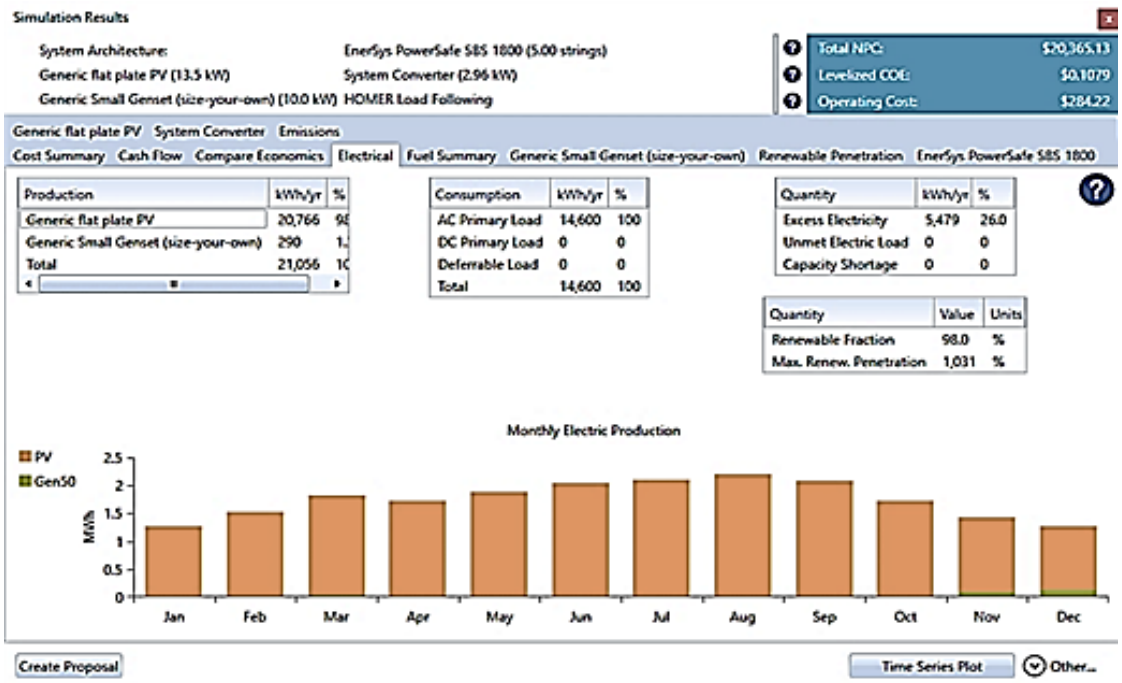
kalmaktadır. Çizelge 9'da görüldüğü gibi sistem kendisine yapılan bu toplam maliyete %59.2'lik yatırım dönüşü olarak cevap vermekte ve kendisini 1.63 yılda amorti etmektedir.

Çizelge 11. Şebekeden bağımsız hibrit enerji sistemine ait sistem düzeni bilgileri ve maliyet analizi

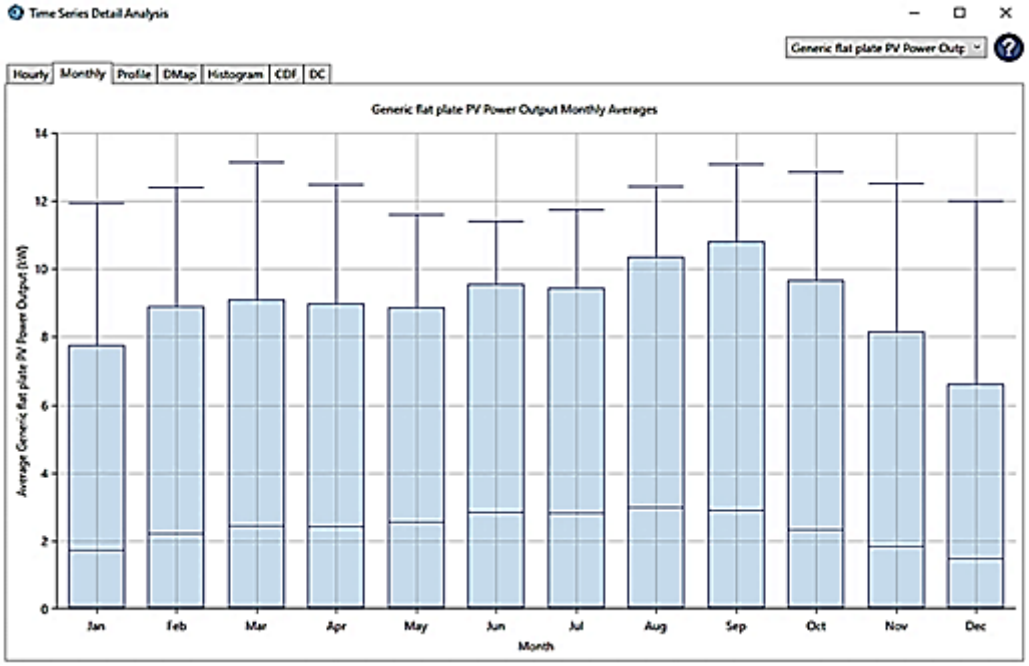
| **Sistem Düzeni** | |
|---|---|
| Rüzgâr Türbini | 30 kW |
| PV Dizi | 3.03 kW |
| Dizel Jeneratör | 10 kW |
| Batarya | 4 adet |
| Dönüştürücü | 2.96 kW |
| **Maliyet** | |
| Toplam Net Bugünkü Maliyet | 32,184.14 $ |
| Birim Enerji Maliyeti | 0.1705 $/kWh |
| İşletme Maliyeti | 147.71 $ |



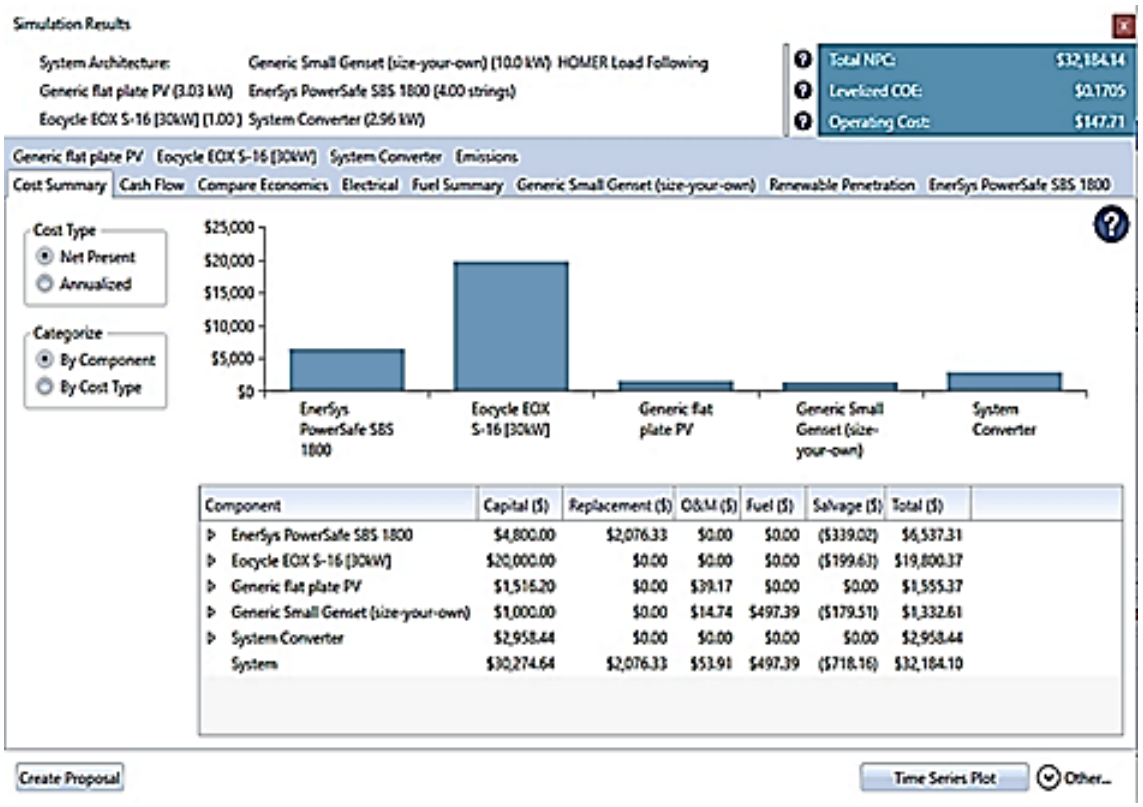

Şekil 11. Şebekeden bağımsız güneş enerji sisteminin elemanlarına ve sistemin tümüne ait maliyet.



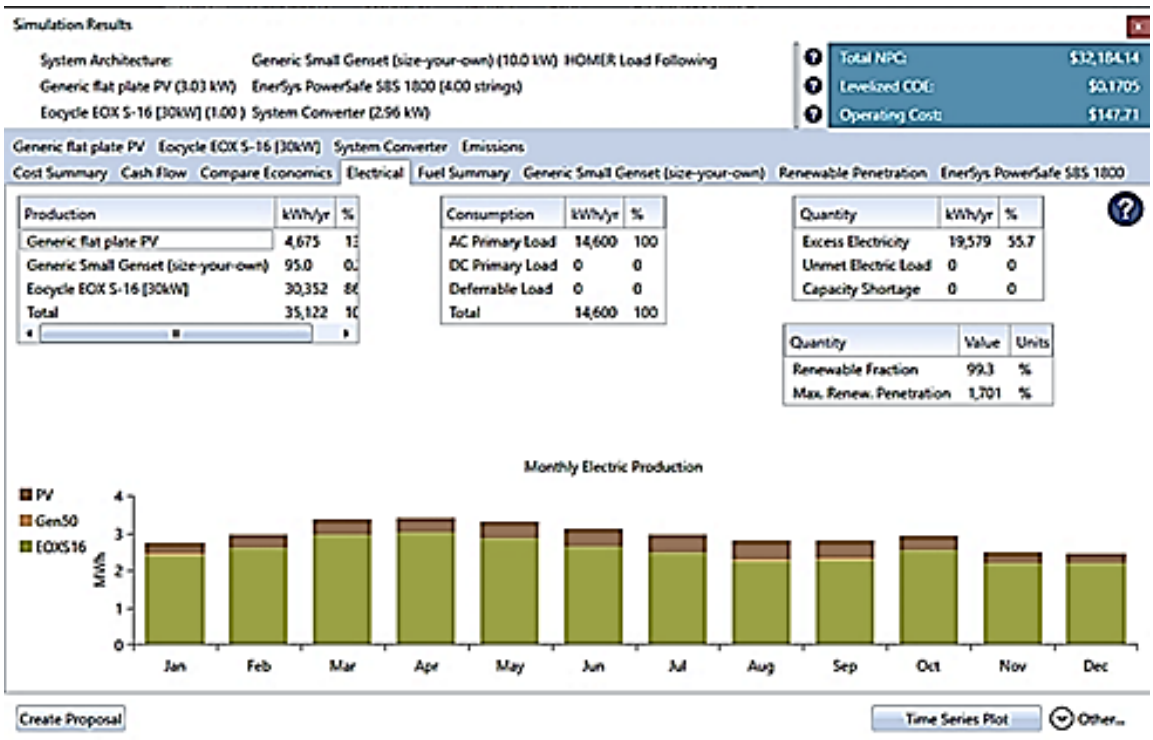

Şekil 12. Şebekeden bağımsız güneş enerji sisteminin aylık ortalama elektriksel üretimi.



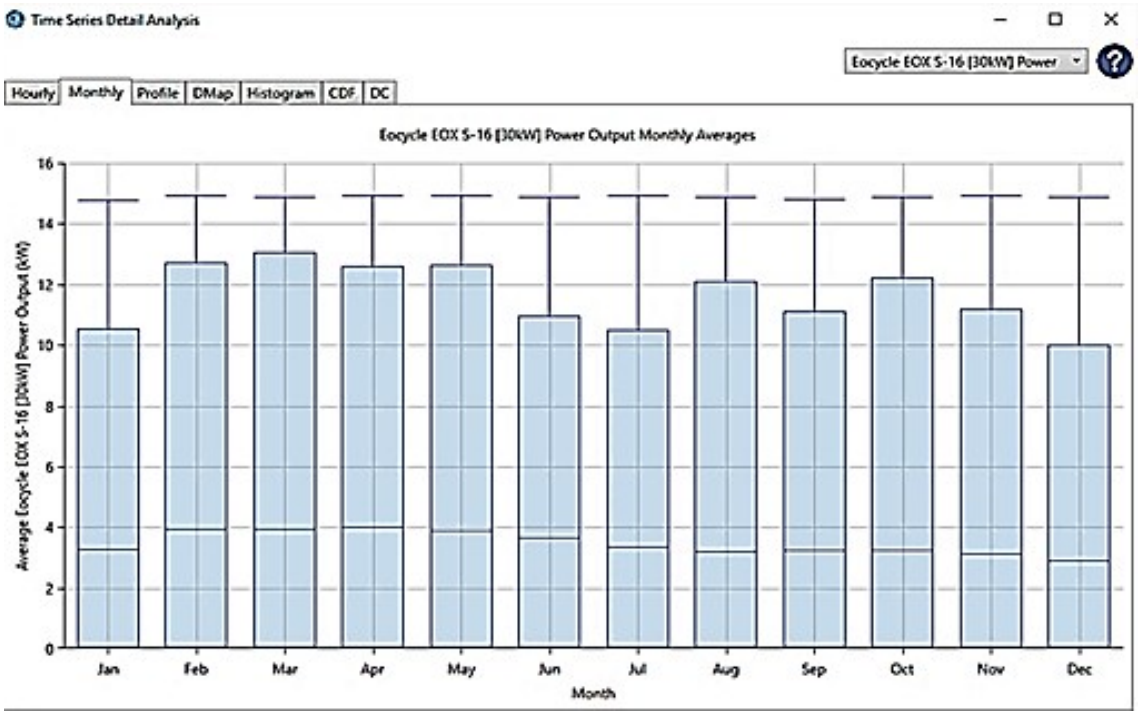

Şekil 13. Şebekeden bağımsız güneş enerji sisteminin PV dizisi güç çıkışı aylık ortalamaları.



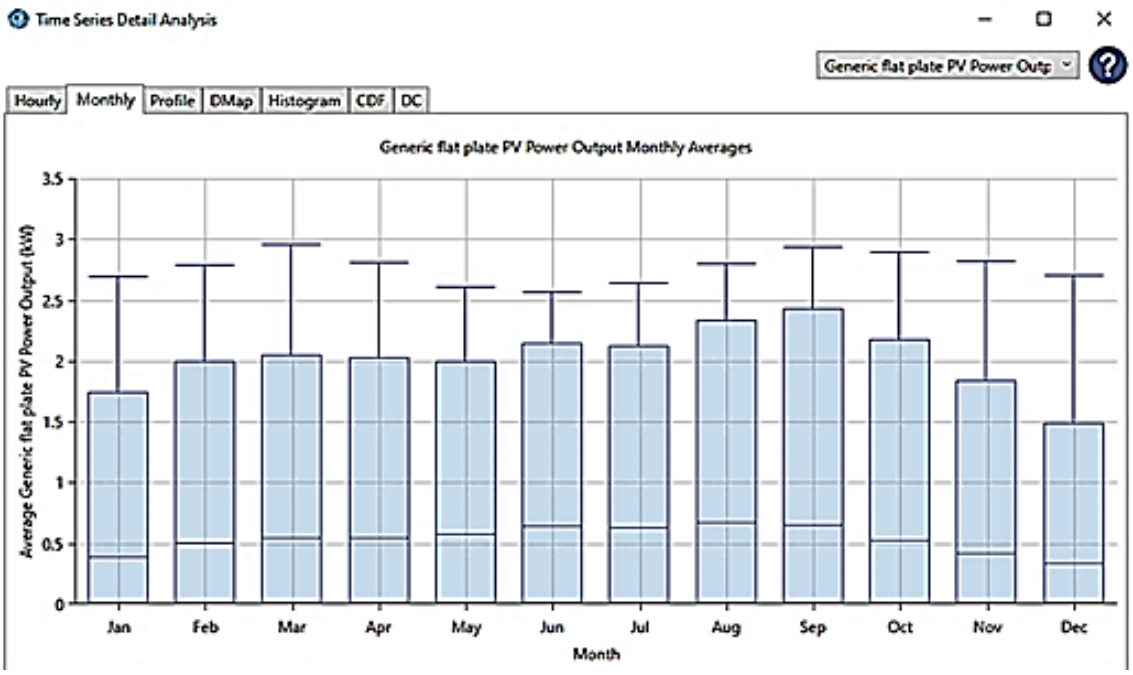

Şekil 14. Şebekeden bağımsız hibrit enerji sistemi (güneş/rüzgâr) elemanlarına ve sistemin tümüne ait maliyet.



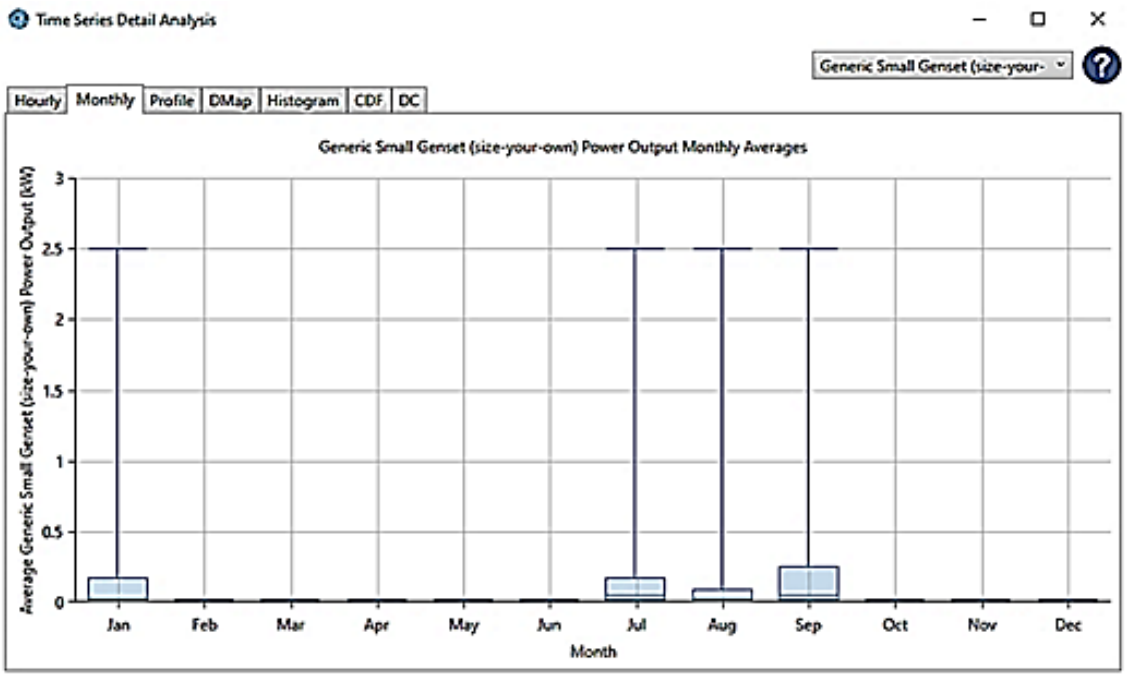

Şekil 15. Şebekeden bağımsız hibrit enerji sisteminin aylık ortalama elektriksel üretimi.



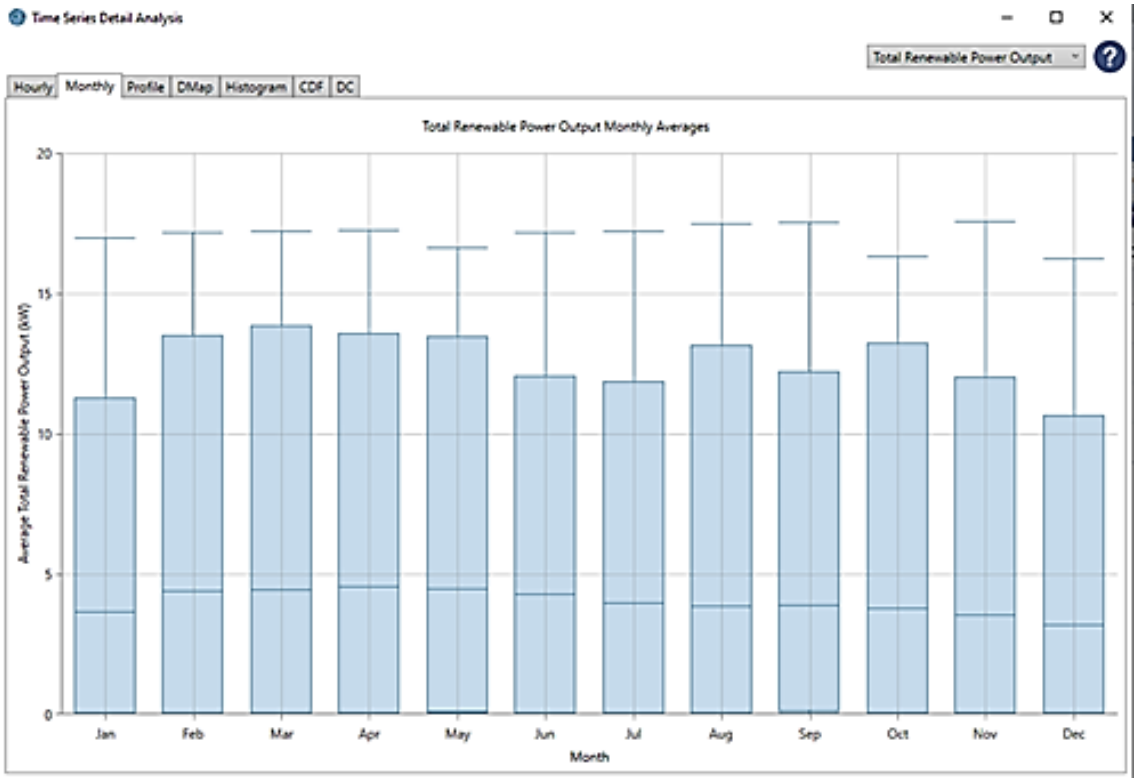

Şekil 16. Şebekeden bağımsız rüzgâr türbini güç çıkışı aylık ortalamaları.




Şekil 17. Şebekeden bağımsız PV dizisi güç çıkışı aylık ortalamaları.




Şekil 18. Şebekeden bağımsız dizel jeneratör sisteminin güç çıkışı aylık ortalamaları.




Şekil 19. Şebekeden bağımsız toplam güç çıkışı aylık ortalamaları.

### 3.2. Temel senaryoların sonuçlarının karşılaştırılması

Bu çalışmada analiz edilen temel senaryolara (RT-1, PV-1, HT-1) ait sonuçlar Çizelge 12'de toplu olarak sunulmuştur. Temel senaryolara ait model sonuçlarının karşılaştırılması sonucunda aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır:

(a) Sistemler içerisinde en yüksek birim enerji maliyetine (0.2332 $/kWh) sahip olan sistem rüzgâr enerji sistemi, en düşük birim enerji maliyetine (0.1079 $/kWh) sahip olan sistem güneş enerji sistemidir. Hibrit enerji sisteminin (rüzgâr/güneş) birim enerji maliyeti (0.1705 $/kWh) bu iki sistem arasında yer almaktadır.

(b) En düşük birim enerji maliyetine (0.1079 $/kWh) sahip olan sistemin güneş enerji sistemi olmasında Van ilinin güneşlenme süresinin yüksek olması etkili olmuştur. Şebekeden bağımsız güneş enerjisi sisteminde 13.5 kW gücünde PV panel kullanılmış ve fazla elektrik oranı %26.00 olmuştur. Sistem yaz aylarında daha fazla enerji üretirken kış aylarında enerji üretim miktarı azalmıştır. Fazla elektrik miktarını azaltmak için farklı kapasiteli PV paneller kullanılıp simülasyonlar yapılarak optimum çözüm aranabilir.

(c) Ülkemizde Şubat 2025 tarihi itibariyle mesken aboneleri için 1 kWh elektrik fiyatı aylık toplam 240 kWh'e kadar 2.0723 TL/kWh (0.0575 USD/kWh), 240 kWh'ten fazlası için 3.1085 TL/kWh (0.0863 USD/kWh)'tir. Bu tarih için USD kuru 36.02 TL/USD alınmıştır. Bu tutarlara tüm vergiler (enerji bedeli, dağıtım bedeli, elektrik tüketim vergisi ve katma değer vergisi) dâhildir (EPDK, 2025). Öte yandan uluslararası bazda Türkiye için birim elektrik fiyatı 0.045 USD/kWh'tir (GlobalPetrolPrices, 2025). Bu değer (0.045 USD/kWh) temel alındığında şebekeden bağımsız tüm enerji sistemleri için birim enerji fiyatları bu fiyatın üzerinde gerçekleşmiştir.

(d) Şebekeden bağımsız hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sisteminde elektrik üretimine en fazla katkıyı rüzgâr türbinleri (%86.42) sağlamıştır. Güneş panellerinin elektrik üretimine katkısı oldukça azdır (%13.31).

(e) Şebekeden bağımsız enerji sistemlerinde fazla elektrik miktarı %26.00 ile %55.70 arasında değer almıştır. En yüksek fazla elektrik miktarı (%55.70) şebekeden bağımsız hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sisteminde, en düşük fazla elektrik miktarı (%26.00) şebekeden bağımsız güneş enerji sisteminde meydana gelmiştir. Şebekeden bağımsız rüzgâr enerji sisteminde fazla elektrik miktarı %48.30 olarak gerçekleşmiştir. Şebekeden bağımsız enerji sistemlerinde fazla enerji miktarlarının fazla olması (%26.00-%55.70) daha düşük kapasiteli rüzgar türbinleri ve güneş panelleri kullanılarak incelenen dubleks evin elektrik gereksinimimin karşılanabileceği anlamına gelmektedir.

(f) Şebekeden bağımsız enerji sistemlerinde fazla elektrik miktarını azaltmak için rüzgâr türbini kapasitesi ve güneş panellerinin kapasitesi azaltılarak baha fazla batarya ve daha yüksek kapasitede dönüştürücü kullanılabilir. Ancak bu tasarımın birim enerji maliyetini önemli ölçüde artırabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Çizelge 12. Temel senaryo sonuçlarının karşılaştırılması

| Sistem Tipi | RT (kW) | PV (kW) | DJ (kW) | Batarya (Adet) | Dnştrc. (kW) | NPC ($) | COE ($/kWh) | Fazla Elekt. (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Senaryo 1 (RT-1) | 30 | - | 10 | 5 | 4.38 | 44,016.06 | 0.2332 | 48.30 |
| Senaryo 2 (PV-1) | - | 13.50 | 10 | 5 | 2.96 | 20,365.13 | 0.1079 | 26.00 |
| Senaryo 3 (HT-1) | 30 | 03.03 | 10 | 4 | 2.96 | 32,184.14 | 0.1705 | 55.70 |

### 3.3. Alternatif senaryoların analizi ve temel senaryolar ile karşılaştırılması

Temel senaryo analiz sonuçları göz önüne alınarak temel senaryo kapasitelerinden farklı rüzgâr, güneş ve hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemleri kapasitelerine sahip 12 senaryo daha simüle edilerek analiz edilmiştir. 3 adet temel senaryo haricinde (RT-1, PV-1, HT-1) ek olarak 4 adet rüzgâr enerji sistemi senaryosu (RT-2, RT-3, RT-4, RT-5), 4 adet güneş enerji sistemi senaryosu (PV-2, PV-3, PV-4, PV-5) ve 4 adet hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemi senaryosu (HT-2, HT-3, HT-4, HT-5) senaryosu analiz edilmiştir. Bu senaryolar alternatif senaryolar olarak adlandırılmıştır. 3 adet temel senaryo ve 12 adet alternatif senaryo olmak üzere toplam 15 adet senaryoya ait sonuçlar toplu olarak Çizelge 13'de

verilmiştir. Temel ve alternatif senaryolara ait model sonuçlarının karşılaştırılması sonucunda aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır:

(a) Rüzgâr enerji sistemlerinin COE değerleri 0.1681-0.4457 arasında değişmektedir. Rüzgâr enerji sistemlerinde en düşük birim enerji maliyeti (0.1681 $/kWh) olan sistem RT-4 sistemidir. Bu sistemde rüzgâr türbininin gücü 10 kW, batarya sayısı 5 adet, dönüştürücü gücü 4.30 kW'tır. Öte yandan RT-5 sisteminde rüzgâr türbininin gücü 5 kW olmasına rağmen birim enerji maliyeti en yüksektir (0.4457 $/kWh). Bu durum batarya sayısının az olmasına ve dönüştürücü gücünün yüksek olmasına bağlanabilir.

(b) Rüzgâr enerji sistemlerinde fazla elektrik miktarı %0.07 ile %64.50 arasında değişmektedir. En düşük fazla enerji miktarı rüzgâr türbini gücünün en düşük olduğu (5 kW) RT-5 sisteminde elde edilmiştir.

(c) Güneş enerji sistemlerinin COE değerleri 0.1079-0.3987 arasında değişmektedir. Güneş enerji sistemlerinde en düşük birim enerji maliyeti (0.1079 $/kWh) olan sistem PV-1 sistemidir. Bu sistemde PV panellerinin gücü 13.5 kW, batarya sayısı 5 adet, dönüştürücü gücü 2.96 kW'tır. En yüksek PV gücüne sahip olan PV-2 sisteminin birim enerji maliyeti en yüksek (0.3987 $/kWh) bulunmuştur.

(d) Güneş enerji sistemlerinde fazla elektrik miktarı %0.25 ile %56.90 arasında değişmektedir. En düşük fazla enerji miktarı PV panel gücünün en düşük olduğu (2.48 kW) PV-5 sisteminde elde edilmiştir. PV panellerinin sayısının azalması ile fazla enerji miktarı azalmaktadır.

(e) Hibrit enerji sistemlerinin COE değerleri 0.0804-0.2108 arasında değişmektedir. Hibrit enerji sistemlerinde en düşük birim enerji maliyeti (0.0804 $/kWh) olan sistem HT-2 sistemidir. Bu sistemde rüzgâr türbininin gücü 11 kW, PV panellerinin gücü 8 kW, batarya sayısı 3 adet, dönüştürücü gücü 2.94 kW'tır.

(f) Hibrit enerji sistemlerinde fazla elektrik miktarı %03.20 ile %55.70 arasında değişmektedir. En düşük fazla enerji miktarı HT-4 sisteminde elde edilmiştir.

(g) Rüzgâr enerji sistemlerinin COE değerleri 0.1681-0.4457 arasında, güneş enerji sistemlerinin COE değerleri 0.1079-0.3987 arasında, hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemlerinin COE değerleri 0.0804-0.2108 arasında değişmiştir. Rüzgâr, güneş ve hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemleri arasında genel bir karşılaştırma yapıldığında en düşük birim enerji maliyetine sahip sistemlerin hibrit enerji sistemleri olduğu görülmektedir.

Çizelge 13. Farklı kapasiteler içeren alternatif rüzgâr, güneş ve hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemleri sonuçlarının karşılaştırılması

| Sistem Tipi | RT (kW) | PV (kW) | DJ (kW) | Batarya (Adet) | Dnştrc. (kW) | NPC ($) | COE ($/kWh) | Fazla Elekt. (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Rüzgâr Enerji Sistemleri (RT)** | | | | | | | | |
| Senaryo 1 (RT-1) | 30 | - | 10 | 5 | 4.38 | 44,016.06 | 0.2332 | 48.30 |
| Senaryo 2 (RT-2) | 25 | - | 10 | 4 | 3.83 | 37,683.40 | 0.2006 | 61.60 |
| Senaryo 3 (RT-3) | 20 | - | 10 | 4 | 3.05 | 32,934.94 | 0.1745 | 64.50 |
| Senaryo 4 (RT-4) | 10 | - | 10 | 5 | 4.30 | 31,734.32 | 0.1681 | 45.30 |
| Senaryo 5 (RT-5) | 05 | - | 10 | 2 | 8.26 | 84,118.28 | 0.4457 | 00.07 |
| **Güneş Enerji Sistemleri (PV)** | | | | | | | | |
| Senaryo 6 (PV-1) | - | 13.50 | 10 | 5 | 2.96 | 20,365.13 | 0.1079 | 26.00 |
| Senaryo 7 (PV-2) | - | 20.00 | 10 | 3 | 3.73 | 75,247.89 | 0.3987 | 56.90 |
| Senaryo 8 (PV-3) | - | 08.25 | 10 | 4 | 5.26 | 25,588.28 | 0.1356 | 03.43 |
| Senaryo 9 (PV-4) | - | 04.40 | 10 | 2 | 4.87 | 60,478.20 | 0.3204 | 01.05 |
| Senaryo 10 (PV-5) | - | 02.48 | 10 | 2 | 2.09 | 63,720.17 | 0.3376 | 00.25 |
| **Hibrit (Rüzgâr/Güneş) Enerji Sistemleri (HT)** | | | | | | | | |
| Senaryo 11 (HT-1) | 30 | 03.03 | 10 | 4 | 2.96 | 32,184.14 | 0.1705 | 55.70 |
| Senaryo 12 (HT-2) | 11 | 08.25 | 10 | 3 | 2.94 | 15,173.55 | 0.0804 | 47.30 |
| Senaryo 13 (HT-3) | 05 | 07.00 | 10 | 4 | 2.94 | 39,793.72 | 0.2108 | 05.95 |
| Senaryo 14 (HT-4) | 06 | 04.40 | 10 | 3 | 2.93 | 30,825.74 | 0.1633 | 03.20 |
| Senaryo 15 (HT-5) | 20 | 01.94 | 10 | 3 | 2.95 | 22,806.30 | 0.1208 | 67.10 |

## 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada yüksek güneş enerjisi potansiyeline sahip Van ilinde rüzgâr, güneş ve hibrit (güneş/rüzgâr) enerji sistemi ile elektrik üretim olanakları araştırılmıştır. Van ili için rüzgâr, güneş ve hibrit (güneş/rüzgâr) enerji sistemlerinin tasarımı gerçekleştirilerek ekonomik ve ekolojik analizler yapılmıştır. HOMER yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen simülasyonlarda toplam net bugünkü maliyet (NPC), birim enerji maliyeti (COE), fazla elektrik miktarı, geri ödeme süresi bakımından makul sonuçları veren sistemler araştırılmıştır.

### 4.1. Tartışma

Rüzgâr enerji sistemlerinin COE değerleri 0.1681-0.4457 arasında, güneş enerji sistemlerinin COE değerleri 0.1079-0.3987 arasında, hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemlerinin COE değerleri 0.0804-0.2108 arasında değişmiştir. Rüzgâr, güneş ve hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemleri arasında genel bir karşılaştırma yapıldığında en düşük birim enerji maliyetine sahip sistemlerin hibrit enerji sistemleri olduğu görülmektedir. Toplam net bugünkü maliyet (NPC), sistem bileşenlerinin maliyetinin toplamından oluşmaktadır. Rüzgâr enerji sisteminin bileşenleri rüzgâr türbini, batarya, jeneratör ve dönüştürücü; güneş enerji sisteminin bileşenleri PV panelleri, batarya, jeneratör ve dönüştürücü; hibrit enerji sisteminin bileşenleri rüzgâr türbini, PV panelleri, batarya, jeneratör ve dönüştürücüdür. Her bir bileşenin toplam net bugünkü maliyeti ilk yatırım, değiştirme, işletme/bakım, yakıt ve hurda maliyetlerinin toplamından oluşmaktadır. Rüzgâr türbininin gücü, PV panellerinin gücü, batarya sayısı ve dönüştürücü gücü toplam net bugünkü maliyeti önemli oranda etkilemektedir.

Rüzgâr enerji sistemlerinde fazla elektrik miktarı %0.07-%64.50, güneş enerji sistemlerinde fazla elektrik miktarı %0.25-%56.90, hibrit enerji sistemlerinde fazla elektrik miktarı %03.20-%55.70 arasında değişmiştir. Fazla elektrik miktarı rüzgâr türbini gücüne, PV panelleri gücüne, batarya gücüne dönüştürücü gücüne ve jeneratör gücüne bağlıdır. Her bir konfigürasyonda bileşenlerin sayısı ve güçleri çok farklı değerler içerdiğinden fazla elektrik miktarı geniş bir aralıkta değişim göstermiştir. Yapılan simülasyonlar rüzgâr türbin gücünün ve PV panellerinin sayısının azalması ile fazla enerji miktarının azaldığını göstermektedir.

Tüm bunlarla birlikte fazla elektriğin temel nedeninin bataryaların yüksek fiyatları olduğu söylenebilir. HOMER, sistemi en düşük maliyete sahip olacak şekilde optimize ettiğinden, bataryada depolamak yerine daha fazla elektrik üretme eğilimindedir. Bataryaların yüksek maliyetlerinin hibrit sistemlerin tasarımında önemli bir sorun olduğu iddia edilebilir. Batarya fiyatlarının önümüzdeki yıllarda önemli ölçüde düşmesi beklendiğinden, toplam maliyetin önemli ölçüde azalacağı ve böylece hibrit sistemlerin gelecekte daha uygulanabilir ve yaygın olacağını söylemek mümkündür.

Sonuç olarak, bu çalışma, yenilenebilir enerji kaynaklarının optimize edilmesi konusunda değerli iç görüler sunarak, optimum sürdürülebilirlik ve maliyet tasarrufu elde etmek için güneş ve rüzgârı dengelemenin gerekliliğini vurgulamaktadır. Bulgular, rüzgâr, güneş ve dizel çözümlerini içeren hibrit sistemlerin uygulanmasını güçlü bir şekilde desteklemektedir. Hibrit sistemler, gelişmiş güvenilirlik, çevresel faydalar ve ekonomik avantajlar sunarak, iklim ve hava kirliliği etkilerini azaltırken kentlerimizin elektrik ağları için uygulanabilir, sürdürülebilir çözümler sunarlar.

### 4.2. Diğer literatürle karşılaştırma

Çizelge 14 bu çalışma sonuçlarının literatürdeki bazı hibrit enerji sistemi çalışma sonuçlarıyla karşılaştırılmasını göstermektedir. Bu çalışmada rüzgâr enerji sistemlerinin COE değerleri 0.1681-0.4457 arasında, güneş enerji sistemlerinin COE değerleri 0.1079-0.3987 arasında, hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemlerinin COE değerleri 0.0804-0.2108 arasında değişmiştir. Çizelge 14'ün incelenmesinden görülebileceği gibi diğer çalışmalardaki COE değerlerinin bazısı bu çalışmadaki değerlerden küçük iken bazısı daha yüksektir. Örneğin Taghavifar & Zomorodian (2021) İran'da bir eğitim binası için COE değerini 0.0272 gibi küçük bir değer bulmuşlardır. Öte yandan Li ve ark. (2013) Urumqi/Çin'de bir konut binası için COE değerini 1.045 gibi çok yüksek bir değer bulmuşlardır. Kolhe ve ark. (2013) tarafından Sri Lanka'da kırsal bir bölge için 20 kW güneş paneli, 40 kW rüzgar türbini, 20 kW dizel jeneratör seti ve 40 akü bankasına sahip PV/RT/DJ/akü konfigürasyonunun en ekonomik konfigürasyon olduğu ve bu sistemin birim enerji maliyetinin 0.36 $/kWh olduğu belirlenmiştir. Tawfik ve ark. (2018)

Mısır'ın Noubarya kentindeki bir çiftliğe kurulan bir tuzdan arındırma ünitesi için gereken enerjiyi karşılamak üzere çeşitli PV, RT, DJ ve bataryalardan oluşan şebekeden bağımsız hibrit sistemlerinin olası konfigürasyonların performansını araştırdıkları çalışmada optimizasyon sonunda birim enerji maliyeti (COE) 0.17 $/kWh belirlemişlerdir. Zhang ve ark. (2022) tarafından İran'ın Ardabil kentindeki bir sanayi bölgesinde orta büyüklükteki bir atölye için en iyi PV dizisi, rüzgâr türbini, jeneratör, dönüştürücü ve batarya konfigürasyonu belirlenmiş ve bu konfigürasyonun birim enerji maliyetinin 0.462 $/kWh olduğu bulunmuştur.

Hibrit sistemlerin COE değerlerinin geniş bir aralıkta değişmesi enerji maliyeti üzerinde birçok parametrenin etkili olmasına bağlanabilir. Gerçek COE değerleri incelenen binanın enerji talebine, bina tipi ve konumuna, güneş ve rüzgâr kaynağı verilerine, diğer sistem tasarım ve yapılandırma parametreleri ile işgücü maliyetine bağlıdır. Bu parametreler sistemin yatırım, işletme ve bakım maliyetleri üzerinde önemli etkilere sahiptir.

Çizelge 14. Bu çalışma sonuçlarının literatürdeki bazı hibrit enerji sistemi sonuçlarıyla karşılaştırılması

| Kaynak | İncelenen Yer | Şehir/Ülke | Enerji Sistemi | COE ($/kWh) |
|---|---|---|---|---|
| Kolhe ve ark. (2013) | Kırsal Bölge | Sri Lanka | PV/RT/DJ | 0.3600 |
| Li ve ark. (2013) | Konut Binası | Urumqi/Çin | PV, RT, PV/RT | PV/RT: 1.045 |
| Baek ve ark. (2016) | Metropol şehir | Busan/Güney Kore | PV/RT | 0.3990 |
| Korkmaz (2016) | Üniversite Kampüsü | Malatya/Türkiye | PV, RT, PV/RT, PV/RT/DJ | RT: 0.9130<br>PV: 2.050<br>PV/RT: 0.9020<br>PV/RT/DJ: 0.4520 |
| Okonkwo ve ark. (2017) | Ticari Bina | Ürdün | PV/RT | 0.331 |
| Singh ve ark. (2017) | Ada | Kavaratti/ Lakshadweep/Hindistan | PV/RT | 0.10995 |
| Arıkan & Çam (2017) | | Amasra/Bartın/Türkiye | PV, RT, PV/RT | RT: 0.190 TL/kWh<br>PV: 0.580 TL/kWh<br>PV/RT: 0.243-0.280 TL/kWh |
| Haratian ve ark. (2018) | Üniversite Laboratuvarı | Isfahan/İran | PV, PV/RT | PV: 0.546<br>PV/RT: 0.620 |
| Tawfik ve ark. (2018) | Tuzdan arındırma ünitesi | Noubarya/ Mısır | PV/RT/DJ | 0.17 |
| Abdin & Mérida (2019) | - | Colorado/USA | PV/RT/Hidrojen | 0.50 |
| Jenkins ve ark. (2019) | Üniversite Binası | Al-Marj, Libya | PV/RT | 0.2000 |
| Kayıkcı (2020) | Konut Binası | Didim/Aydın/Türkiye | PV, RT, PV/RT | PV: 0.015-0.414 TL/kWh<br>RT: 0.510 TL/kWh<br>PV/RT: 0.1120-0.4040 TL/kWh |
| Taghavifar & Zomorodian (2021) | Eğitim Binası | İran | PV/RT/DJ | 0.0272 |
| Akan (2021) | Konut Binası | Süleymanpaşa/TEKİRDAĞ | PV/RT | 0.409-0.521 TL/kWh |
| Zhang ve ark. (2022) | Atölye | Ardabil/İran | PV/RT/DJ | 0.4620 |
| Muller ve ark. (2023) | Üniversite Kampüsü | Manipal/ Karnataka/Hindistan | PV/RT | 0.0780 |
| Erdal ve ark. (2024) | Havza Atık Su Arıtma Tesisi | İzmir/Türkiye | PV-RT/DJ | 0.0782, 0.1400 |
| Aydın & Çoban (2024) | Üniversite Kampüsü | Ardahan | PV/RT/DJ | 0.0287-0.516 |
| Bu çalışma (2025) | Konut Binası | Van/Türkiye | RT/DJ | 0.1681-0.4457 |
| Bu çalışma (2025) | Konut Binası | Van/Türkiye | PV/DJ | 0.1079-0.3987 |
| Bu çalışma (2025) | Konut Binası | Van/Türkiye | PV/RT/DJ | 0.0804-0.2108 |

## 4.3. Öneriler

Bu çalışmada Van ili için şebekeden bağımsız rüzgâr, güneş ve hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemlerinin tasarımı ve karşılaştırmalı analizi yapılmıştır. Konuya yönelik gelecekteki araştırmalar aşağıdaki konular üzerine yoğunlaşabilir:

(a) Van ili için şebekeye bağlı rüzgâr, güneş ve hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemlerinin tasarımı ve karşılaştırmalı analizi yapılabilir.
(b) Van ili için şebekeden bağımsız ve şebekeye bağlı rüzgâr, güneş ve hibrit (rüzgâr/güneş) enerji sistemlerinin karşılaştırmalı analizi yapılarak en uygun sistem belirlenebilir.
(c) Çalışmada incelenen kapasitelerden farklı rüzgâr türbini kapasiteleri ve PV paneli kapasiteleri kullanılıp optimizasyon yapılarak en uygun sistem belirlenebilir.

(d) Enerji karışımını çeşitlendirmek ve genel dayanıklılığı artırmak için hibrit yapılandırmalara biyokütle veya jeotermal gibi diğer yenilenebilir kaynakları dâhil edilebilir.
(e) Bakım, kullanım ömrü ve devre dışı bırakmayı göz önünde bulundurarak çeşitli hibrit sistemlerin uzun vadeli finansal uygulanabilirliğini ve çevresel etkilerini değerlendirmek için ayrıntılı ekonomik analizler ve yaşam döngüsü değerlendirmeleri yapılabilir.
(f) Hibrit enerji sistemlerine dâhil edilebilecek yeni enerji depolama teknolojileri araştırılabilir.
(g) Hibrit enerji sistemlerine en son kontrol sistemlerinin ve yapay zekanın entegre edilmesiyle enerji üretimi ve tüketiminin gerçek zamanlı optimizasyonu yapılabilir.

**Kaynakça**

Abdin, Z., & Mérida, W. (2019). Hybrid energy systems for off-grid power supply and hydrogen production based on renewable energy: A techno-economic analysis, *Energy Convers. Manag. 196,* 1068–1079. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.068

Ahmed, M.M., Das, B.K., Das, P., Hossain, M.S., & Kibria, M.G. (2024). Energy management and sizing of a stand-alone hybrid renewable energy system for community electricity, fresh water, and cooking gas demands of a remote island. *Energy Conversion and Management, 299,* 117865. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117865

Akan, A.E. (2021). Techno-economic analysis of an off-grid hybrid energy system with Homer Pro. *Icontech International Journal of Surveys, Engineering, Technology, 5(3)*, 56-61. https://doi.org/10.46291/ICONTECHvol5iss3pp56-61

Aktar, A.K. (2017). *Bir meskenin elektrik ihtiyacının rüzgâr türbini ve güneş panellerinden oluşan hibrit sistem ile sağlanması*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Kayseri, Türkiye.

Anonim. (2024). Ortalama bir evde günlük elektrik harcaması kaç kW olabilir? Erişim tarihi: 15.12.2024. https://www.elektromarketim.com/

Anonim. (2025). Wikipedia. Erişim tarihi: 20.04.2025. https://en.wikipedia.org/wiki/Akdamar_Island

Ariaei, A.R., Fakhr, M.H., Ahmadi, R., & Jahangiri, M., (2024). Comparative analysis of hybrid and single-source power systems for sustainable electricity generation for remote areas: A case study in Zahedan. *International Journal of Photoenergy*, *2024*, 1929512. https://doi.org/10.1155/2024/1929512

Arıkan, Y., & Çam, E. (2017). Rüzgâr ve güneş enerjisi sistemlerinin fizibilite analizlerinin web tabanında gerçekleştirilmesi. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi, 9(1)*, 1-10. https://doi.org/10.29137/umagd.346161

Aydın, K., & Çoban, H.H. (2024, December). *Bir üniversite kampüsü için hibrit enerji sisteminin optimizasyonu ve maliyet analizi*. 4th International World Energy Conference, December 06-08, 2024, Kayseri, Türkiye, 702-717.

Aydın, S., & Karabey, A. (2023). *Sürdürülebilir enerji üretiminde hibrit modellerin analizi.* 11th International Congress on Engineering, Architecture and Design, İstanbul, Türkiye, 10 - 12 Haziran 2023, 1293-1302.

Aydıncıoğlu, M. (2019). Van ili güneş enerji santralleri raporu, Van ve Ticaret Sanayi Odası, Van.

Baek, S., Park, E., Kim, M., Kwon, S.J., Kim, K.J., Ohm, J.Y., & Pobil, A.P. (2016). Optimal renewable power generation systems for Busan metropolitan city in South Korea. *Renewable Energy. 88, 517-525.* https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.058

Baran, B. (2012). *Güneş - rüzgâr hibrit sistemlerin maliyet optimizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya, Türkiye.

Bozok, M.N. (2017). *Düzce ilinde tipik bir konut için rüzgâr-güneş hibrit enerji sistemlerinin modellenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı, Düzce, Türkiye.

DAKA. (2019). *Güneş enerjisi sektörel analiz rapor*u. Doğu Anadolu Kalkınma Ajansı, Van. Erişim tarihi: 12.11.2024. https://www.daka.org.tr/

DAKA. (2023). *Van ili yatırım potansiyeli*. Doğu Anadolu Kalkınma Ajansı, Van. Erişim tarihi: 05.11.2024. https://www.daka.org.tr/

Dursun, B., Gokcol, C., Umut, I., Ucar, E., & Kocabey, S. (2013). Techno-economic evaluation of a hybrid PV-wind power generation system. *International Journal of Green Energy,* 10, 117-136. https://doi.org/10.1080/15435075.2011.641192

EPDK. T.C. Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu. (2025). Erişim tarihi: 01.02.2025. https://www.epdk.gov.tr/Detay/Icerik/3-1327/elektrik-faturalarina-esas-tarife-tablolari

Erdal, S., Aydın, E., & Andiç, C. (2024). Design of a stand-alone hybrid solar/wind/battery/diesel microgrid for a wastewater treatment plant in İzmir using HOMER Pro software. *Turkish Journal of Electrical Power and Energy Systems, 4(1),* 26-39. https://doi.org/10.5152/tepes.2024.24002

GEPA. (2024). *Güneş enerjisi potansiyel atlası*. Erişim tarihi: 08.10.2024. https://gepa.enerji.gov.tr/pages/65.aspx

GlobalPetrolPrices. (2025). Erişim tarihi: 03.02.2025. https://www.globalpetrolprices.com/

Haratian, M., Tabibi, P., Sadeghi, M., Vaseghi, B., & Poustdouz. A. (2018). A renewable energy solution for stand-alone power generation: a case study of KhshU Site-Iran. *Renewable Energy, 125,* 926–935. https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.078

HOMER. (2025). *Hybrid Optimization Model for Electric Renewable*. Erişim tarihi: 17.01.2025. https://www.homerenergy.com/

Jafarzadeh, N. (2017). *Analysis of hybrid wind-solar power plant for İTÜ Ayazaga Campus.* M.Sc. Thesis, İTÜ, Energy Institute, Energy Science and Technology Division, İstanbul, Türkiye.

Jenkins, P., Elmnifi, M., Younis, A., & Emhamed, A. (2019). Hybrid power generation by using solar and wind energy: case study. *World Journal of Mechanics, 9,* 81-93. https://doi.org/10.4236/wjm.2019.94006

Kayıkcı, B. (2020). *Aydın ili Didim ilçesindeki kırsal bölgede yer alan bir konutun elektrik ihtiyacının hibrit güneş-rüzgâr enerji sistemi ile karşılanmasının analizi*. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli, Türkiye.

Kırbaş, İ., & Kocakulak, T. (2021). Hibrit sistemler ile enerji üretimi: MAKU-TBMYO örneği. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 12(1)*, 127-135. https://doi.org/10.29048/makufebed.889146

Kolhe, M., Iromi Udumbara Ranaweera, K.M., & Sisara Gunawardana, A.G.B. (2013). *Techno-economic optimum sizing of hybrid renewable energy system.* IECON 2013 - 39th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, Vienna, Austria, 1898-1903, https://doi.org/10.1109/IECON.2013.6699421

Korkmaz, E.E. (2016). *İnönü Üniversitesinin elektrik enerji ihtiyacının hibrid sistemle modellenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya, Türkiye.

Köse, G. (2010). *Hibrit (güneş + rüzgâr) enerji sisteminden elektrik üretimi: Kütahya örneği.* Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Kütahya, Türkiye.

KTB. (2025). Kültür ve Turizm Bakanlığı, Van İl Kültür ve Turizm Müdürlüğü Web Sitesi. Erişim tarihi: 06.01.2025. https://van.ktb.gov.tr/TR-52093/genel-bilgiler.

Li, Ch., Ge, X., Zheng, Y., Xu, Ch., Ren, Y., Song, Ch., & Yang, Ch. (2013). Techno-economic feasibility study of autonomous hybrid wind/PV/battery power system for a household in Urumqi. China. Energy, 55, 263-272. https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.03.084

Mamur, H., Yakar M.C., & Zerafet A. (2019). Bir kamu binası için hibrit enerji sistemi fizibilitesi. *International Journal of Technological Sciences, 11(1),* 51-58.

Matpay, B. (2024). Coğrafi bakımdan güneş enerji santrali (GES) için uygun yerlerin belirlenmesi: Van ili örneği. *Türk Coğrafya Dergisi, 85,* 7-19. https://doi.org/10.17211/tcd.1442528

Muller, D.C., Selvanathan, S.P., Cuce, E., & Kumarasamy, S. (2023). Hybrid solar, wind, and energy storage system for a sustainable campus: A simulation study. *Science and Technology for Energy Transition, 78,* 1-12. https://doi.org/10.3929/ethz-b-000618832

Nassar, Y.F., Abdunnabi, M.J., Sbeta, M.N., Hafez, A.A., Amer, K.A., Ahmed, A.Y., & Belgasim, B. (2021). Dynamic analysis and sizing optimization of a pumped hydroelectric storage-integrated hybrid PV/Wind system: A case study, *Energy Convers. Manag, 229,* 113744. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113744

Nazari-Heris, M., Esfehankalateh, A.T., & Ifaei, P. (2023). Hybrid energy systems for buildings: a techno-economic-enviro systematic review. *Energies, 16*, 4725, 1-15. https://doi.org/10.3390/en16124725

Okonkwo, E.C., Okwose C.F., & Abbasoglu S. (2017) Technoeconomic analysis of the potential utilization of a hybrid PV-wind turbine system for commercial buildings in Jordan. *Int. J. Renew. Energy Res. 7 (2),* 908–914.

Patil, A, A., Arora, R., Arora, R., & Sridhara, S, N. (2023). Performance analysis of hybrid renewable energy using Homer software. *Journal of Propulsion Technology, 44(3),* 2832-2853. https://doi.org/10.52783/tjjpt.v44.i3.811

REPA. (2025). *Rüzgâr enerjisi potansiyel atlası*. Erişim tarihi: 06.01.2025. https://repa.enerji.gov.tr/REPA/iller/VAN-REPA.pdf

Roy, D., Zhu, S., Wang, R., Mondal, P., Ling-Chin, J., & Roskilly, A.P. (2024). Techno-economic and environmental analyses of hybrid renewable energy systems for a remote location employing machine learning models. *Applied Energy, 361,* article 122884. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2024.122884

Rüstemli, S., & Dinçer, F. (2011). Van ili elektrik üretiminde güneş enerjisinin mevcut durumu ve geleceği. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16 (1),* 22-33.

Sharifishourabi, M., Alimoradiyan, H., & Atikol, U. (2016). Modeling of hybrid renewable energy system: The case study of Istanbul, Turkey. *Journal of Thermal Engineering, Yildiz Technical University Press, Istanbul, Turkey, 2(6), Special Issue 5,*990-994.

Singh, G., Baredar, P., Singh, A., & Kurup, D. (2017). Optimal sizing and location of PV, wind and battery storage for electrification to an island: A case study of Kavaratti, Lakshadweep. *Journal of Energy Storage, 12,* 78-86. https://doi.org/10.1016/j.est.2017.04.003

Taghavifar, H., & Zomorodian, Z.S. (2021) Techno-economic viability of on grid micro-hybrid PV/wind/Gen system for an educational building in Iran. *Renew. Sustain. Energy Rev. 143*, 110877. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110877

Tawfik, T.M., Badr, M.A., El-Kady, E.Y., & Abdellatif, O.E. (2018). Optimization and energy management of hybrid standalone energy system: a case study. *Renewable Energy Focus, 25,* 48–56. https://doi.org/10.1016/j.ref.2018.03.004

TÜİK. (2025). *İstatistik veri portalı*. Türkiye İstatistik Kurumu. Erişim tarihi: 14.02.2025. https://data.tuik.gov.tr/Search/Search?text=n%C3%BCfus

Türkdoğan, S., Dilber, S., & Çam, B. (2018). Hibrit enerji sistemlerinin şebekeden bağımsız bir çiftlik evinde uygulanabilirliğinin ekonomik ve teknik açıdan incelenmesi. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 3(2)*, 52-65.

Türkdoğan, S., Mercan, M.T., & Çatal, T. (2020). Şebekeden bağımsız hibrit enerji sistemleri kullanılarak 40 hanelik bir topluluğun elektrik ve termal yük ihtiyacının karşılanması: teknik ve ekonomik analizleri. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi, (18)*, 476-485. https://doi.org/10.31590/ejosat.688048

Yalılı, M. (2021). Lisanslı fotovoltaik güneş enerji santrali yatırımının finansal analizi: Van ili örneği. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 10 (3),* 1055-1074. https://doi.org/10.17798/bitlisfen.901218

Yaman, A., Yakın, A., & Behçet, R. (2019). Van ili güneş ve hidroelektrik enerji potansiyelleri ve ilin ekonomisine katkıları. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 8(1),* 243-250.

Yayla, S., & Harmancı, E. (2019, Nisan). *Van ili belirli ilçeleri için hesaplanan rüzgâr potansiyellerinin karşılaştırılması.* 2nd International Congress on Engineering and Architecture (ENAR), Muğla, Türkiye, 22 – 24, 1-16.

Yayla, S., Yumak, H., & Bayram, A. (2010a). Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kampüs Alanının rüzgâr enerjisi potansiyelinin belirlenmesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, *15 (1),* 17-23.

Yayla, S., Yumak, H., & Almalı, M.N. (2010b). *Vangölü kıyısı üzerinde bir bölgenin rüzgâr enerjisi potansiyelinin belirlenmesi.* 8. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Bursa, Turkey, 159-166.

Yeler, O., Aslantaş, P., & Karabey, A. (2016, October). *Van ili iklim koşullarında seralarda kullanılabilecek yenilenebilir enerji kaynaklı sistemler.* 3. International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering, Antalya, Turkey.

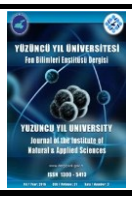
Yılmaz, U., Demirören, A., & Zeynelgil, H.L. (2010). Gökçeada'da yenilenebilir enerji kaynakları ile elektrik enerjisi üretim potansiyelinin araştırılması. *Politeknik Dergisi, 13(3),* 215-223.

Yumak, H., Ucar, T., & Yayla, S. (2012). Wind energy potential on the coast of Lake Van. *International Journal of Green Energy, 9 (1),* 1-12. https://doi.org/10.1080/15435075.2011.617017

Zhang, G., Xiao, C., & Razmjooy, N. (2022). Optimal operational strategy of hybrid PV/wind renewable energy system using homer: a case study. *Int. J. Ambient Energy, 43 (1),* 3953–3966. https://doi.org/10.1080/01430750.2020.1861087

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi

# Lice Formasyonu Yapılar Üyesi (Siirt Batısı) Sedimanter Kayaçlarının Mineralojik Özellikleri ve Ekonomik Önemi

**Türker YAKUPOĞLU[*1], Nihat SÜLÜNOĞLU[2], Çetin YEŞİLOVA[1]**

[1]Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 65080, Van, Türkiye
[2]Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği ABD, 65080, Van, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: turkery@yyu.edu.tr

**Öz:** Siirt ilinin batısında, yaklaşık 90 km$^2$'lik bir sahada gerçekleştirilen bu çalışmada Lice Formasyonunun Yapılar Üyesi'nden alınan çamurtaşı, jips, kumtaşı ve çakıltaşı örnekleri çalışmanın malzemesini oluşturmuştur. Örneklerin uygun olanlarından ince kesitler yaptırılmış, polarizan mikroskop yardımıyla incelenerek sınıflandırılmıştır. Çamurtaşlarının içerdikleri mineralleri saptamak üzere X-Işını kırınımı (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Örneklerin tüm kayaç bileşiminde saptanan mineraller; kil, mika, jips, kuvars, feldspat, kalsit, dolomit ve bassanittir. Kil kısmı analizlerinde ise klorit ve smektit belirlenmiştir. X-Işını flouresans (XRF) analizlerinden elde edilen majör element ve minör element sonuçları XRD verileriyle karşılaştırılmıştır. Taramalı elektron mikroskop (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışını (EDX) çalışmaları sürecinde, prizmatik, özşekilli-yarı özşekilli jips mineralleri belirlenmiştir. Ekonomik yorum yapabilmek amacıyla beş örneğin pişirme deneyleri ve özgül yüzey alanı testleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, dokuz killi kayaç örneğinin de silika, alüminyum ve toplam alkali modülleri hesaplanmış ve bir örneğin çimento üretimi için uygun olduğu belirlenmiştir. Mineralojik ve jeokimyasal özelliklerine göre, jipslerin yüksek kaliteli alçı hammaddesi olarak değerlendirilebileceği, killi kayaçların ise çimento üretimi açısından sınırlı potansiyele sahip olduğu yorumu yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Ekonomi, Lice formasyonu, Mineraloji, Siirt, X-Işını kırınımı

# Mineralogical Characteristics and Economic Importance of Sedimentary Rocks of Yapılar Member of Lice Formation (West of Siirt)

**Abstract:** In this study, conducted in an area of approximately 90 km$^2$ in the west of Siirt province, mudstone, gypsum, sandstone, and conglomerate samples taken from the Yapılar Member of the Lice Formation constituted the study material. Thin sections were cut from suitable samples, and they were examined and classified using a polarizing microscope. X-ray diffraction (XRD) analyses were performed to determine the minerals contained in the mudstones. The minerals identified in the whole rock composition of the samples were clay, mica, gypsum, quartz, feldspar, calcite, dolomite, and bassanite. Chlorite and smectite were identified in the clay fraction analyses. The major and minor element results obtained from X-ray fluorescence (XRF) analyses were compared with the XRD data. Prismatic, euhedral, and subhedral gypsum minerals were identified during scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) studies. To provide an economic assessment, firing experiments and specific surface area tests were conducted on five samples. Additionally, the silica, aluminum, and total alkali moduli of nine clayey rock samples were calculated, and one sample was determined suitable for cement production. Based on their mineralogical and geochemical properties, gypsum can be considered a high-quality gypsum raw material, while clayey rocks have limited potential for cement production.

**Keywords:** Economy, Lice formation, Mineralogy, Siirt, X-Ray diffraction

Gönderilme Tarihi: 05.03.2025
Kabul Tarihi: 18.07.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Yakupoğlu, T., Sülünoğlu, N., & Yeşilova, Ç. (2025). Lice formasyonu yapılar üyesi (Siirt Batısı) sedimanter kayaçlarının mineralojik özellikleri ve ekonomik önemi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 798-814. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1651862

## 1. Giriş

Türkiye'nin jeolojik yapısı çok sayıda okyanusal ve kıtasal mikro plakanın (Şengör ve Yılmaz, 1981) veya terranların (Okay ve Tüysüz, 1999; Göncüoğlu, 2010) birbirine eklenmesiyle oluşmuştur. Neotetisin farklı kollarının kapanmasıyla ilgili son ana orojenik olay olan Alp orojenezi, jeolojik özellikleri değişik olan bu katmanların mevcut dağılımını doğrudan kontrol etmiştir (Göncüoğlu, 2010). Çalışma alanının (Şekil 1) içinde bulunduğu Güneydoğu Anadolu Bölgesi, Güney Neotetis olarak bilinen Mesozoyik-Erken Senozoyik Tetis Okyanusu'nun kapanmasıyla ilgili jeolojik süreçleri anlamak için önemli bir bölgedir (Robertson ve ark., 2016). Güneydoğu Anadolu bölgesinde Robertson ve ark. (2016) tarafından tektonizma, magmatizma ve çökelme temelli üç önemli jeolojik dönem ayrılmıştır: Geç Kretase (Ofiyolitlerin ve Arap ön ülkesindeki yığışım kamasının itilmesi), Geç Kretase-Erken Eosen (bölgesel yükselme, kıvrımlanma ve yüzeylenme) ve Erken-Orta Miyosen (Güney Neotetis Okyanusu'nun kapanması, oblik kıta-kıta çarpışması). Oblik kıta-kıta çarpışması, Miyosen havzasının şekillenmesini ve sedimantasyonunu aktif olarak kontrol etmiştir (Robertson ve ark., 2004 ve 2016; Darbaş & Gül 2006, 2017; Akıncı ve ark., 2016; Yılmaz, 2019; Gül ve ark., 2024). Bu çalışmada Yapılar üyesi incelenmiş olan Lice Formasyonu, Miyosen havzasında gelişen sedimantasyonun ürünlerinden biridir.

Önceki çalışmalarda Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ndeki birimler allokton ve otokton olmak üzere iki ayrı başlıkta incelenmiştir (Şekil 2). Bitlis Masifi, Ofiyolitli Karmaşık, Baykan Karmaşığı ve Çüngüş Formasyonu güneydeki otokton üniteler üzerine bindirme faylarıyla taşınmalarından dolayı allokton üniteler olarak tanımlanmıştır. Germav, Gercüş, Hoya, Germik, Fırat, Lice, Şelmo, Lahti Formasyonları ile Kıradağ Bazaltı ve alüvyonlar ise otokton birimler içinde değerlendirilmiştir. Güneydoğu Anadolu Bölgesinin otokton litostratigrafi birimlerinden olan Lice formasyonu, Tuna (1973) tarafından belirtildiği üzere, ilk defa Schmidt (1961) tarafından tanımlanmış fakat tip yeri ve tip kesiti verilmemiştir (Koyuncu, 2018). Koaster (1963) ve Stratum (1963) tarafından hazırlanan bölgesel korelasyonlarda, Diyarbakır civarındaki Orta-Üst Miyosen kayaçları için Lice Formasyonu ismi kullanılmıştır (Yeşilova, 2012). Duran ve ark. (1988) birimin yaygın ve tipik mostralarının Ergani-Dicle-Hani-Lice-Kulp hattının kuzeyinde ve Kahramanmaraş'ın kuzey alanlarında görülebileceğini ifade etmişlerdir. Lice formasyonu Yeşilova (2012) tarafından Yapılar ve Sulha Üyeleri olarak iki farklı litostratigrafi birimine ayrılmış, Siirt ilinin merkez ilçesine bağlı Akyamaç, Aktaş, Doluharman köyleri ile Siirt ilinin Kurtalan ilçesine bağlı Uluköy ve Yanarsu Köyleri çevresinde yüzeylenen ve çamurtaşı, jips, kumtaşı ve çakıltaşından meydana gelen kısmı Yapılar üyesi olarak tanımlanmıştır (Şekil 2, 3). Yapılar üyesi, ismini Yanarsu, Uluköy ve Tütün köyleri boyunca uzanan Yapılar Dere'sinden almaktadır. Birim, Yanarsu, Uluköy ve Aktaş Köyleri'nde Sulha üyesi üzerinde uyumludur. Aktaş, Doluharman ve Akyamaç Köyleri'nin bulunduğu hat boyunca ise Germik Formasyonu'nun üzerine açısal uyumsuzlukla gelmektedir. Yapılar üyesi olarak tanımlanan kayaçlar karasaldan denizele doğru değişen (sırasıyla akarsu-taşkın ovası-sığ deniz) çökelme ortamlarının ürünüdür (Yeşilova, 2012).

Bu çalışmanın yapıldığı Siirt ilinde önemli bazı metalik madenler ve endüstriyel hammaddeler bulunmaktadır. Türkiye'nin önemli masif sülfit bakır yataklarından biri Şirvan ilçesindeki Madenköy bakır yatağıdır. Baykan ilçesinde krom cevheri bulunmakla birlikte küçük boyutlarda olmaları nedeniyle önemli bir potansiyele sahip değillerdir (MTA, 2010). Batman-Siirt arasında Türkiye'nin önemli alçıtaşı sahalarından biri bulunmaktadır. Birinci kalite olan alçıtaşları her sektörde kullanılmaya uygun özelliklere sahiptir. Baykan ilçesinde blok alınabilme özelliğinde önemli mermer rezervi bulunmaktadır. Kurtalan ilçesindeki önemli miktarda kireçtaşı ve kil rezervlerinin de çimento yapımına uygun olduğu tespit edilmiştir (MTA, 2010). Yeşilova & Helvacı (2012b), Lice formasyonunun Baykan, Kurtalan ve Şirvan yörelerinde yüzeylenen kesimini çalışmış, killi ve tuzlu kayaçlarının ekonomik önemini ortaya koymuşlardır.

Bu çalışma kapsamında Lice formasyonunun Yapılar üyesine ait sedimanter kayaçlarının mineralojik, petrografik, jeokimyasal özellikleri ile ekonomik potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

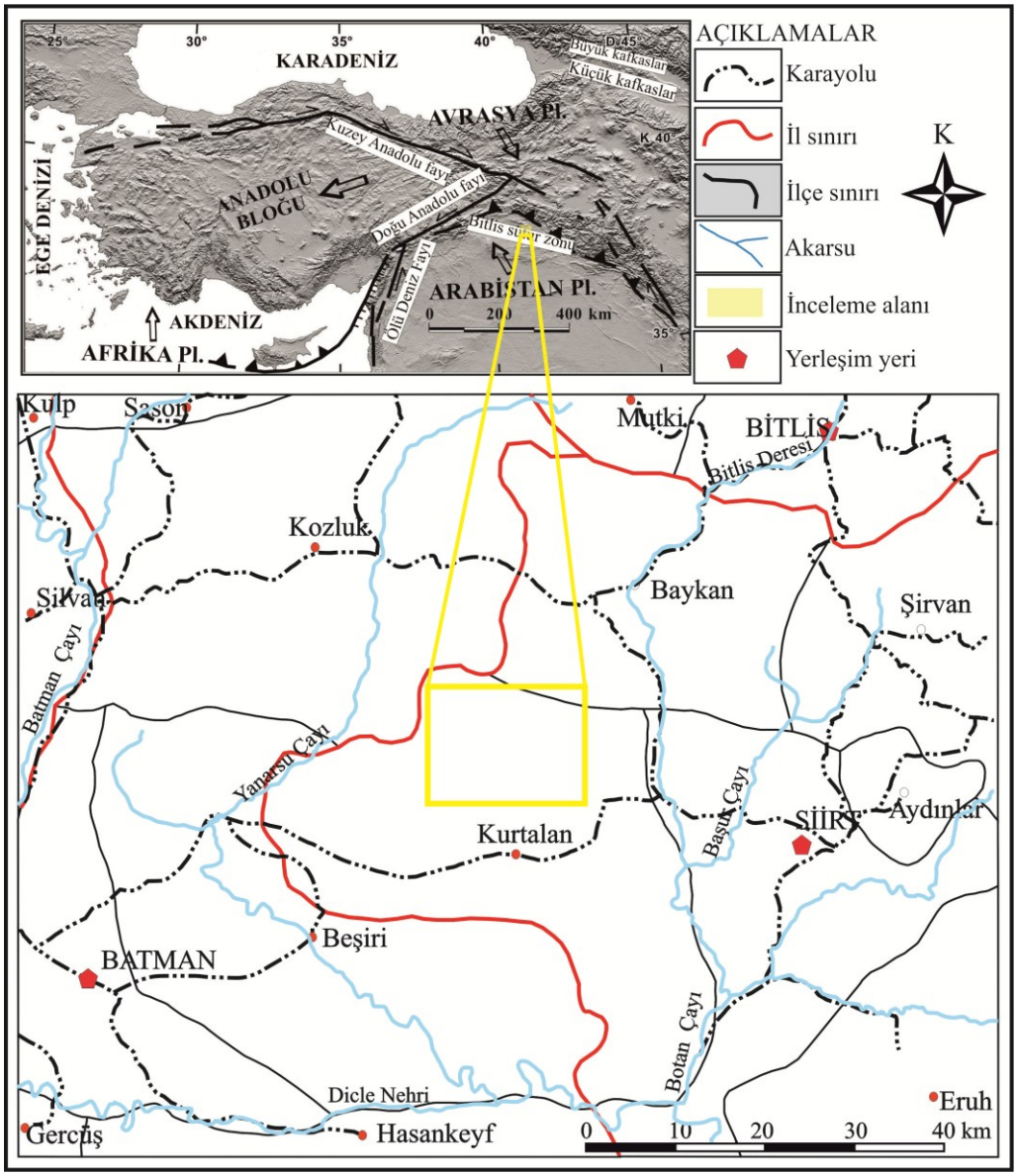
Lice formasyonunun Yapılar üyesi olarak tanımlanmış (Yeşilova, 2012) birimden arazi çalışmalarında 3 stratigrafi kesiti ölçülmüş ve toplam 45 örnek alınmıştır (Şekil 3,4). SRV ve NY kodlu

kesitler Uluköy'ün batısında; STA kodlu kesit Uluköy'ün doğusunda, Kayabağlar köyünün kuzeydoğusunda ölçülmüştür. STA kesiti Yapılar üyesinin alt kesimini (akarsu çökelleri), SRV kesiti orta kesimini (taşkın ovası çökelleri), NY kesiti üst kesimini (sığ deniz çökelleri) temsil etmektedir (Şekil 4).

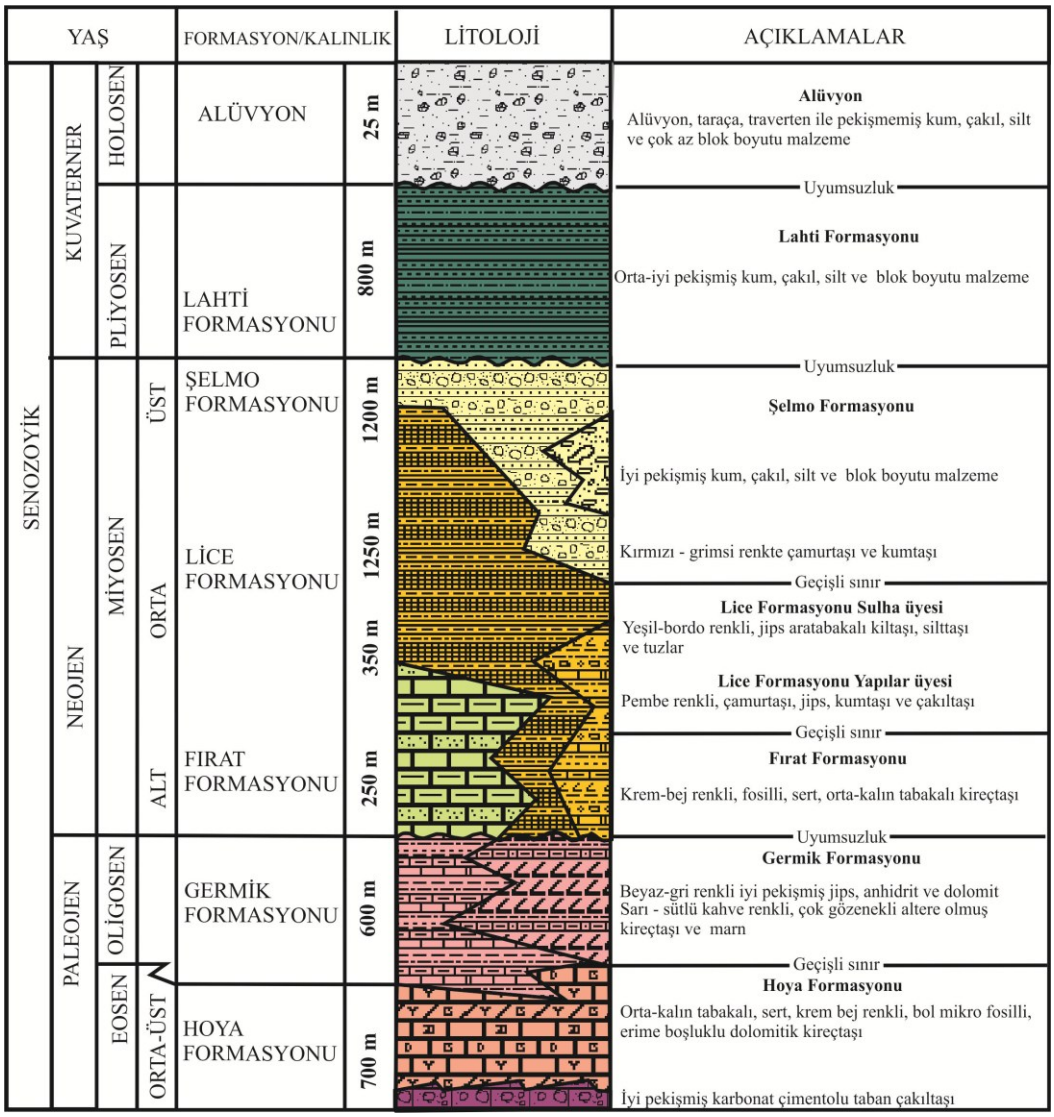
STA kesitinde kumtaşı baskın kayaç türüdür. Tabanda kırmızı renkli, kalın katmanlı, kaba kumtaşı tabakaları bulunur. Kumtaşlarının kalınlıkları ve tane boyları istifin üst kesimlerine doğru azalmaktadır. Bu kesimde açık kırmızı renkli ince-orta tabakalı çamurtaşları, jips ve killi jips ile ardalanmalıdır. İstifin en üstündeki jipsler çamur oyukları içermektedir.

SRV kesitinde jips baskındır. İstifin tamamı jips ve killi jipslerle ardalanmalı kırıntılı kayaçlardan (kumtaşı, çamurtaşı, silttaşı ve kiltaşı) oluşmuştur. Kayaçların tümü ince tabakalıdır. İstifin üst kesimine doğru kumtaşlarının oranı artmaktadır.

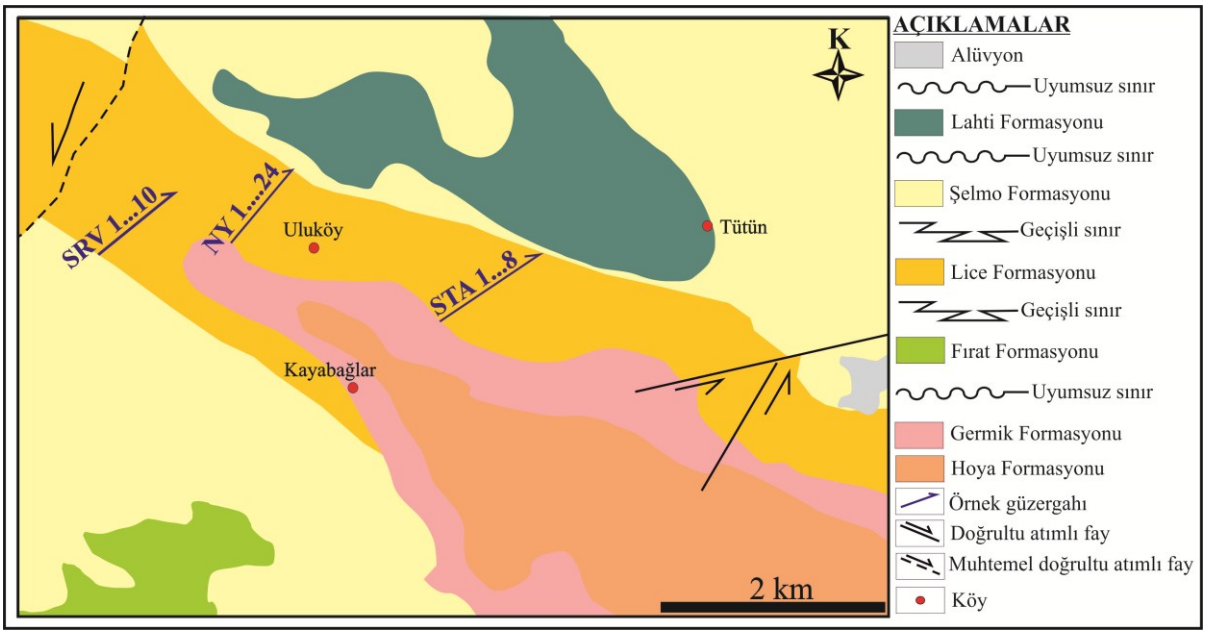
NY kesiti ince taneli-orta tabakalı kumtaşlarıyla başlar. Kumtaşlarının üzerine, yer yer jips nodülleri içeren, açık kırmızı renkli, ince-orta tabakalı çamurtaşları gelmektedir. Çamurtaşları, kuruma çatlakları içermektedir. Bu çatlakların içinde lifsi jipsler bulunmaktadır. İstifin üst kesimine doğru ince kumtaşı ve çamurtaşı tabakaları ve normal derecelenmeli, orta-kalın tabakalı açık kırmızı renkli çakıltaşları gözlenmektedir. Başlıca bileşeni kireçtaşı çakılı olan bu konglomeraların, bağlayıcı malzemesi karbonat çimentodur. İstif, ince–orta tabakalı kireçtaşları ile sonlanmaktadır.



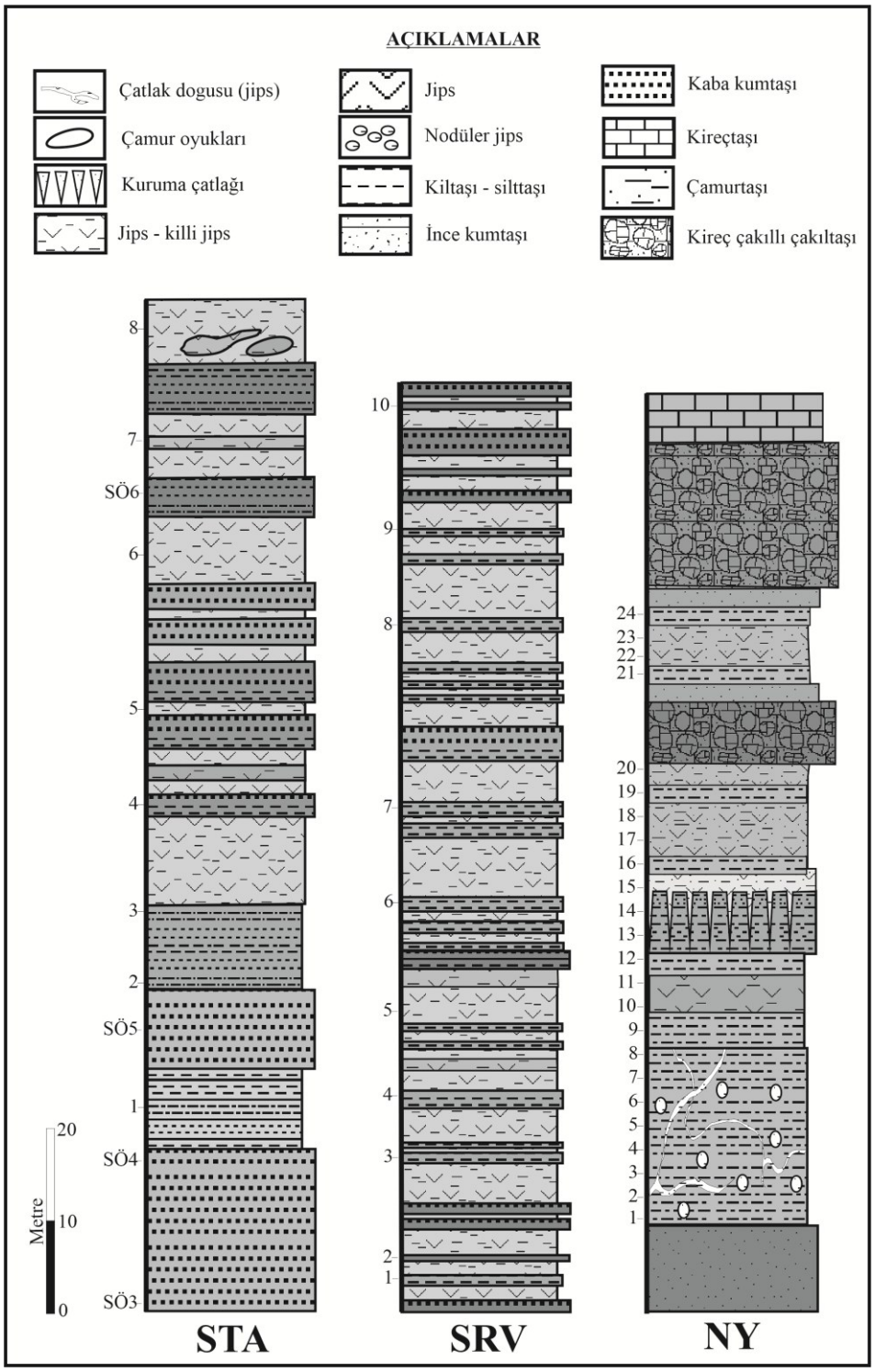

Şekil 1. Çalışma alanının yer bulduru haritası (Yeşilova (2012)'den yararlanılarak çizilmiştir).




Şekil 2. Çalışma alanı ve civarının genelleştirilmiş sütun kesiti (Yeşilova (2012)'den değiştirilmiştir).




Şekil 3. Jeoloji ve örnek lokasyon haritası (Yeşilova (2012)'den yararlanılmıştır).




Şekil 4. Ölçülü stratigrafi kesitleri.

Ölçülü stratigrafi kesitleri boyunca alınan 45 adet sedimanter kayaç örneği çalışmanın malzemesini oluşturmuştur. Van YYÜ Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Sedimantoloji ve Tektonik Laboratuvarında hazırlanan örnekler MTA Genel Müdürlüğü'ne gönderilmiştir.

MTA Genel Müdürlüğü MAT Daire Başkanlığı laboratuvarlarında bu örneklerden 40 tanesi üzerinde XRD analizi, 14 örneğin XRF analizi, 5 örneğin özgül yüzey alanı tayini testi ve pişirme deneyi ile 5 örneğin ince kesiti yaptırılmıştır.

Araziden ince kesiti yapılmak üzere alınmış en az 5x5x5 cm boyutlarındaki masif ve mümkün olduğunca altere olmamış örnekler, kayaç kesme cihazı ile uygun boyutlarda kesilerek 28x48x1 mm ebatlarındaki lam üzerine araldit ile yapıştırılmıştır. Hazırlanan örnekler uygun incekesit boyutu olan 30 µm boyutuna Struers Discoplan marka vakumlu incekesit cihazı kullanılarak inceltilmiştir. İnceltilen kesitin üzeri lamel ile kapatılarak petrografik analize hazır hale getirilmiştir. MTA'da yaptırılan beş ince kesit Van YYÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde Leica marka polarizan mikroskop altında incelenerek fotoğrafları çekilmiştir. Örneklerin tane boyları Wentworth (1922) tane boyu ölçeğine göre değerlendirilmiş, ince kesit petrografisi çalışmalarında Adams ve ark. (1984)'ten yararlanılmıştır. Kumtaşları Dott (1964)'e göre sınıflandırılmıştır.

XRD analizi yapılacak örnekler öncelikle etüvde kurutulmuştur. Kurutulan örnekler çeneli kırıcılarla parçalandıktan sonra öğütücüde < 0.062 mm tane boyutuna gelene kadar öğütülmüş ve 325 lik mesh aralıklı elek kullanılarak elenmişlerdir. Elek üstünde kalan taneler elekten geçecek boyuta gelene kadar öğütülmüş ve alınan örneğin tümü elekten geçtikten sonra elde edilen toz örnek, daha önce kullanılmamış, kapaklı numune saklama kabına alınmıştır. Kabın üstüne örnek numarası ve işareti yazılarak XRD analizine hazır hale getirilmiştir. Toz örneklerin XRD analizleri Cu X-ışın tüplü, LynxEye Xe-T algılayıcılı ve 90 numune yükleyiciye sahip Bruker D8 Advance cihazı ile 4-70 2θ açıları arasında, 0.040 basamak boyu, 40 s adım başına süre katsayıları ile 40 kV-40 mA voltaj altında yapılmıştır. XRD detay kil analizleri için örneklerden süspansiyon yöntemi ile kil mineralleri zenginleştirilerek cam üzerine dört adet preparat hazırlanmıştır. Bu preparatlar havada kurutulmuş, etilen glikol ile 4 saat 70 ˚C'lik etüvde doyurulmuş, 350˚C'de 4 saat ve 550˚C'de 4 saat fırınlanmış şekilde hazırlanarak XRD cihazında 4˚-30˚ 2Θ aralığında, 0.039˚ adım aralığında, 0.0030 s adım başına ölçüm zamanı şartlarında çekimler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm kırınım grafiklerinin ham verileri, X'Pert HighScore programı yardımıyla birleştirilmiş, Hanawalt yöntemi kullanılarak değerlendirmiştir. Hanawalt ve ark. (1938) tarafından geliştirilen bu yönteme göre öncelikle piklerin 2θ açıları d(Å)'ya çevrilir. Şiddeti en fazla olan desenden başlanarak, en şiddetli üç pik değerlendirilir ve indeks kitabından yararlanılarak uygun mineralle eşleştirilir. Tüm pikler değerlendirilene kadar işleme devam edilir. Bu çalışmada mineral tayinleri Brown & Brindley (1980) ile Çelik-Karakaya (2006)'dan yararlanılarak yapılmıştır. Kırınım grafikleri üzerinde gösterilen minerallerin simgeleri için Whitney & Evans (2010) ile Warr (2020 ve 2021) çalışmalarından yararlanılmıştır.

XRF analizleri için örnekler 75 mikrona kadar öğütülmüş, 105 santigrat derecede kurutulmuş, belli oranda bağlayıcı (selüloz) ile homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra 40 ton basınç altında sıkıştırılarak tablet haline getirilen örnekler Thermo ARL Performx Advanced WD-XRF (4200) spektrometresi kullanılarak analiz edilmiştir. Analizlerde ticari bir yarı-kantitatif program olan UniQant programından yararlanılmıştır. Ateş zayiatı analizleri 1100 santigrat derecede yapılmıştır. Tüm sonuçlar %100 normalize edilmiştir.

Arazi çalışmaları sürecinde endüstriyel testleri yapılmak üzere alınan kilce zengin 5 örnek üzerinde pişirme testi ve özgül yüzey alanı tayini deneyi yapılmıştır. Pişirme deneyi için 500-1000 g arasında ağırlığa sahip örnekler üzerinde, 1600 °C'ye kadar ısıtma kapasiteli etüvde 5 °C/dk ısıtma hızı uygulanmıştır. Örnekler farklı sıcaklık koşullarında 10'ar dakika bekletilmiştir.

Özgül yüzey alanı tayini deneyleri yaklaşık 100 g ağırlığındaki örnekler üzerinde yapılmıştır. Deneyler, Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yöntemiyle gerçekleştirilmiş; 100 °C sıcaklıkta, 6 saat 20 dakika süreli gaz giderme işlemi yapılmıştır.

Van YYÜ Bilim Uygulama ve Araştırma Merkezi (BUVAM) SEM laboratuvarında 5 örneğin SEM ve EDS araştırmaları yapılmıştır. SEM analizinde morfolojik özellikler hakkında daha geniş bilgiler sunan İkincil Elektron (SE) algılayıcısı tercih edilmiştir. Mikrokimyasal analizler ise FE-Sem cihazına bağlı AMETEK EDAX marka EDX algılayıcısı ile yapılmıştır. SEM ve EDX çalışmaları Welton (1984)'ten yararlanılarak yorumlanmıştır.

## 3. Bulgular

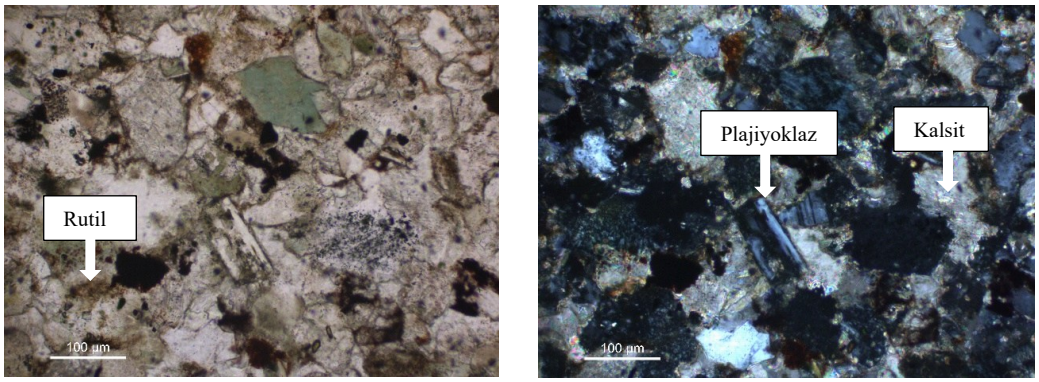
### 3.1. Optik mikroskop çalışmaları

İnce kesiti yaptırılan 5 örnek polarizan mikroskop altında incelenerek petrografik çalışma yürütülmüştür (Şekil 5-9). İnce kesitleri yaptırılan 5 örneğin petrografik çalışmaları sonucunda 4 örnek kumtaşı olarak tanımlanmıştır. Dott (1964) sınıflamasına göre 3 örnek litik arenit (litarenit) ve 1 örnek

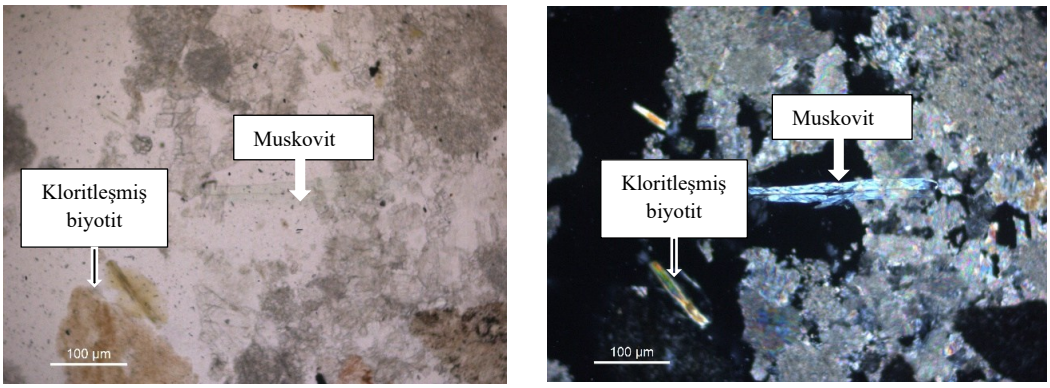
litik vake olarak sınıflandırılmıştır. İnce kesit petrografisi çalışmalarında kloritleşmiş biyotit minerallerine rastlanması kloritlerin orjinini açıklamıştır. Ayrıca kumtaşı örneklerinde rutil minerallerinin belirlenmiş olması, XRF ve EDX analizlerinde belirlenen titan oksitin rutil mineraliyle ilişkili olduğunu göstermiştir. Bileşenlerin çoğunlukla köşeli-az köşeli olmaları nedeniyle yakın bir kaynaktan taşındıkları yorumu yapılmıştır.

Jips ince kesitinde jips ve anhidrit düzensiz kristaller halinde gözlenmiştir. Buna karşın dolomit özşekilli kristaller şeklindedir. Ayrıca feldispat grubu minerallerden plajiyoklaz polisentetik ikizlenmesiyle ayırt edilmiştir. Ayrıca plajiyoklazlarda killeşme nedeniyle kirli bir görüntü mevcuttur.

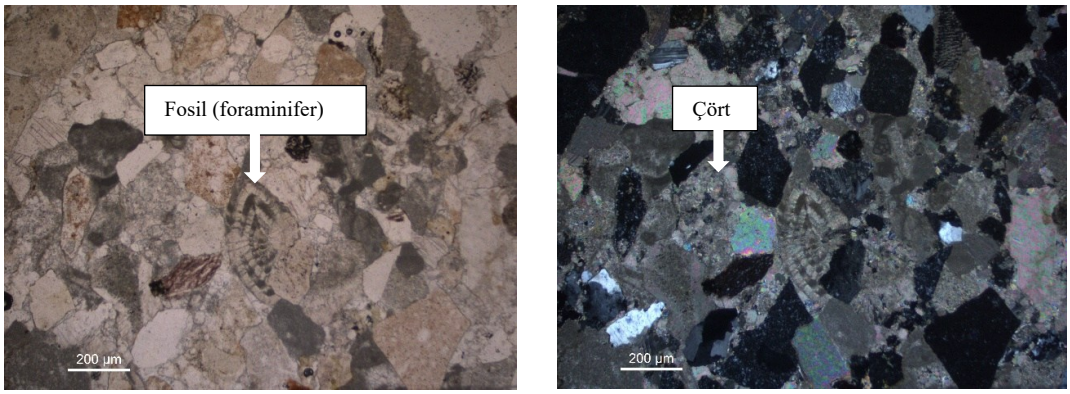
Optik mikroskop çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de sunulmuştur.



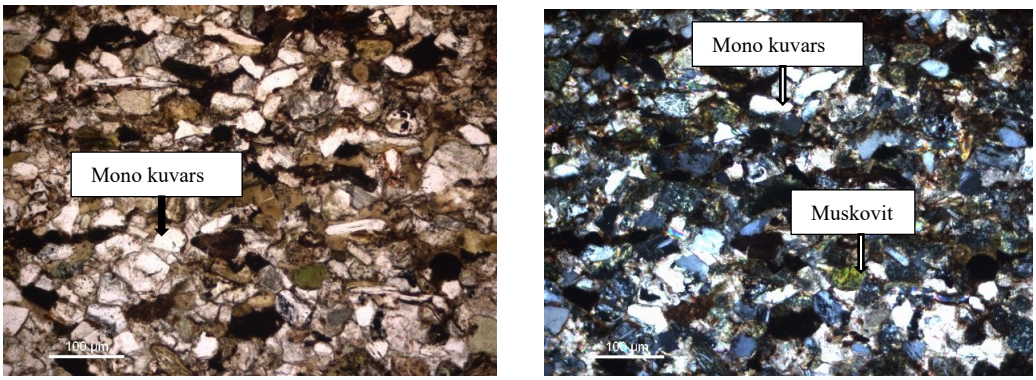

Şekil 5. Siirt örnek (SÖ) 3 numunesinin birinci nikol ve ikinci nikol mikrofotoğrafları.



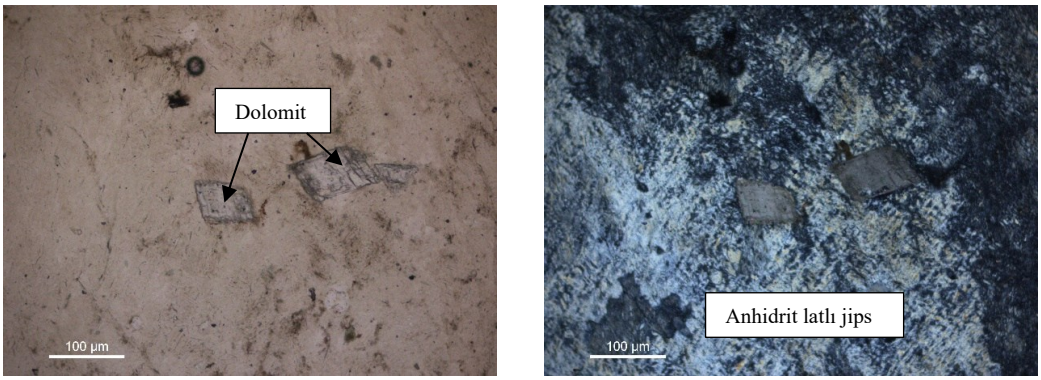

Şekil 6. Siirt örnek (SÖ) 4 numunesinin birinci nikol ve ikinci nikol mikrofotoğrafları.




Şekil 7. Siirt örnek (SÖ) 5 numunesinin birinci nikol ve ikinci nikol mikrofotoğrafları.




Şekil 8. Siirt örnek (SÖ) 6 numunesinin birinci nikol ve ikinci nikol mikrofotoğrafları.



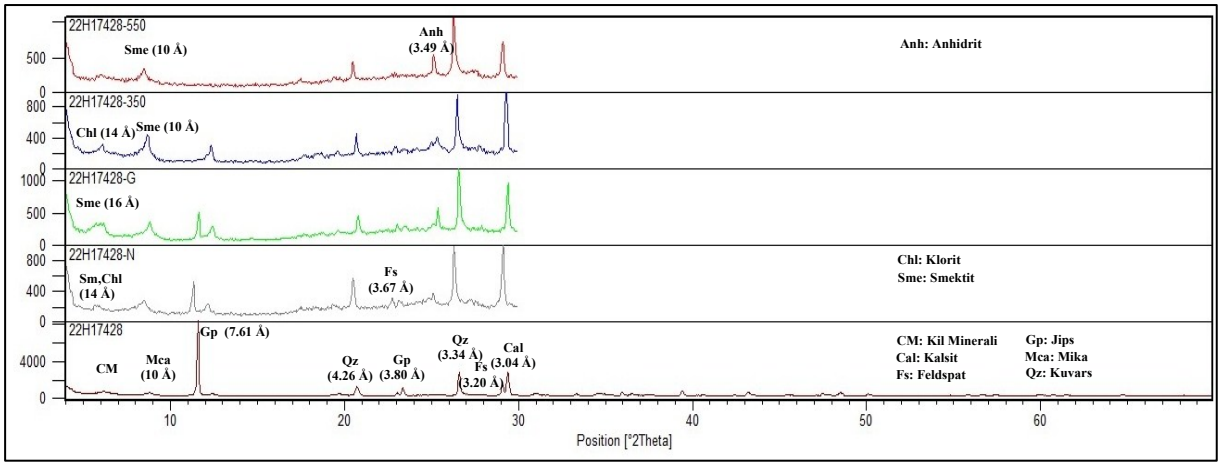

Şekil 9. SRV-5 İnce Kesit numunesinin birinci nikol ve ikinci nikol mikrofotoğrafları.

Çizelge 1. Petrografi çalışmalarının sonuçları

| Sıra No | Örnek No | Genel Görünüm | Bağlayıcı malzeme | Mineralojik Bileşim | Bozunma | Dokusal Olgunluk | Mineralojik Olgunluk | Sınıflandırma |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Siirt örnek (SÖ) 3 | Taneler az yuvarlak-az köşeli olup küresellikleri düşüktür | Kalsit çimento | Kuvars (monokristalin), sedimanter kayaç parçaları, feldispat mineralleri (plajiyoklaz), mika mineralleri, klorit ve demir oksit mineralleri | Feldispatlarda killeşme | Olgun değil | Olgun değil | Feldispatlı litarenit |
| 2 | Siirt örnek (SÖ) 4 | Bileşenler çoğunlukla köşeli-az köşeli olup küresellikleri düşüktür | Kalsit çimento | Sedimanter kayaç parçaları (fosil, çört), mika mineralleri (muskovit ve biyotit) | Biyotitlerde kloritleşme | Olgun değil | Olgun değil | Litarenit |
| 3 | Siirt örnek (SÖ) 5 | Bileşenler köşeli ve az köşeli olup küresellikleri değişkendir | Kalsit çimento | Sedimanter kayaç parçacıkları (özellikle fosiller) ve feldispat (plajiyoklaz) | Feldispatlarda killeşme | Olgun değil | Olgun değil | Litarenit |
| 4 | Siirt örnek (SÖ) 6 | Bileşenler yassı olup küresellikleri değişkendir | Kil matriks | Kuvars (Monokristalin), feldispat ve mika mineralleri (Muskovit) | Feldispatlarda killeşme | Olgun değil | Olgun değil | Litik vake |
| 5 | SRV-5 | Jips ve anhidrit düzensiz kristalli, dolomit mineralleri öz şekilli kristaller halinde gözlenmektedir | - | Feldispat (plajiyoklaz), dolomit ve anhidrit latları | Feldispatlarda killeşme | - | - | Jips |

### 3.2. XRD analizleri

XRD analizi yapılan her bir örneğe ait kırınım grafikleri birleştirilerek (Şekil 10) değerlendirilmiştir. Birleştirilmiş kırınım grafiklerinde en altta tüm kayaç kırınım grafiği bulunmaktadır. Örneklerin kil kısmı kırınım grafikleri ise aşağıdan yukarıya doğru; havada kurutulmuş (N), etilen glikollü (EG), 350˚C'de fırınlanmış (350) ve 550˚C'de fırınlanmış (550) şekilde sunulmuştur. Minerallerin karakteristik yansıma pikleri (Çizelge 2) kullanılarak örneklerin mineralojik bileşimleri belirlenmiştir (Çizelge 3). Numunelerin tüm kayaç bileşimlerindeki mineraller kil, kuvars, mika, feldspat, kalsit, dolomit, jips ve bassanit olarak saptanmıştır. Jips ve bassanit aynı örneğin toz kırınım grafiklerinde birarada bulunmamaktadır. Gerek tüm kayaç gerekse kil kısmı normal çekimlerinde jips ya da bassanit saptanmış örneklerin 350 ºC'de ve 550 ºC'de fırınlanmış çekimlerinde anhidrit tespit edilmiş; jips ve bassanit belirlenmemiştir. Bu durum jips/bassanit minerallerinin fırınlama işlemi sırasında sularını kaybederek anhidrit minerallerine dönüşümünü göstermektedir. Kil kısmı analizlerinin çoğunda klorit minerali saptanmıştır. Klorit mineralinin biyotit mineralinin bozunmasıyla oluştuğu değerlendirilmiştir. SRV kesitinin kiltaşı örneklerinde smektit belirlenmiştir.




Şekil 10. SRV-1 nolu örneğin birleştirilmiş XRD grafikleri.

Çizelge 2. XRD analizleriyle belirlenen minerallerin karakteristik yansıma değerleri.

| | | Karakteristik yansıma değerleri | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Mineral** | Tüm kayaç | Havada kurutulmuş (N) | Etilen Glikollü (EG) | Fırınlanmış (350ºC) | Fırınlanmış (550ºC) |
| Kuvars | | 3.34 Å, 4.26 Å, 2.46 Å | | | |
| Feldispat | | 6.39 Å, 3.67 Å, 3.20 Å | | | |
| Mika | | 9.9-10.1 Å, 4.9-5.0 Å | | | |
| Kalsit | | 3.04 Å, 3.86 Å, 2.28 Å | | | |
| Dolomit | | 2.89 Å, 2.67 Å, 2.19 Å | | | |
| Jips | | 7.61 Å, 3.80 Å, 3.07 Å | | | |
| Bassanit | | 6.01 Å, 3.0 Å, 3.46 Å | | | |
| Anhidrit | | | | 3.49 Å, 2.85 Å, 2.33 Å | 3.49 Å, 2.85 Å, 2.33 Å |
| Smektit | | 14 Å | 16 Å | 10 Å | 10 Å |
| Klorit | | 14.0-14.4 Å | 14.0-14.4 Å | 14.0-14.4 Å | 13.8-13.9 |

Çizelge 3. Örneklerin mineralojik bileşimleri.

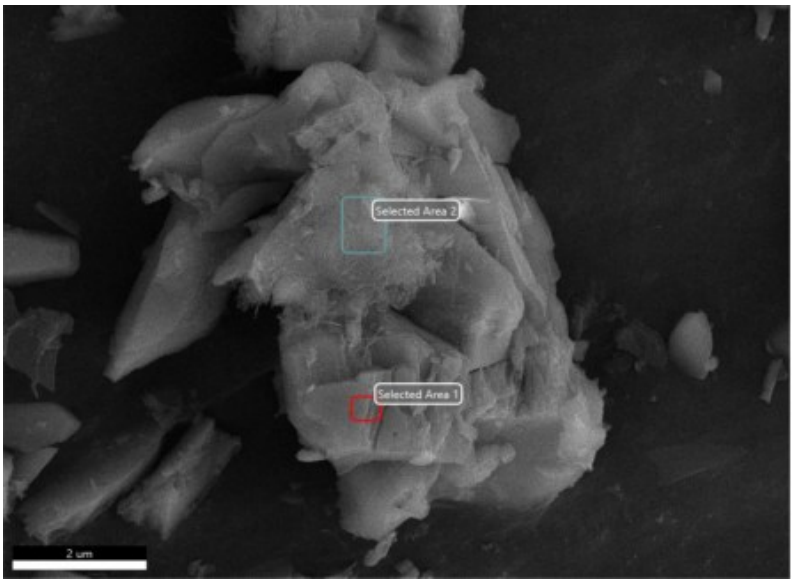
| Örnek | Kayaç | Tüm Kayaç | | | | | | | Kil Kısmı | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| No | Türü | Kuvars | Feldspat | Mika | Jips | Bassanit | Kalsit | Dolomit | Kil | Klorit | Smektit |
| SRV- 1 | Kiltaşı | + | + | + | + | - | + | - | + | + | + |
| SRV- 2 | Kiltaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | + |
| SRV- 3 | Kiltaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | + |
| SRV- 4 | Kiltaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | + |
| SRV- 6 | Kiltaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | + |
| SRV- 7 | Kiltaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | + |
| SRV- 8 | Kiltaşı | + | + | + | - | - | + | + | + | + | + |
| SRV- 9 | Kiltaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | + |
| SRV- 10 | Kiltaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | + |
| NY- 1 | Çamurtaşı | + | + | + | - | - | + | + | + | + | - |
| NY- 2 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | - |
| NY- 3 | Çamurtaşı | + | + | + | - | + | + | + | + | + | - |
| NY- 4 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | + | + | - | - | - |
| NY- 5 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | + | + | - | - | - |
| NY- 6 | Jips | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - |
| NY- 7 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | - |
| NY- 8 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - |
| NY- 9 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | - | - | + | + | - |
| NY- 10 | Jips | + | + | - | + | - | - | - | - | - | - |
| NY- 11 | Jips | + | + | - | + | - | - | - | - | - | - |
| NY- 12 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | - | - | + | + | - |
| NY- 13 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | - |
| NY- 14 | Jips | + | + | - | + | - | - | - | - | - | - |
| NY- 16 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | + | + | - | - | - |
| NY- 17 | Jips | + | + | - | + | - | - | - | - | - | - |
| NY- 18 | Jips | + | + | + | + | - | + | + | + | + | - |
| NY- 19 | Çamurtaşı | + | + | + | - | - | + | + | + | + | - |
| NY- 20 | Jips | + | + | + | + | - | + | + | - | - | - |
| NY- 21 | Çamurtaşı | + | + | + | - | - | + | + | + | + | - |
| NY- 22 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | - |
| NY- 23 | Jips | + | - | + | + | - | - | - | - | - | - |
| NY- 24 | Çamurtaşı | + | + | + | - | + | + | + | + | + | - |
| STA- 1 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | - |
| STA- 2 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | - |
| STA- 3 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | - |
| STA- 4 | Çamurtaşı | + | + | + | + | - | + | + | + | + | - |
| STA- 5 | Jips | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - |
| STA- 6 | Jips | + | + | + | + | - | - | - | - | - | - |
| STA- 7 | Jips | + | + | - | + | - | - | - | - | - | - |
| STA- 8 | Jips | + | + | - | + | - | - | - | - | - | - |

### 3.3. SEM-EDX çalışmaları

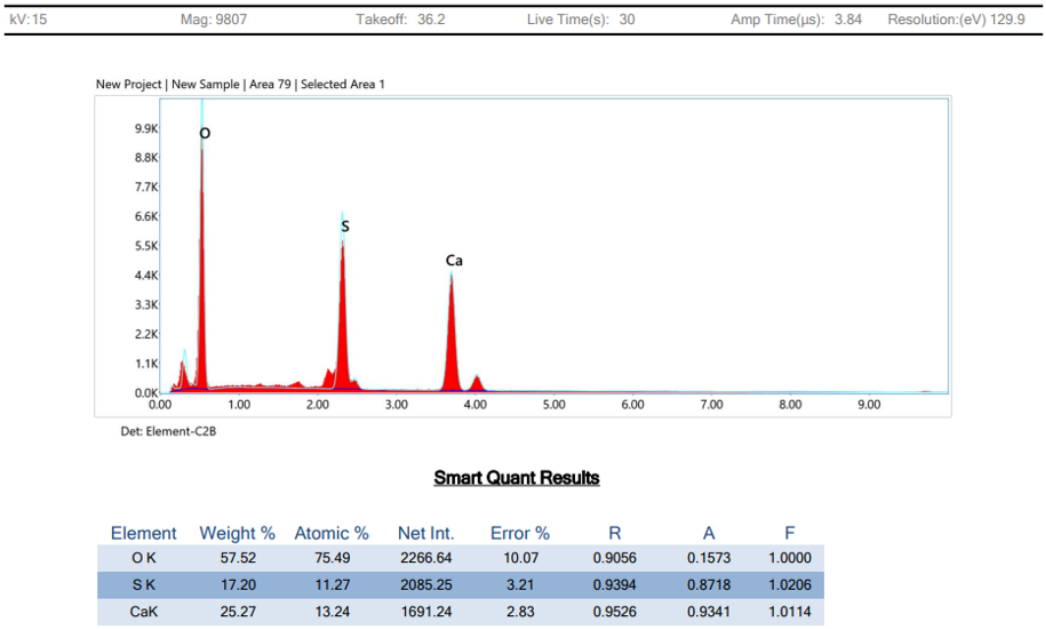
SEM ve EDX çalışmaları NY-1, NY-2, NY-3, NY-21 ve NY-24 nolu örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu 5 örneğin bileşenlerinin mikromorfolojik özellikleri incelenirken ikincil elektron (SE) algılayıcısı tercih edilmiştir. Mikrokimyasal analizler ise FE-Sem cihazına bağlı EDX algılayıcısı ile yapılmıştır. NY-3 nolu çamurtaşı örneğinde belirlenmiş olan jips mineraline ait mikrofotoğraf ve mikrokimyasal analiz sonucu Şekil 11'de sunulmuştur. Jips mineralleri genellikle prizmatik, özşekilli-yarı özşekilli gözlenmektedir.

### 3.4. XRF analizleri

XRF yöntemiyle 14 örneğin kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Örneklerden 5 tanesi kiltaşı, 4 tanesi çamurtaşı ve 5 tanesi jips'tir. XRF majör oksit sonuçları Çizelge 4'te, minör oksit sonuçları Çizelge 5'te (element simgelerinin alfabetik sırasıyla) sunulmuştur.




(a)




**Smart Quant Results**

| Element | Weight % | Atomic % | Net Int. | Error % | R | A | F |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| O K | 57.52 | 75.49 | 2266.64 | 10.07 | 0.9056 | 0.1573 | 1.0000 |
| S K | 17.20 | 11.27 | 2085.25 | 3.21 | 0.9394 | 0.8718 | 1.0206 |
| CaK | 25.27 | 13.24 | 1691.24 | 2.83 | 0.9526 | 0.9341 | 1.0114 |

(b)

Şekil 11. NY-3 nolu örnekte belirlenen jips mineralinin a) SEM mikrofotoğrafı b) EDX analiz sonucu.

Çizelge 4. XRF majör oksit sonuçları

| Sıra No | Örnek No | Kayaç Türü | $Al_2O_3$ (%) | CaO (%) | $Fe_2O_3$ (%) | $K_2O$ (%) | MgO (%) | MnO (%) | $Na_2O$ (%) | $P_2O_5$ (%) | $SiO_2$ (%) | $TiO_2$ (%) | Ateş Zayiatı (%) | Toplam (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | SRV- 1 | Kiltaşı | 9.9 | 17.0 | 5.5 | 2.9 | 6.3 | 0.1 | 0.9 | 0.1 | 32.6 | 0.4 | 11.60 | 87.3 |
| 2 | SRV- 2 | Kiltaşı | 9.4 | 16.7 | 5.0 | 2.6 | 6.3 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 30.8 | 0.4 | 12.60 | 84.3 |
| 3 | SRV- 4 | Kiltaşı | 10.9 | 14.4 | 6.1 | 3.2 | 7.2 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 35.8 | 0.5 | 13.20 | 91.8 |
| 4 | SRV- 7 | Kiltaşı | 9.4 | 15.2 | 4.9 | 2.8 | 8.0 | 0.2 | 0.4 | 0.1 | 31.4 | 0.4 | 15.40 | 88,2 |
| 5 | SRV- 9 | Kiltaşı | 11.0 | 13.3 | 6.1 | 3.1 | 7.8 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 35.1 | 0.5 | 11.60 | 89.0 |
| 6 | NY- 6 | Jips | 0.3 | 32.3 | 0.2 | <0.1 | 0.5 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 1.5 | <0.1 | 17.70 | 52.5 |
| 7 | NY- 7 | Çamurtaşı | 4.5 | 19.9 | 3.4 | 0.8 | 8.5 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 24.0 | 0.4 | 19.70 | 81.3 |
| 8 | NY- 10 | Jips | 0.7 | 31.6 | 0.4 | 0.1 | 1.4 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 3.1 | 0.1 | 17.00 | 54.4 |
| 9 | NY- 11 | Jips | 0.2 | 32.8 | 0.1 | <0.1 | 0.4 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 0.7 | <0.1 | 17.50 | 51.7 |
| 10 | NY- 13 | Çamurtaşı | 5.9 | 17.5 | 4.3 | 0.9 | 8.9 | 0.1 | <0.1 | 0.1 | 32.4 | 0.5 | 20.30 | 90.8 |
| 11 | NY- 14 | Jips | 0.5 | 32.4 | 0.3 | 0.1 | 1.0 | <0.1 | <0.1 | <0.1 | 2.5 | 0.1 | 14.80 | 51.7 |
| 12 | NY- 16 | Çamurtaşı | 5.9 | 18.3 | 4.5 | 1.2 | 8.5 | 0.1 | <0.1 | 0.1 | 36.3 | 0.5 | 18.70 | 94.1 |
| 13 | NY- 18 | Çamurtaşı | 5.6 | 13.2 | 5.7 | 1.0 | 10.5 | 0.1 | <0.1 | 0.1 | 45.0 | 0.5 | 17.40 | 99.1 |
| 14 | NY- 20 | Jips | 1.6 | 27.2 | 1.3 | 0.3 | 0.22 | 0.2 | <0.1 | <0.1 | 8.3 | 0.1 | 17.30 | 56.5 |

Çizelge 5. XRF minör oksit sonuçları

| Sıra No | Örnek No | Kayaç Türü | BaO (%) | $Bi_2O_3$ (%) | CdO (%) | $CO_3O_4$ (%) | $Cr_2O_3$ (%) | CuO (%) | F (%) | NiO (%) | PbO (%) | $Rb_2O$ (%) | $SO_3$ (%) | $SnO_2$ (%) | SrO (%) | $V_2O_5$ (%) | $Y_2O_3$ (%) | ZnO (%) | $ZrO_2$ (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | SRV-1 | Kiltaşı | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.03 | 0.01 | <0.01 | 0.03 | <0.01 | <0.01 | 11.60 | <0.01 | 0.04 | 0.02 | <0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 2 | SRV-2 | Kiltaşı | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.02 | <0.01 | <0.01 | 0.02 | <0.01 | <0.01 | 15.50 | <0.01 | 0.08 | 0.02 | <0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 3 | SRV-4 | Kiltaşı | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | <0.01 | 0.03 | <0.01 | 0.01 | 7.84 | <0.01 | 0.03 | 0.02 | <0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 4 | SRV-7 | Kiltaşı | 0.03 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.03 | <0.01 | <0.01 | 0.02 | <0.01 | <0.01 | 11.20 | <0.01 | 0.19 | 0.02 | <0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 5 | SRV-9 | Kiltaşı | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | <0.01 | 0.02 | <0.01 | 0.01 | 10.80 | <0.01 | 0.05 | 0.02 | <0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 6 | NY-6 | Jips | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 47.40 | <0.01 | 0.03 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 7 | NY-7 | Çamurtaşı | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.03 | <0.01 | <0.01 | 0.02 | <0.01 | <0.01 | 18.30 | <0.01 | 0.25 | 0.02 | <0.01 | <0.01 | 0.01 |
| 8 | NY-10 | Jips | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 45.50 | <0.01 | 0.07 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 9 | NY-11 | Jips | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 48.20 | <0.01 | 0.06 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 10 | NY-13 | Çamurtaşı | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.02 | <0.01 | <0.01 | 8.74 | <0.01 | 0.23 | 0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 11 | NY-14 | Jips | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 48.20 | <0.01 | 0.04 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |
| 12 | NY-16 | Çamurtaşı | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.21 | 0.01 | <0.01 | 0.03 | <0.01 | <0.01 | 2.21 | <0.01 | 3.24 | 0.03 | <0.01 | 0.01 | 0.08 |
| 13 | NY-18 | Çamurtaşı | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | 0.30 | <0.01 | <0.01 | 0.03 | <0.01 | <0.01 | 0.31 | <0.01 | 0.02 | 0.03 | <0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 14 | NY-20 | Jips | <0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | 43.30 | <0.01 | 0.04 | 0.01 | <0.01 | <0.01 | <0.01 |

XRF analizlerinde; jips minerallerini içeren numunelerde CaO (en düşük %18.3, en yüksek %32.8, ortalama %29.1) ve $SO_3$ oranları (en düşük %43.3, en yüksek %48.2, ortalama 46.52) yüksektir. MgO (en düşük %6.3, en yüksek %10.5, ortalama %8.0), $Al_2O_3$ (en düşük %4.5, en yüksek %11.0, ortalama %8.1), $Fe_2O_3$ (en düşük %3.4, en yüksek %6.1, ortalama %5.1) ve $SiO_2$ (en düşük %24.0, en yüksek %45.0, ortalama %33.7) içeriklerinin yüksek olduğu kiltaşı ve çamurtaşı numunelerinde özellikle kloritin varlığı dikkat çekicidir. Tüm örneklerde belirlenen kuvars minerali $SiO_2$ yüzde oranlarının genel olarak yüksek olmasını sağlamıştır. Ateşte kayıp oranlarının normalin üzerinde tespit edildiği örnekler karbonat içermektedir.

Terzibaşıoğlu (1995), Duda (1988) çalışmasını esas alarak, killerin çimento sanayiinde kullanılabilirliğinin, kimyasal analiz sonuçlarından yararlanılarak hesaplanacak üç ayrı parametrenin birlikte değerlendirilmesi yoluyla saptanabileceğine işaret etmiştir. Bunlar; Silika Modülü (S.M.), Alüminyum Modülü (A.M.) ve Toplam Alkali Modülüdür (T.A.M.). Silika Modülü,

$$S.M.= SiO_2/(Al_2O_3 + Fe_2O_3) \quad (1)$$

eşitliğiyle tanımlanmaktadır. Silika modülünün 2.2- 2.6 arasında olması istenmekte, bu değerlerden yüksek olması, klinkerin zor pişmesine, aşırı yakıt kullanımına, sinterleşme güçlüğüne neden olmaktadır. Bu durum çimentonun donmaya başlama süresini geciktirirken çimentonun dayanım kazanma sürecini sekteye uğratmaktadır (Terzibaşıoğlu, 1995).

$$A.M.=Al_2O_3/Fe_2O_3 \quad (2)$$

eşitliği Alüminyum Modülünü hesaplamak için kullanılmaktadır. Alüminyum modülü değerlerinin düşüklüğü klinkerleşme ısısının düşmesini ve yakıt tasarrufunu sağlamaktadır. Alüminyum modülü değerlerinin yüksekliği durumunda ise hızlı donabilen ve ilksel direnci yüksek çimento üretimi mümkün olmaktadır. Bu sebeple alüminyum modülü değerlerinin 1.5 ile 2.5 arasında yer alması istenmektedir (Terzibaşıoğlu, 1995). Toplam Alkali Modülünü hesaplamak için,

$$T.A.M.= Na_2O+K_2O \quad (3)$$

eşitliği kullanılır. T.A.M. miktarının yüksek olması çimento yapımında istenmemektedir. Alkali miktarının çok olması olumsuzluk yaratmakta, agregaların içerdiği çözülebilir silisle birleşmesi alkali reaktivitesi meydana getirebilmektedir. Bu sebepten alkali oranının en çok %2 olması istenmektedir. Bununla birlikte yüzde dörde kadar T.A.M. miktarı değerlerine sahip killerin çimento hammaddesi olarak işletilebileceği kabul edilmektedir (Terzibaşıoğlu, 1995).

XRF analizleri yapılan dokuz kil numunesinin silika, alüminyum ve toplam alkali modülleri hesaplanarak Çizelge 6'de sunulmuştur. Hesaplanan sonuçlar SRV-7 örneğinin çimento üretimine uygun değerlere sahip olduğunu göstermiştir.

Çizelge 6. Örneklerin S.M., A.M. ve T.A.M. değerleri ve çimento üretimi için uygunluğu

| Sıra No | Örnek No | Silika Modülü | Alüminyum Modülü | Toplam Alkali Modülü | Çimento Üretimine Uygunluk |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | SRV-1 | 2.1 | 1.8 | 3.8 | Uygun değil |
| 2 | SRV-2 | 2.1 | 1.9 | 2.9 | Uygun değil |
| 3 | SRV-4 | 2.1 | 1.8 | 3.5 | Uygun değil |
| 4 | SRV-7 | 2.2 | 1.9 | 3.2 | Uygun |
| 5 | SRV-9 | 2.1 | 1.8 | 3.4 | Uygun değil |
| 6 | NY-7 | 3 | 1.3 | 0.8 | Uygun değil |
| 7 | NY-13 | 3.2 | 1.4 | 0.9 | Uygun değil |
| 8 | NY-16 | 3.5 | 1.3 | 1.2 | Uygun değil |
| 9 | NY-18 | 4 | 1 | 1 | Uygun değil |

### 3.5. Endüstriyel testler

Seçilmiş 5 örnek üzerinde gerçekleştirilen pişirme testlerinin sonuçları Çizelge 7'de, özgül yüzey alanı tayini deney sonuçları Çizelge 8'de sunulmuştur.

Pişirme testleri sırasında ısıtma hızı 5 °C/dk uygulanmış, örnekler farklı sıcaklık koşullarında 10'ar dakika bekletilmiştir.

Çizelge 7. Pişirme testi sonuçları

| Pişme Sıcaklığı | NY--1 | | NY--2 | | NY--3 | | NY--21 | | NY--24 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Pişme Rengi | Pişme Durumu | Pişme Rengi | Pişme Durumu | Pişme Rengi | Pişme Durumu | Pişme Rengi | Pişme Durumu | Pişme Rengi | Pişme Durumu |
| 1150 °C | Kahve | Pişme | Kahve | Pişme | Açık kahve | Pişme | Koyu kahve | Pişme | Kahve | Pişme |
| 1200 °C | Koyu kahve | Sinterleşme | Koyu kahve | Sinterleşme | Koyu kahve | Sinterleşme | Koyu kahve | Sinterleşme | Koyu kahve | Sinterleşme |
| 1300 °C | Koyu kahve +yeşilimsi | Erime ve gaz çıkışı | Koyu kahve +yeşilimsi | Erime ve gaz çıkışı | Koyu kahve +yeşilimsi | Erime ve gaz çıkışı | Koyu kahve +yeşilimsi | Erime ve gaz çıkışı | Koyu kahve +yeşilimsi | Erime ve gaz çıkışı |

Pişirme testi sonuçları 1150 ºC'deki pişme renginin açık-koyu kahverengi arasında değiştiğini gösterirken; 1200 ºC'de koyu kahve, 1300 ºC'de koyu kahverengi ve yeşilimsi renk tonları elde edilmiştir. Numunelerde kaolen grubu kil bulunmaması ve açık renk tonlarında pişme rengi vermemelerinden dolayı seramik endüstrisinde kullanılamayacakları yorumu yapılmıştır. Kaolen grubu kil minerallerini içermemelerinin yanısıra, karbonatlı ve tuzlu mineralleri içermeleri numunelerin kiremit-tuğla hammaddesi olarak değerlendirilemeyeceği sonucunu doğurmaktadır.

Özgül yüzey alanı tayini Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yöntemiyle yapılmış, örneklerde 100 ºC sıcaklıkta, 6 saat 20 dakika süreli gaz giderme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 8'de görüleceği üzere örneklerin özgül yüzey alanı değerleri 60.2 m²/g - 34.3 m²/g arasında değişmektedir. Değerlerin nispeten düşük çıkması, örneklerin tamamına yakınında yüzey alanı değerleri yüksek olan simektit grubuna ait kil minerallerinin yokluğu ile ilişkilendirilmiştir.

Çizelge 8. Yüzey alanı tayini deney sonuçları

| Örnek No | Yüzey Alanı (m²/g) |
|---|---|
| NY-1 | 34.322 |
| NY-2 | 60.272 |
| NY-3 | 50.039 |
| NY-21 | 57.144 |
| NY-24 | 46.957 |

## 4. Tartışma ve Sonuç

İnceleme alanının içinde yeraldığı bölge, Orta Eosenden itibaren yavaş yavaş sığlaşmaya başlamıştır (Yeşilova & Helvacı 2012a; 2012b). Sığlaşmayla birlikte, bölgede evaporasyon hız kazanmıştır, karbonatlı kayaçlardan oluşan Hoya Formasyonu üzerine, evaporitlerden oluşan Germik ve Lice Formasyonları çökelmiştir (Yeşilova & Helvacı 2012a; 2012b). Yapılan arazi gözlemleri, mineralojik ve jeokimyasal çalışmalarda belirlenen evaporit ve kil mineralleri, önceki çalışmalarda belirtilen bu sığlaşmayı ve sığlaşma ile birlikte Neotetisin kapanmaya başladığı verisini desteklemektedir. Aynı zamanda, inceleme alanı ve yakın çevresine ait, benzer mineral parajenezlerinin gözlemlendiği bir çok çalışmada da benzer durumlar gözlemlenmekte ve evaporit çökelleri mevcut denizin son ürünleri olarak öne çıkmaktadır (Güngör-Yeşilova ve Tekin, 2007; Güngör-Yeşilova ve ark., 2020; Smirnov ve ark., 2022; Güngör Yeşilova, 2020; 2024).

Optik mikroskop çalışmaları sonucunda Yapılar Üyesi'nde tanımlanan kumtaşlarının genellikle litarenit ve litik vake özellikleri taşıdığı, bileşenlerin köşeli ve az yuvarlak tanelerden oluştuğu, kalsit

çimentonun yaygın olduğu ve feldispatlarda yaygın killeşmenin gözlendiği belirlenmiştir. Bu litolojik bileşim ve dokusal olgunluk, taşınım mesafesinin kısa, sedimantasyon sürecinin ise hızlı gerçekleştiğini düşündürmektedir. Söz konusu bulgular, Yeşilova & Helvacı (2012a; 2012b) tarafından Siirt–Baykan–Kurtalan sahasında tanımlanan akarsu–taşkın ovası–sığ deniz geçişli çökellerin dinamikleriyle uyumludur. Özellikle kloritleşmiş biyotit varlığı ve muskovit-feldispat içerikleri, sedimanter ortamın detritik karakterini ortaya koymaktadır. Bu minerallere, Bitlis Masifine ait kayaçların kaynaklık ettiği düşünülmektedir. Bununla birlikte, kloritli kil mineralojisi, yüzeylenmiş feldispatların ayrışmasıyla oluşmuş olup, post-tektonik diyajenez süreçlerinin aktifliğini vurgulamaktadır.

XRD analizlerinde jips ve bassanit minerallerinin belirlenmiş olması, Yapılar Üyesi içerisinde evaporitik fasiyeslerin varlığını kanıtlamaktadır (Yeşilova & Helvacı, 2012a). Yapılar Üyesi'nin içindeki evaporit minerallerinin yayılımı ve evrimi, birimin oluştuğu ortamın periyodik olarak denizel su giriş-çıkışlarıyla değişen, yarı kapalı ve sıcak/kurak iklim koşullarına sahip sığ deniz-lagün ortamları olduğunu göstermektedir. Bölgedeki ortam geçişleri, Güngör-Yeşilova (2024) tarafından geç Oligosen–erken Miyosen yaşlı Erzincan yöresi evaporitlerinde tanımlanan transgresif-regresif döngüsel istiflerle jeodinamik açıdan paralellik göstermektedir.

XRF analizleri, jips örneklerinde yüksek CaO (%27–33) ve $SO_3$ (%43–48) içerikleriyle sanayi tipi alçı taşı karakterini doğrulamaktadır. Bu kimyasal bileşim, Yeşilova ve Helvacı (2012b) tarafından tanımlanan Siirt–Şirvan–Baykan yöresindeki yüksek kaliteli jips seviyeleri ile niceliksel ve mineralojik olarak örtüşmektedir.

Çamurtaşı ve kiltaşı örneklerinde belirlenen yüksek $SiO_2$, $Al_2O_3$ ve $Fe_2O_3$ içerikleri, örneklerin çimento sektörü için hammadde niteliği taşıyabileceğini düşündürmektedir. Ancak, Terzibaşıoğlu (1995)'nin önerdiği modül hesaplamaları (Silika Modülü, Alüminyum Modülü ve Toplam Alkali Modülü) ışığında yalnızca SRV-7 örneğinin çimento üretimi açısından uygun değer aralıklarında olduğu belirlenmiştir. Bu durum, Yeşilova & Helvacı (2012b) tarafından belirtilen, Lice Formasyonu'na ait killi ve tuzlu birimlerin yüksek alkali içeriği nedeniyle sınırlı ekonomik değer taşıdığı yönündeki değerlendirmelerle tamamen uyumludur.

Pişirme testlerinde örneklerin 1150–1300 °C arasında kahverengi ve yeşilimsi tonlarda renk verdiği ve sinterleşme sonrası erimeye eğilimli oldukları görülmüştür. Bu bulgu, örneklerin kaolen grubu kil minerallerinden yoksun olduğunu ve seramik/kiremit üretimi açısından uygun olmadığını göstermektedir. Benzer sonuçlar, Muş Havzasındaki jipsli ve killi birimleri için de belirtilmektedir (Güngör-Yeşilova, 2020)

Yapılar Üyesi'nin mineralojik ve litolojik özellikleri, Güneydoğu Anadolu'daki Miyosen sonrası molas havzalarının tipik ürünleriyle benzerlik göstermektedir. Jips, dolomit, klastik ve karbonat birliktelikleri; Güngör-Yeşilova (2020; 2024) tarafından Muş ve Erzincan yöresinde tanımlanan Neotetis sonrası gelişen çökelme ortamlarının doğrudan karşılığı olarak yorumlanabilir.

Sonuç olarak;

1. Yapılar Üyesi, içerdiği evaporitik mineraller, klastik bileşenler ve karbonatlı kayaçlarıyla, sığ denizel çökelme ortamının ürünüdür.
2. Mineralojik bileşimin yanı sıra jeokimyasal özellikler dikkate alındığında, jipslerin yüksek kaliteli alçı hammaddesi olarak değerlendirilebileceği, killi kayaçların ise çimento üretimi açısından sınırlı potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir.
3. Gelecekte, Yapılar Üyesi'ne ait farklı lokasyonlardan alınacak örneklerle izotop analizleri ($\delta^{34}S$, $\delta^{18}O$, Sr izotopları) ve detaylı diyajenez modellemeleri yapılması önerilmektedir.

## Teşekkür

Bu makale Nihat SÜLÜNOĞLU'nun "Lice Formasyonu Yapılar Üyesi (Siirt Batısı) Sedimanter Kayaçlarının Mineralojik Özelliklerinin ve Ekonomik Önemlerinin Araştırılması" başlıklı yüksek lisans tezinden üretilmiştir. Tez, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (FYL-2022-10024 No'lu proje). Yazarlar Van YYÜ Rektörlüğü'ne ve ilgili birime teşekkür ederler.

**Kaynakça**

Adams, A. E., Mackenzie W. S., & Guilford, C. (1984). *Atlas of sedimentary rocks under the microscope*. Longman: Essex, UK.

Akıncı, A. C., Robertson, A. H., & Ünlügenç, U. C. (2016). Late Cretaceous–Cenozoic subduction–collision history of the Southern Neotethys: new evidence from the Çağlayancerit area, SE Turkey. *International Journal of Earth Sciences*, *105*(1), 315-337.

Brown, G., & Brindley, W. G. (1980). X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification* (pp. 411-438). Mineralogical Society of London Publication.

Darbaş, G., & Gül, M. (2006). Alacık formasyonuna (Kahramanmaraş havzası) ait kömürlü seviyelerin paleontolojisi. *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, *9*(2), 71-81.

Darbaş, G., & Gül, M. (2017). New observations of planktonic foraminifera from the Burdigalian-Langhian deposits (Kilisecik Formation) of Kahramanmaraş/Turkey. *Journal of African Earth Sciences*, *134*, 457-465. https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2017.07.010

Dott, R. H. (1964). Wacke, graywacke and matrix; what approach to immature sandstone classification?. *Journal of Sedimentary Research*, *34*(3), 625-632. https://doi.org/10.1306/74D71109-2B21-11D7-8648000102C1865D

Duda, W. H. (1988). *Cement Data Book Volume 3: Raw material for cement production*. French & European Publications. Berlin, Germany.

Duran, O., Şemşir, D., Sezgin, İ., & Perinçek, D. (1988). Güneydoğu Anadolu'da Midyat ve Silvan gruplarının stratigrafisi, sedimantolojisi ve petrol potansiyeli. *TPJD Bülteni*, *1*(2), 99-126.

Göncüoğlu, M. C. (2010). *Introduction to the Geology of Turkey: Geodynamic evolution of the pre-Alpine and Alpine terranes*. Ankara: General Directorate of Mineral Research and Exploration.

Gül, M., Gürbüz, K., Cronin, B. T., & Darbaş, G. (2024). Miocene marine successions in the northeast of Kahramanmaraş basin (SE Türkiye). *Mediterranean Geoscience Reviews*, *6*(4), 571-588.

Güngör Yeşilova, P. (2020). Bulanık (Muş) Paleojen evaporitlerinin petrografik-mineralojik incelemesi ve diyajenetik tarihçesi Petrographic-mineralogical examination and diagenetic history of the Paleogene evaporites in Bulanık (Muş), Turkey. *Maden Teknik ve Arama Dergisi, 162*, 85-94.

Güngör Yeşilova, P., Yeşilova, Ç., Açlan, M., & Gündoğan, İ. (2020). Geochemical characteristics of gypsum lithofacies in northeastern of Muş (Eastern Anatolia-Turkey): an indication of the Neotethys closure. *Carbonates and Evaporites*, *35*(4), 112. https://doi.org/10.1007/s13146-020-00648-8

Güngör Yeşilova, P. (2024). Genesis of sulfate lithofacies between Erzincan-Divriği Basin with sedimentologic and geochemical evidences: an example from the Paleogene basins of Eastern Turkey. *Carbonates and Evaporites*, *39*(4), 103. https://doi.org/10.1007/s13146-024-01021-9

Hanawalt, J. D., Rinn, H. W., & Frevel, L. K. (1938). Chemical analysis by X-ray diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, *10*(9), 457-512.

Karakaya., M. Ç. (2006). *Kil minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri*. Bizim Büro: Ankara, Türkiye.

Koaster, E. A. (1963). *Petroleum geology of District V, Turkey with special reference to license no. 649 of Aladdin Middle East Ltd (AME Report No:4)*. Petrol İşleri Genel Müdürlüğü Teknik Arşivi.

Koyuncu, E. H. (2018). *Beşiri (Batman) ile Kurtalan (Siirt) arasında gözlenen jipslerin jeolojik özellikleri. (*YL tezi). Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Batman, Türkiye.

MTA (2010). Siirt ili maden ve enerji kaynakları. Erişim tarihi: 27.05.2025 https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden_potansiyel_2010/siirt_madenler.pdf

Okay, A. I., & Tüysüz, O. (1999). Tethyan sutures of northern Turkey. *Geological Society, London, Special Publications*, *156*(1), 475-515. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1999.156.01.22

Robertson, A., Unlügenç, Ü. C., İnan, N., & Taşli, K. (2004). The Misis–Andırın Complex: a Mid-Tertiary melange related to late-stage subduction of the Southern Neotethys in S Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, *22*(5), 413-453. https://doi.org/10.1016/S1367-9120(03)00062-2

Robertson, A., Boulton, S. J., Taslı, K., Yıldırım, N., Inan, N., Yıldız, A., & Parlak, O. (2016). Late Cretaceous–Miocene sedimentary development of the Arabian continental margin in SE Turkey

(Adıyaman region): Implications for regional palaeogeography and the closure history of southern Neotethys. *Journal of Asian Earth Sciences*, *115*, 571-616. https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2015.01.025

Schmidt, G. C. (1961). *Stratigraphy and petroleum possibilities of central district VI, Turkey*. Petrol İşleri Genel Müdürlüğü Rapor no:4 (TPAO Arama Grubu. Rapor no: 767): Ankara.

Smirnov, P., Yeşilova, P. G., Trubin, Y., Deryagina, O., Novoselov, A., Batalin, G., Garaev, B., & Minnebayev, K. (2022). Gypsum in diatomaceous strata of the trans-urals region: Morphology, lithogeochemistry, and genetic link to global warming at the paleocene-eocene boundary. *Sedimentary Geology*, *442*, 106295. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2022.106295

Stratum, A. (1963). *General geological report on the petroleum district V with reference to the areas Ar/A.M.E./648, 649, AR/C.M.E./657, 660, AR/P.E.R./650, 65*9 (Aladdin Middle East ltd. report no:7). Petrol İşleri Genel Müdürlüğü teknik arşivi.

Şengör, A. C., & Yilmaz, Y. (1981). Tethyan evolution of Turkey: a plate tectonic approach. *Tectonophysics*, *75*(3-4), 181-241. https://doi.org/10.1016/0040-1951(81)90275-4

Terzibaşıoğlu, N. (Nisan, 1995). *Bir kil sahasının çimento hammaddesi olarak kalite açısından incelenmesi*. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye.

Tuna, D. (1973). *VI. Bölge litostratigrafi birimleri adlamasının açıklayıcı raporu*. TPAO Rapor No: 813: Ankara.

Warr, L. N. (2020). Recommended abbreviations for the names of clay minerals and associated phases. *Clay Minerals*, *55*(3), 261-264. https://doi.org/10.1180/clm.2020.30

Warr, L. N. (2021). IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineralogical Magazine*, *85*(3), 291-320. https://doi.org/10.1180/mgm.2021.43

Welton, J. E. (1984). *SEM petrology atlas***.** AAPG. Tulsa, USA.

Wentworth, C. K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology*, *30*(5), 377-392. https://doi.org/10.1086/622910

Whitney, D. L., & Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist*, *95*(1), 185-187.

Yeşilova, Ç. (2012). *Baykan – Kurtalan – Şirvan (Siirt) arasındaki tuz içeren birimlerin stratigrafik – sedimantolojik incelenmesi ve ekonomik önemi*. (Doktora tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.

Yeşilova, P. G., & Tekin, E. (2007). Polatlı-Sivrihisar neojen havzası üst miyosen evaporitlerinin jeokimyasal ve jeoistatistiksel incelemesi (Demirci Köyü, KD Sivrihisar-İç Anadolu). *Türkiye Jeoloji Bülteni*, *50*(2), 71-94.

Yeşilova, Ç., & Helvacı, C., (2012a). Batman-Siirt kuzeyi stratigrafisi ve sedimantolojisi, Türkiye. *Türkiye Petrol Jeologları Dergisi*, *23,* 7-49.

Yeşilova, Ç., & Helvacı, C., (2012b). Lice Formasyonu evaporitleri ve killerinin ekonomik önemi: Baykan – Kurtalan – Şirvan Bölgesi (Siirt). *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 17*(2), 72-83.

Yılmaz, Y. (2019). Southeast anatolian orogenic belt revisited (geology and evolution). *Canadian Journal of Earth Science, 56*(11), 1163-1180. https://doi.org/10.1139/cjes-2018-0170

Yuzuncu Yil University
Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences
https://dergipark.org.tr/en/pub/yyufbed

Research Article

# Cloning and Heterologous Expression of Cyanobacterial Genes Encoding Phosphinothricin N- acetyltransferase in *E. coli*

**Kübra ÖZKUL*, Ebru YILMAZ, Aslıhan KURT KIZILDOĞAN**

Ondokuz Mayıs University, Agricultural Faculty, Agricultural Biotechnology Department, 55270, Samsun, Türkiye
*Corresponding author e-mail: ozkulkubra@gmail.com

**Abstract:** Phosphinothricin N-acetyltransferase (Pat) is a bacterial enzyme that is introduced into plants to confer resistance to herbicides containing phosphinothricin (PPT). The expression of the Pat protein in transgenic plants allows them to tolerate the herbicide glufosinate. Although the enzyme has been identified in cyanobacteria through sequence analysis, its activities have not yet been thoroughly investigated. In this study, we cloned the putative Pat enzyme-encoding genes alr4468 and sll1647 from *Anabaena* sp. PCC7120 and *Synechocystis* sp. PCC6803, respectively, into the His-Tagged pET28a+ expression vector. The recombinant vectors containing these genes were introduced into protease-free *E. coli* BL21 cells. We successfully expressed the Alr4468 and Sll1647 polypeptides in the recombinant *E. coli* BL21 cultures that were induced with 1 mM IPTG. The highest in vitro Pat activities were measured using enzyme assays from IPTG-induced cell crude extracts, showing increases of 3.47 times for rAlr4468 and 2.53 times for rSll1647 compared to controls. As a result, the alr4468 and sll1647 genes from cyanobacteria, which exhibit similar physiological properties to those of high-structured plants, may serve as potential sources for developing herbicide-resistant transgenic plants in future research.

**Keywords:** *bar* gene, Cyanobacterial *pat* gene, Herbicide resistance, Phosphinothricin N-acetyltransferase

# Fosfinotrisin N-asetiltransferazı Kodlayan Siyanobakteriyel Genlerin *E. coli*'de Klonlanması ve Heterolog İfadesi

**Öz:** Fosfinotrisin N-asetiltransferaz (Pat), fosfinotrisin (PPT) içeren herbisitlere direnç sağlamak için bitkilerde aktarılan bakteriyel bir enzimdir. Pat proteininin transgenik bitkilerde ifade edilmesi, glufosinat herbisitine karşı tolerans sağlar. Siyanobakterilerdeki bu enzim dizi analizi ile tanımlanmış olmasına rağmen, aktiviteleri henüz belirlenmemiştir. Bu çalışmada, *Anabaena* sp. PCC7120 ve *Synechocystis* sp. PCC6803'de Pat enzimini kodladığı varsayılan sırasıyla *alr* ve *sll* genleri His-Taq pET28a+ ekspesyon vektörüne klonlandı. İlgili genleri içeren rekombinant vektörler proteaz içermeyen *E. coli* BL21 hücrelerine transfer edildi. Alr4468 ve Sll1647 polipeptitleri 1 mM IPTG ile indüklenmiş rekombinant *E. coli* BL21 kültürlerinde başarıyla ifade edildi. En yüksek *in vitro* Pat aktiviteleri IPTG ile indüklenmiş kaba hücre ekstraktları kullanılarak yapılan enzim deneylerinde elde edilmiş ve kontrollerden sırasıyla 3.47 (rAlr4468 için) ve 2.53 (rSll1647 için) kat daha yüksek bulunmuştur. Sonuç olarak, yüksek yapılı bitkilerle benzer fizyolojik özelliklere sahip olan siyanobakterilerin *alr*4468 ve *sll*1647 genleri, gelecekteki çalışmalarda herbisite dirençli yerli transgenik bitkilerin üretimi için potansiyel kaynaklar olarak kullanılabilirler.

**Anahtar Kelimeler:** *bar* geni, Fosfinotrisin N-asetiltransferaz, Herbisit direnci, Siyanobakteriyel *pat* geni

Received: 06.02.2025
Accepted: 28.05.2025

**How to cite:** Özkul, K., Yılmaz, E., & Kurt Kızıldoğan, A. (2025). Cloning and heterologous expression of cyanobacterial genes encoding phosphinothricin N- acetyltransferase in E. coli. *Yuzuncu Yil University Journal of the Institute of Natural and Applied Sciences*, *30*(2), 815-829. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1633412

## 1. Introduction

Weeds, insects, and pathogens are among the most important factors that decrease agricultural productivity. Reports show that weeds reduce agricultural productivity about 34% by competing for nutrients with the plant to be grown (Oerke, 2006). Therefore, herbicides are intensively used in agriculture to minimize crop loss. Phosphinothricin (PPT), also known as Glufosinate, is a natural antibiotic that was initially isolated from *Streptomyces viridochromogenes* (Bayer et al., 1972). The ammonium salt of PPT, known as glufosinate ammonium, has been used as a highly effective, broad-spectrum herbicide for weed control under the trade name Basta since 1980PPT is an analog of glutamic acid and competes with this amino acid by binding to glutamine synthetase (GS), thus inhibiting nitrogen assimilation. When GS is inhibited in plant cells, it leads to a deficiency of glutamine and an accumulation of ammonia. This accumulation of ammonium in tissues is known to suppress photosynthesis (Wild & Manderschield, 1984) and negatively affect photophosphorylation (Vencill, 2002).

Recent studies indicate that PPT primarily exerts its phytotoxic effects by increasing the levels of reactive oxygen species (ROS) within plant cells. This rise in ROS leads to the rapid peroxidation of lipids in the cell membrane, ultimately resulting in the cell death (Takano et al., 2020).

*Streptomycetes hygroscopicus* and *S.viridochromogenes* also produce bialaphos-resistance (bar) (Thompson et al., 1987) and phosphinothricin N-acetyltransferase (pat) enzymes (Wolleben, et al., 1988), respectively, that confer resistance to phosphinothricin. These enzymes detoxify PPT by adding an acetyl group to its free amino group (Murakami et al., 1986), and two genes have been successfully utilized to engineer commercial transgenic crops. Additionally, the PPT resistance gene serves as a crucial tool in plant biotechnology, acting as a selectable marker (Miki & McHugh, 2004). PPT has widespread applications in South America and Asia, and it is also commonly used in regions where glufosinate-resistant soybeans and cotton are cultivated, particularly in North America. Although the herbicide was registered for use in Europe until 2018, it was withdrawn by the European Commission due to concerns about its toxicity (Takano & Dayan, 2020). Nevertheless, it is anticipated that the ban on paraquat in many major agricultural countries will significantly increase the demand for glufosinate (Donthi & Dileep Kumar, 2022). For this reason, resistance to glufosinate in plants achieved through the transfer of these genes. Plants in which the *bar* or *pat* gene has been transferred include cotton (Keller et al., 1997), lettuce (Mohapatra et al., 1999), sugar cane (Falco et al., 2000) and beans (Aragao et al., 2002).

Carbonari et al. (2016) developed LibertyLink® cotton cultivars resistant to glufosinate by overexpressing the *bar* gene. Insecticide-resistant WideStrike® cotton cultivars were created by using the *pat* gene as a selectable marker. In 2006, the Food and Drug Administration (FDA) of the United States approved the commercial production of glyphosinate-resistant maize, cotton, sugar beet, canola and soybean (Mulwa & Mwanza, 2006). While *bar* and *pat* genes have been utilized for PPT resistance, research identifying sequences of genes that encode Pat and its activity in various organisms has been reported (Páez-Espino et al., 2015). The DNA sequences encoding the Pat enzyme have been identified in the cyanobacterial strains *Anabaena* sp. PCC7120 and *Synechocystis* sp. PCC6803. However, no study has yet reported the activity of this enzyme. In this study, *alr*4468 and *sll*1647 genes (Kaneko et al., 1996; Kaneko et al., 2001) encoding putative Pat enzyme from *Anabaena* sp. PCC7120 and *Synechocystis* sp. PCC6803, respectively, were amplified, cloned and expressed. The genes were amplified by PCR and ligated into the pGEM-T Easy cloning vector. Then, both gene regions were inserted into the pET28a+ expression vector. After expression of the recombinant proteins in *Escherichia coli* BL21, their potential Pat activities were analysed.

## 2. Material and Methods

### 2.1 Bacterial strains and growth conditions

*E. coli* DH5α and *E. coli* BL21 strains were grown in accordance with standard procedure. 50 µg/ml ampicillin or kanamycin was added to medium for selection. Inoue method was used to prepare competent *E. coli* cells (Sambrook & Russell, 2001). *Synechocystis* sp. PCC 6803 and *Anabaena* sp. PCC7120 strains were grown in BG11and $BG11_0$ medium, respectively (Rippka et al., 1979).

Cyanobacterial liquid cultures were incubated at 28ºC, in 40 µmol/photon $m^{-2}s^{-1}$, light intensity at 90 rpm. Bacterial strains and plasmids used in this study are given at Table 1.

Table 1. Bacterial strains and plasmids used in this study

| **Bacterial Strains and Plasmids** | **Definition** | **Referance** |
|---|---|---|
| *Synechocystis* sp. PCC 6803 | WT | Rippka et al., 1979 |
| *Anabaena* sp. PCC 7120 | WT | Rippka et al., 1979 |
| *E. coli* DH5α | *F⁻ Φ80lacZΔM15 Δ(lacZYA⁻ argF) U169 recA1 endA1 hsdR17 (rK⁻ , mK⁺) phoA supE44 λ⁻ thi-1 gyrA96 relA* | Sambrook & Russell, 2001 |
| *E. coli* BL21 | *fhuA2 [lon] ompTgal [dcm] ΔhsdS (NEB)* | Sambrook & Russell, 2001 |
| *E. coli* GSLL | *E. coli* DH5α containing pGSLL | This study |
| *E. coli* GALR | *E. coli* DH5α containing pGALR | This study |
| *E. coli* ESLL | *E. coli* DH5α containing pESLL | This study |
| *E. coli* EALR | *E. coli* DH5α containing pEALR | This study |
| *E. coli* ESLL-BL | *E. coli* BL21containing pESLL | This study |
| *E. coli* EALR-BL | *E. coli* BL21containing pEALR | This study |
| pGSLL | pGEM-T Easy containing *Synechocystis* sp. PCC6803 *sll* gene | This study |
| pGALR | pGEM-T Easy containing *Anabaena*sp. PCC7120 *alr* gene | This study |
| pESLL | pET28+ with the *Synechocystis* sp. PCC6803 *sll*gene ligated to the *Eco*RI site | This study |
| pEALR | pET28+ with the *Anabaena* sp. PCC7120 *alr* gene ligated to the *Eco*RI site | This study |
| pGEM-T easy vector | $Ap^r$, *lacZ'* | Promega Company |
| pET28a(+) expression vector | $Km^r$, N-terminal His Tag | Novagene Company |

## 2.2. Isolation of genomic and plasmid DNA

Genomic DNA isolation from cyanobacterial strains was performed according to Lind et al. (1985). Plasmid DNA isolation from *E. coli* was carried out with a Gene Jet plasmid DNA isolation kit (Thermo Fisher Scientific).

## 2.3. PCR conditions and primers

*pat* gene sequence of cyanobacterial strains were obtained from cyanobase database (Kaneko et al., 1996; Kaneko et al., 2001). For the amplification of the *pat* gene from the cyanobacterial strains *Anabaena* sp. PCC7120 and *Synechocystis* sp. PCC6803, specific primers alr4468F and alr4468R, sll1647F and sll1467R (Table 2) were designed using Primer3 (Untergasser et al., 2012), respectively. Adding *Eco*RI sequences to the 5' ends of the Forward (F) primers was made to guarantee that the reading frame would remain intact when transferred into the pET expression vector. *alr* and *sll* genes were amplified by PCR using *Pfu* DNA polymerase (Promega). PCR reactions were prepared in a total volume of 25 µl, consisting of the following final concentrations: 50 ng template DNA, 0.1 µM of forward (F) and reverse (R) primers, 200 µM dNTPs, 1.5 mM $MgSO_4$, 1x PCR buffer, and 2.5 units of *Pfu* DNA polymerase. The PCR conditions included an initial denaturation at 95°C for 2 minutes, followed by 25 cycles of denaturation at 95°C for 20 seconds, annealing at 61°C for 20 seconds (for the *alr* gene), and 64°C for 20 seconds (for the *sll* gene), with an elongation step at 68°C for 30 seconds. Finally, an elongation step of 5 minutes at 68°C was performed.

PCR amplification was conducted using Q5® High-Fidelity DNA Polymerase (NEB) to verify the obtained *alr* and *sll* clones. A total volume of 25 µl was prepared in PCR tubes, which contained the following final concentrations: 50 ng of template DNA, 0.2 µM of F and R primers, 200 µM of dNTPs, 2.5 units of Q5® High-Fidelity DNA Polymerase, and 1x PCR buffer. The PCR conditions was determinated according to the procedure described by manufacturer.

Table 2. Primers used for amplification of *pat* genes (underlined region indicates *Eco*RI recognition sequence)

| Primers | Sequences | $T_m$ |
|---|---|---|
| sll1647F | 5' CTGAATTCGTGATCCCATCTGACCTTTTC 3' | 64°C |
| sll1647R | 5' CTCCTAGGTCATTGTGAGGTTGTTAACCGTA 3' | 64°C |
| alr4468F | 5' CTGAATTCGTGATGACCATCCGTCAT 3' | 61°C |
| alr4468R | 5' CACCTAGCCTAAATTCTTAATCCCATAATTAC 3' | 61°C |

## 2.4. Cloning procedure

Restriction analysis, ligation, agarose gel elecrophoresis and transformation were carried out in accordance with standard molecular biology techniques (Sambrook & Russell, 2001). A GeneJet gel extraction kit (Thermo Fisher Scientific) was used to isolate DNA from agarose gel. The DNA concentration was measured using a Nanodrop ND-2000 (Thermo Fisher Scientific). The genes *alr*4468 and *sll*1647 were amplified via PCR using *Pfu* DNA polymerase, resulting in PCR amplicons of 496 bp and 512 bp, respectively. A PCR clean-up kit (ThermoFisher Scientific) was employed to purify the PCR amplicons. To add a tail to the 3' end of the amplicons, *Taq* DNA polymerase was utilized, as *Pfu* DNA polymerase generates blunt ends, and purification was performed again. The *pat* amplicons were individually ligated into the pGEM-T Easy vector (Promega Corp.) using T4 DNA ligase (Promega). The ligation mixtures were then transferred into *E. coli* DH5α competent cells. For positive selection of transformants, 50 µg/mL of ampicillin was added. Each of resulting plasmid was named, and each of clone was assigned a strain name (see Table 1). DNA sequencing of each cloned fragment was performed by Macrogen (Europe), which utilized Sanger sequencing with an Applied Biosystems 3730XL sequencer.

The *sll*1647 and *alr*4468 genes separately inserted into the pGEM-T easy vector were isolated from the plasmid by *Eco*RI restriction endonuclease treatment. They were ligated separately into a pET28+ vector with T4 DNA ligase following the conditions recommended by the manufacturer. The constructed plasmids and their clones were each given unique names. Their virtual maps were drawn with pDRAW32 software (AcaClone Software; http://www.acaclone.com). These plasmids were introduced into competent *E. coli* BL21 cells. To select the transformants positively, SOB medium containing 30 µg/mL of kanamycin was used. The *E. coli* cells harboring the related plasmids were named as listed in Table 1.

## 2.5. Purification of Pat proteins

Preperation of cell-extract from recombinant *E. coli* cells induced by IPTG was carried out in accordance with Şafak et al (2020). To His-Taq purification of Pat proteins, column (Macherey-NagelProtino® Ni-TED 2000) was equilibrated with 4 µl LEW buffer (also it contains 10 mM imidazole pH:8.0), and supernatant was applied slowly. The column was washed three times with LEW buffer including 20 mM imidazole. Then proteins were eluted with 3 ml elution buffer. 10 µl of that sample was separated to control of expression, and was used for SDS-PAGE analysis. The remaining eluent was renatured through dialysis (1 L, 200X volume of protein solution) at 4°C for 16 hours.

Determination of protein concentration was performed as described by Bradford (1976). Proteins were separated on polyacrylamide gels with 4.5% stacking and 16% separation under

denaturation conditions (Laemmi, 1970). SDS-polyacrylamide gels were stained with Coomassie Blue R-250, and were monitored after purification.

### 2.6. Pat enzyme activity experiments

Measurement of Pat enzyme activities from wild type cyanobacterial and recombinant *E. coli* strains was performed by as described Paez-Espino et al. (2015) and Thompson et al. (1987) with some modifications. The cultures were centrifuged and the pellets were used for protein extraction. PAT activity was determined by measuring the formation of 2-nitro-5-thiobenzoate (TNB) from 5,5-dithiobis-(-2nitrobenzoic acid) (DTNB) and S-CoA spectrophotometrically at $A_{412}$ after PAT catalysis. The reaction mixture was composed of 5 mM PPT, 1.23 mM acetyl coenzyme A (AcCoA), and Pat enzyme source (200 µg of total protein). These components were prepared with deionized water ($dH_2O$) adjusted to a pH of 7.4, resulting in a total reaction volume of 350 µl. The mixture was incubated for 5 minutes at room temperature, after which enzyme activity was measured using a spectrophotometer at an absorbance of 412 nm. The molar extinction coefficient of TNB was taken as 13600 $M^{-1}$ $cm^{-1}$ (Vinnemier et al., 1995).

All assays were performed in triplicate, and Pat enzyme activities were statistically analyzed using one-way ANOVA followed by Bonferroni post hoc testing, conducted in GraphPad software (www.graphpad.com). Error bars in the graphs represent 95% confidence intervals. Statistical significance is indicated by p-values as follows: ***$p < 0.001$ and ****$p < 0.0001$.

### 2.7. Phylogenetic analysis of Sll1647 and Alr4468

Protein sequences of Pat enzymes 12 different species were retrieved using the BLAST program available at the NCBI server. Multiple sequence alignments were performed using Clustal Waligner in the MEGA12 software (Kumar et al., 2024). The phylogenetic tree was constructed using a Neighbor Joining algorithm with 1000 replicates of Bootstrap test. The amino acid sequence of Pat enzyme from *Streptomyces viridochromogenes*was used as the outgroup when constructing the phylogenetic tree.

## 3. Results

### 3.1. Construction of PESLL and PEALR plasmids to expression of cyanobacterial Pat proteins

Genomic DNA was isolated from the *Synechocystis* sp. PCC6803 and *Anabaena* sp. PCC7120 liquid cultures. *alr*4468 and *sll*1647 genes encoding Pat protein were amplified, and amplicons were separately ligated into pGEM-T easy vector with T4 DNA ligase. Plasmid DNA was isolated from colonies formed after transformation of the recombinant plasmids into *E. coli* DH5α. The recognition site of *Eco*RI was located at the 5' end of the forward primers designed for gene amplifications. Therefore, the cloning was confirmed by cutting the plasmids with *Eco*RI enzyme. The expected alr4468 (550 bp), sll1647 (579 bp) and pGEM-T vector (3 kb) fragments were observed in agarose gel electrophoresis (Figure 1). Plasmid DNAs containing alr4468 and sll1647 fragments were named pGALR and pGSLL, respectively, and *E. col*i DH5α cells containing the plasmids separately were named *E. coli* GALR and *E. coli* GSLL.

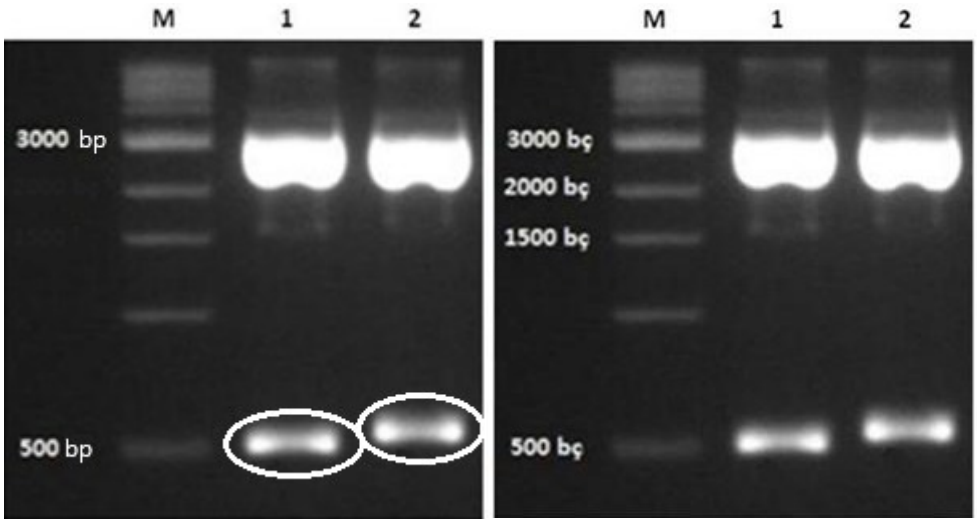
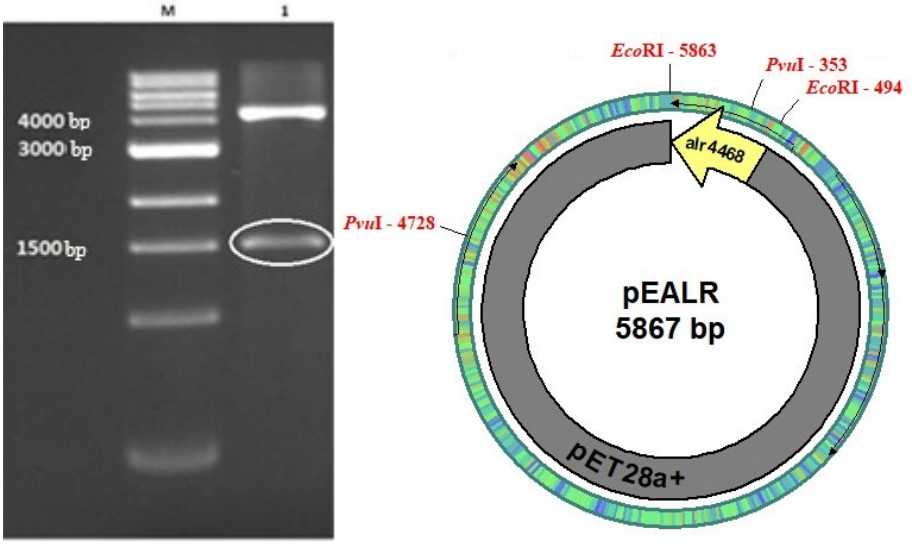



Figure 1. Agarose gel electrophoresis of *Eco*RI digestion of pGALR and PGSLL plasmids. M: 1 kb DNA Ladder (NEB3232), 1: *Eco*RI-cut pGALR, 2: *Eco*RI-cut PGSLL plasmid.

Pat genes cloned into the pGEM-T Easy vector were subcloned into the pET28a+ vector. The fragments containing the *alr*4468 and *sll*1647 genes, released by *Eco*RI digestion of the pGALR and pGSLL vectors, were ligated separately to the pET28a+ vector that was linearized using the same restriction enzyme. Then, ligation mixtures were transferred to *E. coli* DH5α cells. Plasmid DNA was isolated from the colonies. The orientation of the *pat* gene, which is located into the multiple cloning site of the expression vector, is crucial for it to remain within the correct reading frame with the His-Tag. First, *pat* genes were randomly cloned into pET28+ vector within the *Eco*RI recognition site. Restriction fragment size analysis was then conducted to verify that the genes were inserted into the vector in the correct orientation. The *Pvu*I recognition sequence is found at 4426 bp in the pET28a+ vector. The 373 bp of the *alr*4468 gene also includes the cutting site for the same enzyme. Cutting the recombinant plasmid with *Pvu*I yielded the expected 1492 bp fragment in the correct direction of entry (Figure 2a). The pET28a+ vector containing *alr*4468 was named pEALR, and *E. coli* DH5α cells carrying this plasmid were named *E. coli* EALR. The position of the alr4468 gene in pEALR is given in "Figure 2b".

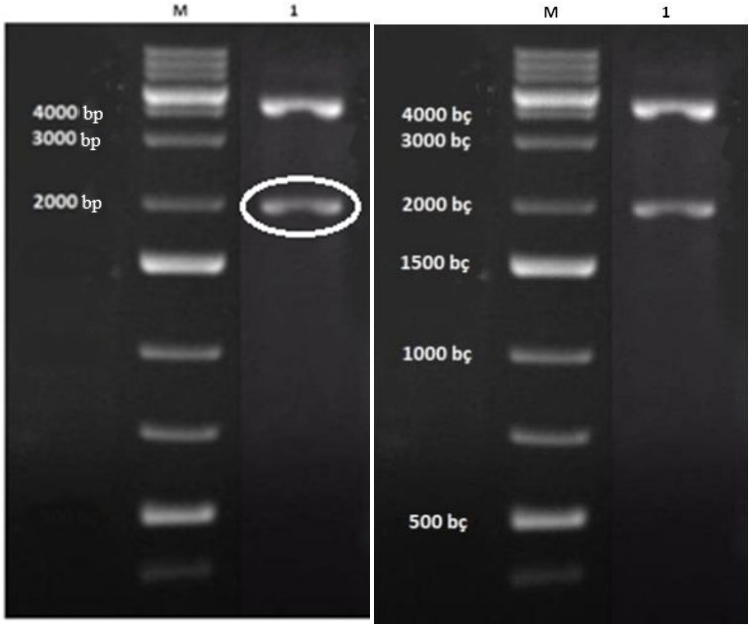



a b

Figure 2. a) pEALR plasmid cutting with *Pvu*I. M: 1 kb DNA Ladder (NEB3232), 2: pEALR cutting with *Pvu*I b) Physical map of the plasmid PEALR.

The *Hinc*II restriction enzyme cuts the pET28a+ vector at 182 bp and 1630 bp positions. *sll*1647 gene has a cutting site of the same enzyme that contains recognition sites at position 503 bp. The *sll*1647 gene was inserted into the pET28a+ vector at the *Eco*RI site (192 bp). After cutting off the pET28a+ vector, containing the sll1647 (579 bp) gene, with *Hinc*II, the expected 1941 bp fragment was obtained in the correct insertion direction (Figure 3a). The pET28a+ vector containing sll1647 was named pESLL, and *E. coli* DH5α cells carrying this plasmid were named *E. coli* ESLL. The position of the *sll*1647 gene in pESLL is given in Figure 3b.

a)




b)

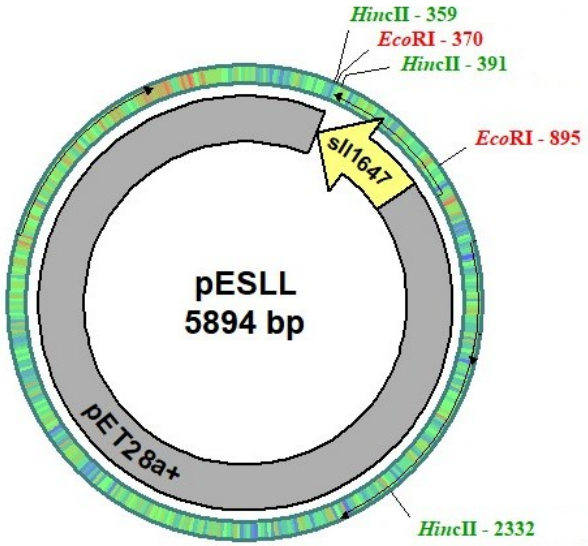



Figure 3. a) pESLL cutting with HincII. M: O'GeneRuler 1 kb Plus DNA Ladder (Thermo Fisher Scientific) b) Physical map of the plasmid PESLL.

The pEALR and pESLL plasmids were isolated from *E. coli* DH5α and transferred into *E. coli* BL21 cells separately. Clones were confirmed by PCR amplification to contain the correct insert and named *E. coli* EALR-BL and *E. coli* ESLL-BL.

### 3.2. Expression of *pat* genes in *E. coli* BL21 cells

The expression of rAlr4468 and rSll1647 proteins was achieved by induction of *E. coli* EALR-BL and ESLL-BL cells with 1 mM IPTG for 5 hours at 37°C. The expression of recombinant proteins in induced *E. coli* cultures was analyzed by SDS-PAGE (Figure 4).

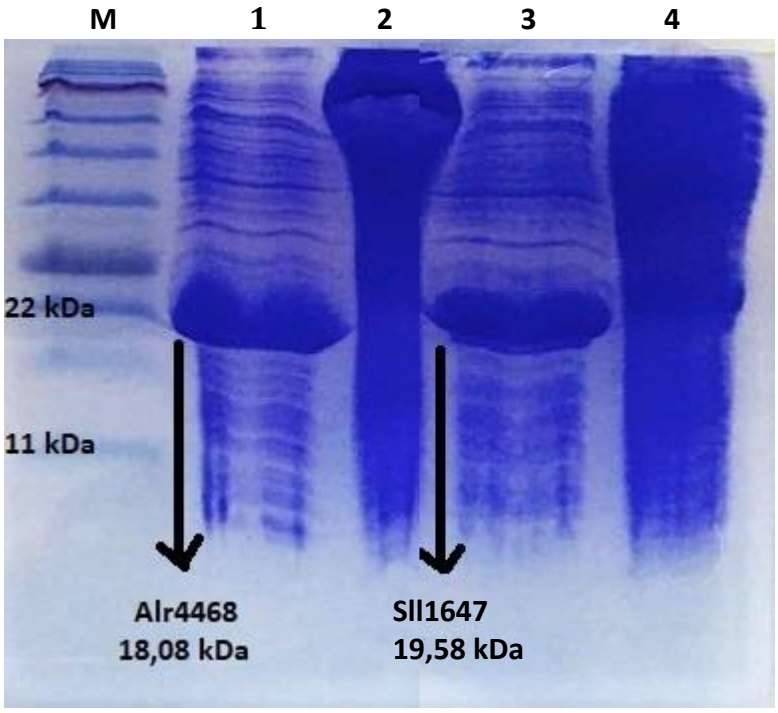



Figure 4. rAlr4468 and rAll1647 proteins in IPTG-induced *E. coli* EALR-BL and *E. coli* ESLL-BL extracts. M: Protein standards (NEB #P7712), 1: rAlr4468 expression in IPTG-induced *E. coli* EALR-BL, 2: Uninduced total protein sample of *E. coli* EALR-BL culture (Control), 3: rSll1647 expression in IPTG-induced *E. coli* ESLL-BL, 4:Not induced total protein sample of *E. coli* ESLL-BL culture (Control).

### 3.3. Purfication of Pat proteins

Recombinant Pat proteins (rAlr4468 and rSll1647) were purified from *E. coli* strains EALR-BL and ESLLBL using a Protino® Ni-TED 2000 (Macharey Nagel) purification column. Expression of the recombinant proteins was analyzed by SDS-PAGE (Figures 5 and 6).

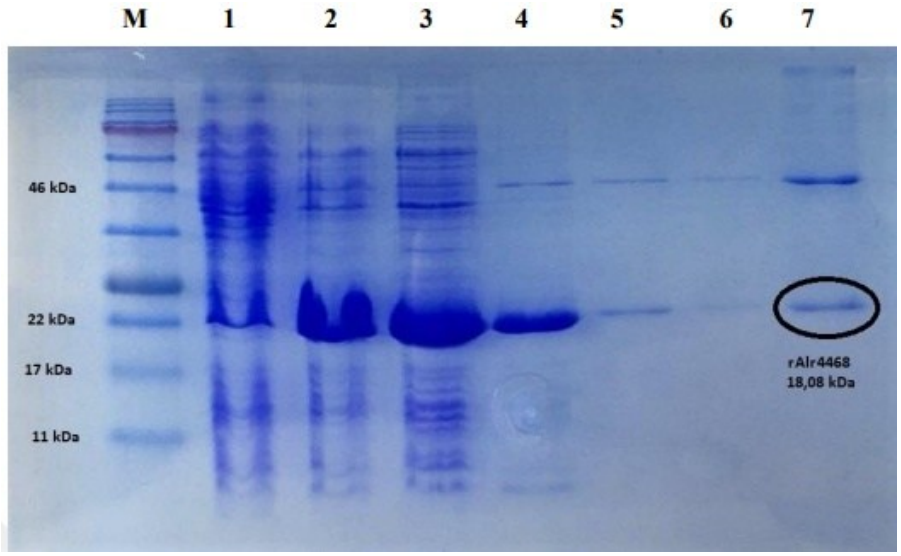



Figure 5. Purification of rAlr4468 protein. M: Protein standards (NEB #P7712), 1: Not-IPTG-induced *E. coli* EALR-BL total protein sample, 2: *E. coli* EALR-BL total protein induced with 1 mM IPTG, 3: Flow-through sample, 4: First wash of sample, 5: Second wash of sample, 6: Third wash of sample, 7: Eluent.

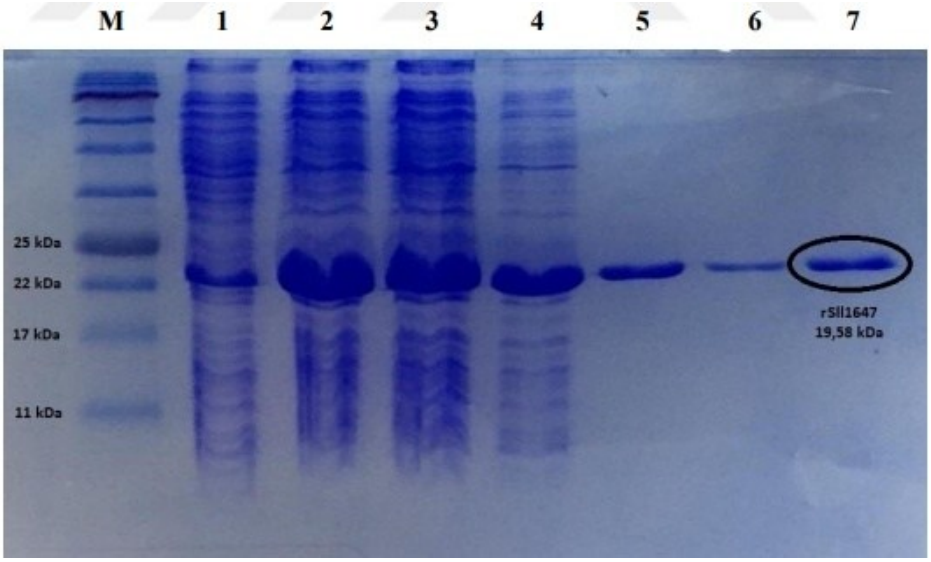



Figure 6. Purification of rSll1647 protein. M: Protein standards, 1: *E. coli* ESLL-BL total protein sample uninduced by IPTG, 2: *E. coli* ESLL-BL total protein induced with 1 mM IPTG, 3: Flow-through sample, 4: First wash of sample, 5: Second wash of sample, 6: Third wash of sample, 7: Eluent .

### 3.4. Determination of Pat enzyme activities in *E. coli* EALR-BL and ESLL-BL

To determine the Pat activities of the rAlr4468 and rSll1647 polypeptides, three different samples were used in the assay: (i) 40 µg of the purified rAlr4468 and rSll1647, (ii) The total protein samples (200 µg) obtained from IPTG-induced *E. coli* EALR-BL and ESLL-BL (ALR4468-IPTG and SLL1647- IPTG). The total protein samples from the IPTG-uninduced cultures of *E. coli* EALR-BL and ESLL-BL as the control groups (ALR4468-C, SLL1647-C). Distilled water served as the reaction buffer. The Pat enzyme activity results were shown in Figures 7 and 8.

To determine the Pat activities of the rAlr4468 and rSll1647 polypeptides, 40 µg of recombinant proteins (rAlr4468 and rSll1647) purified from IPTG-induced *E. coli* EALR-BL and ESLL-BL cell extracts were used. Control samples were prepared using cell extracts that were not

induced with IPTG. Distilled water served as the reaction buffer. The activity graphs for Pat are displayed in Figures 7 and Figure 8.

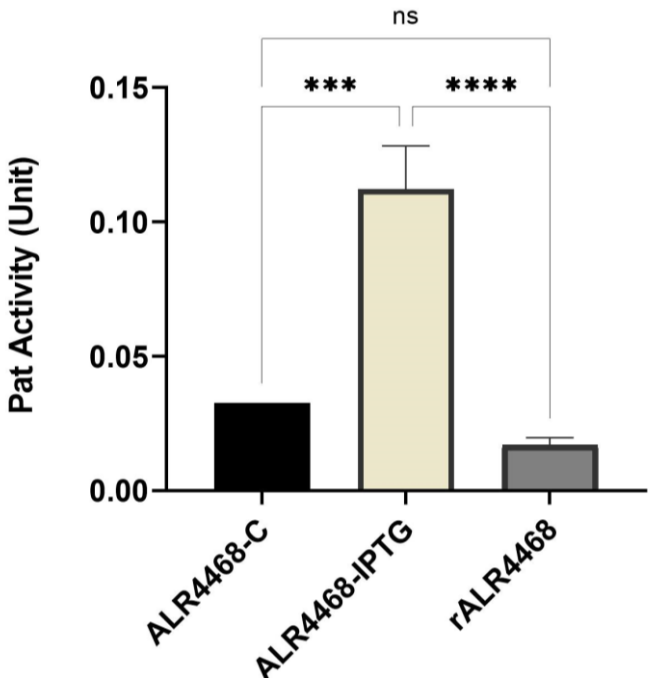



Figure 7. The activity of the Pat in *E. coli* EALR-BL strain under different conditions. The y-axis indicates Pat activity (in units), while the x-axis categorizes the data as follows: ALR4468-C an IPTG-uninduced control sample; ALR4468-IPTG, an IPTG-induced, and rALR4468 refers to the purified putative Pat enzyme obtained from cell induced with IPTG.

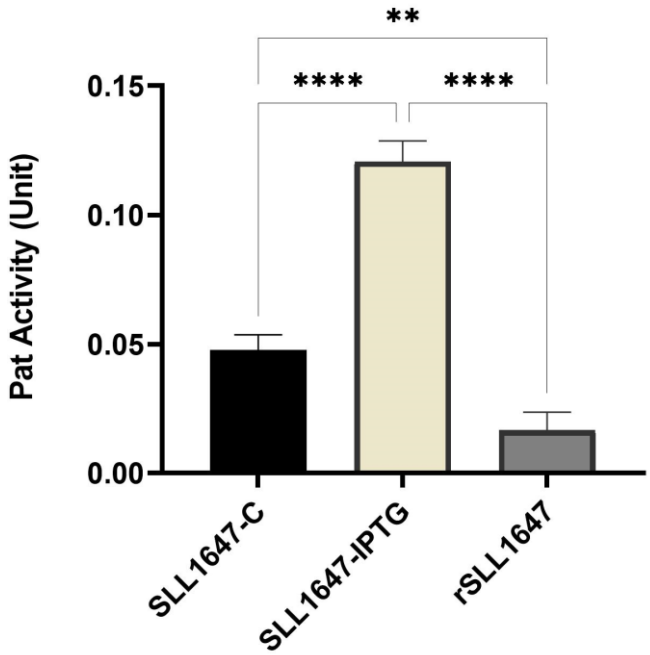



Figure 8. The activities of the Pat in *E. coli* ESLL-BL strain under different conditions. The y-axis indicates Pat activity (in units), while the x-axis categorizes the data as follows: SLL1647-C, an IPTG-uninduced control sample; SLL1647-IPTG, an IPTG-induced total protein sample, and rSLL1647 refers to the purified putative Pat enzyme obtained from cell induced with IPTG.

Accordingly, both the rAlr4468 and rSll1647 proteins were confirmed to exhibit Pat activities. rAlr4468 and rSll1647 proteins are present in the related cell extracts. IPTG-uninduced *E. coli* EALR-BL and *E. coli* ESLL-BL controls showed an aerage of 0.03 and 0.04 units/ml Pat activity, respectively. IPTG-induced *E. coli* EALR-BL and *E. coli* ESLL-BL cell extracts showed an average Pat activity of 0.11 and 0.12 units/ml, respectively. However, an average of 0.016 units/ml of Pat activity was detected in purified rAlr4468 and rSll1647 proteins.

### 3.5. Phylogenetic relationship of putative cyanobacterial Pat amino acid sequences

The amino acid sequences of the Alr4468 and Sll1647 proteins were compared with Pat enzymes from 12 different cyanobacterial species, and a phylogenetic tree was constructed, as shown in Figure 9. The amino acid sequence of Sll1647 exhibited 100% identity with a GNAT family N-acetyltransferase from an unclassified *Synechocystis* species. Similarly, the Alr4468 sequence showed 100% identity with the Alr4468 protein from *Anabaena* sp. PCC 7120 (= FACHB-418). When the two Pat proteins (Alr4468 and Sll1647) were compared, a sequence identity of 64.32% was observed, which explains their divergent placement in the constructed phylogenetic tree.

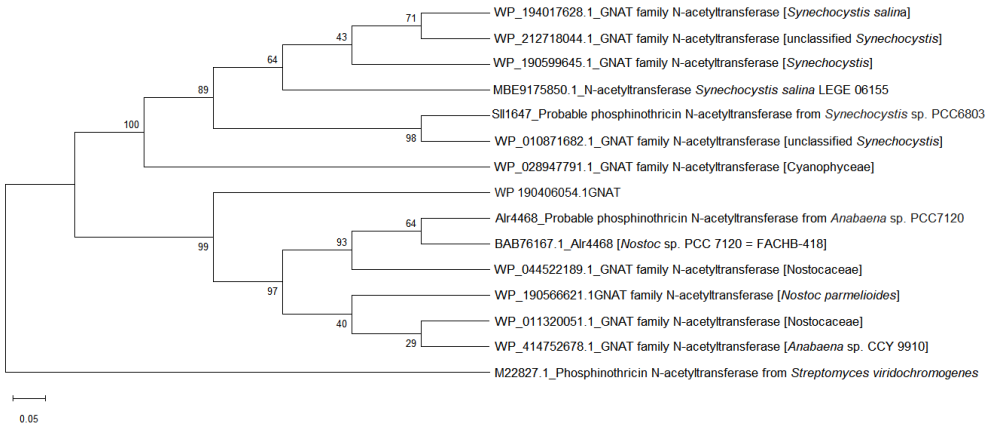



Figure 9. Phylogenetic dendrogram which shows amino acid sequences from 12 different cyanobacteria. Neighbour-Joining method with 1000 replicates of bootstrap test was used for constructing the phylogenetic tree. The *Streptomyces viridochromogenes* phosphinothricin N-acetyl transferase amino acid sequence (GenBank accession number: M22827.1) was used as the outgroup. The numbers in nodes refer to the Bootstrap value.

## 4. Discussion and Conclusion

Two glufosinate-resistant genes, *bar* and *pat*, were first isolated from *S. hygroscopicus* in 1987 and *S. viridochromogenes* in 1988, respectively. These genes are responsible for the acetylation of the amino group of L-PPT (Thompson et al.,1987; Wohlleben et al., 1988). Bartsch & Tebbe (1989) investigated PPT resistance in soil bacteria and found that PPT N-acetyltransferase, PPT oxidase, and PPT transaminase enzymes metabolize L-PPT differently. In that study, six out of eight soil bacteria exhibited PPT N-acetyltransferase activity. To date, no putative or identified genes encoding PPT transaminase and PPT oxidase have been reported in the Cyanobase database. The presence of genes encoding putative PPT N-acetyltransferase has been identified in 15 different cyanobacterial strains. However, there are no studies in the literature examining whether these genes exhibit functional polypeptides with Pat activity in the *Synechocystis* sp. PCC6803 and *Anabaena* sp. PCC7120 strains. Therefore, this study aimed to determine whether the putative *sll*1674 and *alr*4468 genes of *Synechocystis* sp. PCC6803 and *Anabaena* sp. PCC7120 exhibits PPT N-acetyltransferase activity.

The Alr4468 and Sll1647 proteins from *Anabaena* sp. PCC7120 and *Synechocystis* sp. PCC6803, respectively, were successfully expressed in IPTG-induced recombinant *E. coli* BL21 cells in this study. The cell extracts of IPTG-induced *E. coli* EALR-BL and *E. coli* ESLL-BL demonstrated Pat activities that were 3.47 times and 2.53 times higher, respectively, compared to the control

samples. In enzyme assays using the rAlr4468 and rSll1647 proteins, lower activity were observed. The activity of the Pat enzyme in IPTG-induced pEALR-BL and pESLL-BL cell extracts was 6.5-fold and 7.27-fold higher than the activities of the purified rAlr4468 and rSll1647 enzymes, respectively.

A comparison between other purified Pat enzyme activity and our results is difficult because we did not determine *K*m-values for PPT. However, the low enzyme activity of purified recombinant proteins may be due to insufficient efficiency of transition to the active form in vitro or because the enzyme requires a component present in the cell extract, such as a cofactor. Additionally, in several cases where a comparative analysis of His-tagged and untagged protein preparations was conducted, differences between the two types of samples were observed. In some cases, the addition of a His-tag altered the structure of the target protein, while in other cases, it impacted the protein's functions (Kutyshenko et al., 2019). It can lead to the observation of lower acetylation activity in purified enzymes.

The development of transgenic plants that are resistant to herbicides containing phosphinothricin is crucial for enhancing agricultural yields. Research has shown that the *bar* and *pat* genes from *Streptomyces* sp., which belong to a distant physiological group, are transferred to plants (Yu et al., 2023; Li et al., 2023). Amino acid sequences of Pat and Bar proteins from *Streptomycetes* sp. (Baker et al., 2000) and those of putative Pat proteins from cyanobacterial strains (Kaneko et al., 1996; Kaneko et al., 2001) were obtained from databases. Protein blast analysis using the Uniprot program (Coudert et al., 2023) revealed a 64.36% identity between the Alr4468 and Sll1647 proteins. There is a 27.78% and 28.28% protein identity between the Pat protein of *Streptomyces viridochromogenes* and the cyanobacterial Sll1647 and Alr4468 proteins, respectively. Furthermore, the alignment of amino acid sequences for Bar, Pat, and putative Pat polypeptides from cyanobacteria was performed using Mega12 software (Kumar et al., 2024). In all sequences was high conserved at Glu82, Tyr86, Gly95, Lue100, 124Asn and 127Ser, which are putatively to form a binding pocket for the substrate acetyl coenzyme A (Wu et al., 2014). However, the Ala118 position is conserved in Bar and Pat polipeptides from *Streptomycetes* sp., whereas it is replaced by Gly in putative cyanobacterial Pat polypeptides. The two groups are phylogenetically distantly related. Use of *pat* from *S. viridochromogenes* as selectable marker usually resulted in the lowest level of transformation efficiency. It is known that optimizing the coding sequence with codons preferred by the target species can significantly enhance gene expression levels (Sivamani et al., 2019). It is important to note that Pat proteins isolated from different bacteria can exhibit varying kinetic constants and levels of glufosinate resistance across different cellular compartments or within plant cells. Therefore, conducting searches for new glufosinate-resistant genes is essential. Studies are being ongoing to determine the gene sequences encoding Pat and potential Pat activities in different organisms (Zhu et al., 2023). Cyanobacteria, like plants, possess a dual photosystem and are distinguished from other photosynthetic bacteria by this feature. Molecular phylogenetic studies have revealed that cyanobacteria are the closest bacterial relatives of plastids (Raven &Allen, 2003).

This study found that the putative Pat proteins from cyanobacteria exhibit PPT N-acetyltransferase activity. Using a gene derived from a photosynthetic organism is likely to enhance herbicide resistance in plants and boost crop yield. This study demonstrates that herbicide-resistant plant varieties can be developed by transferring these potential cyanobacterial genes, which share a closer physiological relationship with plants.

## Acknowledgements

This study was prepared within the scope of the Master's Thesis studies conducted by Ebru Yılmaz, a student of Ondokuz Mayıs University, Institute of Sciences, Department of Agricultural Biotechonology. This research project was supported by Ondokuz Mayıs Universitesi with PYO.ZRT.1902.16.001 project.

## References

Aragao, F. J. L., Vianna, G. R., Albino, M. M. C., & Rech, E. L. (2002). Transgenic dry bean tolerant to the herbicide glufosinate ammonium. *Crop Science*, *42*, 1298-1302. https://doi.org/10.2135/cropsci2002.1298

Baker, W., van den Broek, A.E., Camon, E., Hingamp, P., Sterk, P., Stoesser, G., & Tuli, M.A. (2000). The EMBL nucleotide sequence database. *Nucleic Acids Research*, *28*(1), 19-23. https://doi.org/10.1093/nar/28.1.19

Bartsch, K., & Tebbe, C. C. (1989). Initial steps in the degradation of phosphinothricin (glufosinate) by soil bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, *55*(3) 711-716. https://doi.org/10.1128/aem.55.3.711-716.1989

Bayer, E., Gugel K. H., Hägele, K., Hagenmeier, H., Jessipow, S., König, W. A., & Zähner, Z. (1972). Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen. 98. Mitteilung. Phosphinothricin und Phosphinothricyl-Alanyl-Alanin. *Helvetica Chimica Acta,* *55*(1), 224-239. https://doi.org/10.1002/hlca.19720550126

Bradford M. M. (1976). A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*, *72*, 248-254. https://doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3

Carbonari, C. A., Latorre, D. O., Gomes, G. L. G. C., Velini, E. D., Owens, D. K., Pan, Z., & Dayan, F.E. (2016). Resistance to glufosinate is proportional to phosphinothricin acetyltransferase expression and activity in LibertyLink® and WideStrike® cotton. *Planta*, *243*, 925-933. https://doi.org/10.1007/s00425-015-2457-3

Coudert, E., Gehant, S., de Castro, E., Pozzato, M., Baratin, D., Neto, T., Sigrist, C.J.A., Redaschi, N., & Bridge, A. (2023). Annotation of biologically relevant ligands in UniProtKB using ChEBI. *Bioinformatics*, *39*(1). https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btac793

Donthi, N. R., & Dileep Kumar, A. D. (2022). *Glufosinate ammonium: an overview*. Pesticide Action Network.

Falco, M. C., Tulmann-Neto, A., & Ulian, E. C. (2000). Transformation and expression of a gene for herbicide resistance in a Brazilian sugarcane. *Plant Cell Reports*, *19*, 1188-1194. https://doi.org/10.1007/s002990000253

Kaneko, T., Sato, S., Kotani, H., Tanaka, A., Asamizu, E., Nakamura, Y., Nobuyuki Miyajima, N., Hirosawa, M., Sugiura, M., Sasamoto, S., Kimura, T., Hosouchi, T., Matsuno, A., Muraki, A., Nakazaki, N., Naruo, K., Okumura, S., Shimpo, S., Takeuchi, C., Wada, T., Watanabe, A., Yamada, M., Yasuda, M & Tabata, S. (1996). Sequence analysis of the genome of the unicellular cyanobacterium *Synechocystis* sp. strain PCC6803. II. sequence determination of the entire genome and assignment of potential protein coding regions. *DNA Research, 3,* 109-136, 185-209. https://doi.org/10.1093/dnares/3.3.109

Kaneko, T., Nakamura, Y., Wolk, C. P., Kuritz, T., Sasamoto, S., Watanabe, A., Iriguchi, M., Ishikawa, A., Kawashima, K., Kimura, T., Kishida, Y., Kohara, M., Matsumoto, M., Matsuno, A., Muraki, A., Nakazaki, N., Shimpo, S., Sugimoto, M., Takazawa, M., Yamada, M., Yasuda, M., & Tabata, S. (2001). Complete genomic sequence of the filamentous nitrogen-fixing cyanobacterium *Anabaena* sp. strain PCC 7120. *DNA Research, 8*(5), 205-213. https://doi.org/10.1093/dnares/8.5.205

Keller, G., Spatola, L., McCabe, D., Martinell, B., Swain, W., & John, M. E. (1997). Transgenic cotton resistant to herbicide bialaphos. *Transgenic Research*, *6,* 385-392. https://doi.org/10.1023/A:1018483300902

Kumar, S., Stecher, G., Suleski, M., Sanderford, M., Sharma, S., & Tamura, K. (2024). MEGA12: Molecular evolutionary genetic analysis version 12 for adaptive and green computing. *Molecular Biology and Evolution*, *41*(12), 1-9. https://doi.org/10.1093/molbev/msae263

Kutyshenko, V. P., Mikoulinskaia, G. V., Chernyshov, S. V., Yegorov, A. Y., Prokhorov, D. A., & Uversky , V. N. (2019). Effect of C-terminal His-tag and purification routine on the activity and structure of the metalloenzyme, l-alanyl-d-glutamate peptidase of the bacteriophage T5. *International Journal of Biological Macromolecules*, *124*, 810-818. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.219

Laemmi, U.K (1970). Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. *Nature*, *227*, 680-685. https://doi.org/10.1038/227680a0

Li, Z., Zhang, Z., Liu, Y., Ma, Y., Lv, X., Zhang, D., Gu, Q., Ke, H., Wu., L., Zhang, G., Ma, Z., Wang, X., & Sun, Z. (2023). Identification and expression analysis of Epsps and Bar families in cotton. *Plants*, *12*(19), 3366. https://doi.org/10.3390/plants12193366

Lind, L. K., Kallas, S. R., Lonneborg, A., Oquist, G., & Guastafssan, P. (1985). Cloning of the β-phycocyanin gene from *Anacystis nidulans*. *FEBS Letter*, *188*(1), 27-32. https://doi.org/10.1016/0014-5793(85)80868-1

Miki, B., & Mchugh, S. (2004). Selectable marker genes in transgenic plants: applications, alternatives and biosafety. *Journal of Biotechnology*, *107*(3), 193-232. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2003.10.011

Mohapatra, U., McCabe, M. S., Power, J. B., Schepers, F., Van der Arend, A., & Davey, M. R. (1999). Expression of the bar gene confers herbicide resistance in transgenic lettuce. *Transgenic Research*, *8*, 33-44. https://doi.org/10.1023/A:1008891216134

Mulwa, R. M. S., & Mwanza, L. M. (2006). Biotechnology approaches to developing herbicide tolerans/selectivity in crops. *African Journal of Biotechnology*, *5*(5), 396-404.

Murakami, T., Anzai, H., Imai, S., Satho, A., Nagaoka, K., & Thompson, C., (1986). The bialaphos biyosynthetic genes of Streptomyces hygroscopicus: Molecular cloning and characterization of the gene cluster. *Molecular and General Genetics MGG, 205*, 42-50. https://doi.org/10.1007/bf02428031

Oerke, E. C. (2006). Crop losses to pests. *Journal of Agricultural Science*, *144*(1), 31–43. https://doi.org/10.1017/S0021859605005708

Páez-Espino, A. D., Chavarria, M., & Lorenzo, V. (2015). The two paralogue *pho*N (phosphinothricin acetyltransferase) genes of *Pseudomonas putida* encode functionally different proteins. *Environmental Microbiology*, *17*(9), 3330-3340. https://doi.org/10.1111/1462-2920.12798

Raven, J. A., & Allen, J. F. (2003). Genomics and chloroplast evolution: what did cyanobacteria do for plants? *Genome Biology*, *4*, 209. https://doi.org/10.1186/gb-2003-4-3-209

Rippka, R., Deruells, J., Waterbury, J. B., Herdman, M., & Stainer, R. Y. (1979). Generic assignment, strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. *The Journal of General Microbiology*, *11*(1), 1-61. https://doi.org/10.1099/00221287-111-1-1

Sambrook, J., & Russell, D. W. (Eds.). (2001). M*olecular cloning a laboratory manual.* Third Edition. New York, Cold Spring Harbor Laboratory Press.

Sivamani, E., Nalapalli, S., Prairie, A., Bradley, D., Richbourg, L., Tim Strebe, T., Liebler, T., Wang, D., & Que, Q. (2019). A study on optimization of pat gene expression cassette for maize transformation. *Molecular Biology Reports, 46*, 3009-3017. https://doi.org/10.1007/s11033-019-04737-3

Şafak, H., Otur, Ç., & Kurt- Kızıldoğan, A. (2020). Molecular and biochemical characterization of a recombinant endoglucanase rCKT3eng, from an extreme halophilic *Haloarcula* sp. strain CKT3. *International Journal of Biological Macromolecules*, *151*, 1173-1180. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.161

Takano, H. K., Beffa, R., Preston, C., Westra, P., & Dayan, F. E. (2020). A novel insight into the mechanism of action of glufosinate: How reactive oxygen species are formed. *Photosynthetic Research*, *144*, 361-372. https://doi.org/10.1007/s11120-020-00749-4

Takano, H. K., & Dayan, F. E. (2020). Glufosinate-ammonium: a review of the current state of knowledge. *Pest Management Scienc*e, *76*(12), 3911-3925. https://doi.org/10.1002/ps.5965

Thompson, C., Movva, R. N., Tizard, R., Crameri, R., Davies, J. E., Lauwereys, M., & Botterman, J. (1987). Characterization of the herbicide resistance gene bar from *Streptomyces hygroscopicus*. *European Molecular Biology Organization Journal*, *9*, 2519-2523. https://doi.org/10.1002/j.1460-2075.1987.tb02538.x

Untergasser, A., Cutcutache, I., Koressaar, T., Ye, J., Faircloth, B. C., Remm, M., & Rozen S. G. (2012). Primer new capabilities and interfaces. *Nucleic Acids Research*, *40*(15), 115. https://doi.org/10.1093/nar/gks596

Vencill, V. K. (Ed.). (2002). *Herbicide handbook*. 8th Edition. Weed Science Society of America, 493.

Vinnemier, J., Drogelaser, W., Pistorius, E. K., & Broer, I. (1995). Purification and partial characterisation of the *Streptomyces viridochromogenes* Tu494 phosphinothricin N-acetyltransferase mediating resistance to the herbicide phosphinothricin in transgenic plants. *Zeitschrift fur Naturforschung C-A Journal of the Biosciences*, *50*, 796-805. https://doi.org/10.1515/znc-1995-11-1210

Wild, A., & Manderschield, R. (1984). The effect of phosphinothricin on the assimilation of ammonia in plant. *Zeitschrift für Naturforschung A*, *39*(5), 500-504. https://doi.org/10.1515/znc-1984-0539

Wohlleben, W., Arnold, W., Broer, I., Hillemann, D., Strauch, E., & Pühler, A. (1988). Nucleotide sequence of the phosphinothricin N-acetyltransferase gene from *Streptomyces viridochromogenes* Tü494 and its expression in *Nicotiana tabacum*. *Gene*, *70*(1), 25-37. https://doi.org/10.1016/0378-1119(88)90101-1

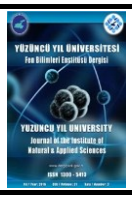
Wu, G., Yuan, M., Wei, L., Zhang, Y., Lin, Y., Zhang, L., & Liu, Z. (2014). Characterization of a novel cold-adapted phosphinothricin N-acetyltransferase from the marine bacterium Rhodococcus sp. strainYM12. *Journal of Molecular Catalysis B Enzymatic*, *104*, 23-28. https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2014.03.001

Yu, X., Sun, Y., Lin, C., Wang, P., Shen, Z., & Zhao, Y. (2023). Development of transgenic maize tolerant to both glyphosate and glufosinate. *Agronomy*, *13*(1), 226. https://doi.org/10.3390/agronomy13010226

Zhu, F., Yan, Y., Xue, X., Yu, R., & Ye, J. (2023). Identification and characterization of a phosphinothricin N-acetyltransferase from *Enterobacter* LSJC7. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 193, 105464. https://doi.org/10.3390/agronomy13010226

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi

# Van ili Ovapınar Bölgesinde Bodur ve Yarı Bodur Anaçlarına Aşılı Elma Çeşitlerinin Beslenme Durumu

**Sibel BOYSAN CANAL*, Mehmet Ali BOZKURT**

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, 65080, Van, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: sibelboysancanal@yyu.edu.tr

**Öz:** Bu çalışma, Van ili Muradiye ilçesi Ovapınar Mahallesindeki üretici elma bahçelerinden toplanan toprak ve yaprak örnekleri ile ağaçların beslenme durumu değerlendirilmiştir. Bodur M9 anacına aşılı, Braeburn, Fuji, Mondial Gala, Granny Smith , Golden ve Jonathan elma çeşitleri ile Yarı bodur MM106 anacına aşılı Fuji, Jonagored, Red Chief, Modial Gala ve MM111 anacına aşılı Scarlet Spur elma çeşitlerinin beslenme durumu ele alınmıştır. Bodur ve yarı bodur elma ağaçlarının yetiştiği derinliklerden alınan toprak örneklerinde, pH, tuz, kireç, tekstür, organik madde, katyon değişim kapasitesi, makro ve mikro besin elementleri analiz edilmiştir. Bitki örneklerinde, makro ve mikro besin elementleri analizleri yapılmıştır. Elde dilen tüm verilere göre, bodur ve yarı bodur elma ağaçları için toprak özellikleri orta bünyeli, pH' sı kuvvetli alkali, tuzsuz, orta kireçlidir. Organik madde yüzey topraklarında orta, derinlerde az bulunmuştur. Azot (N) yeterli, yarayışlı fosfor (P) yeterli, potasyum (K) ve kalsiyum (Ca) fazla, magnezyum (Mg) yeterlidir. Mikro besin elementleri, ise Fe (demir) içeriği fazla, Mn (mangan) yeterli, Cu (bakır) yeterli ancak Zn (çinko) az olduğu bulunmuştur. Bodur ve yarı bodur anaçlara aşılı elma çeşitlerinde N, P içeriği yeterli düzeyde bulunmuştur. Bodur M9anacına aşılı, Golden ve Jonathan elma çeşitlerinde K yeterli düzeyde bulunurken, Braeburn, Fuji, Mondial Gala, Granny Smith çeşitlerinde az düzeyde bulunmuştur.Yarı Bodur anacına aşılı elma çeşitlerinde MM106 anacına aşılı Modial Gala elma çeşidinde K yeterli Fuji, Jonagored, Red Chief çeşitlerinde K yetersiz bulunmuştur. Bununla birlikte bodur ve yarı bodur tüm elma çeşitlerinde kalsiyum ve magnezyum noksan düzeydedir. Bodur M9anacına aşılı elma çeşitlerinde ve yarı bodur MM106ve MM111 anaçlarına aşılı elma çeşitlerinde Fe, Cu ve Mn içeriği yeterli, ancak Zn içeriği noksan yetersiz olduğu bulunmuştur. Toprak analiz sonuçlarına göre, çinko düzeylerinin yetersiz olması, ağaçlarda beslenmeyi olumsuz etkileyerek Zn noksanlığına yol açmaktadır. Zn noksanlığının giderilmesi için yapraktan yapılan gübrelemeler tekrarlanmalıdır. Elma ağaçlarının kök çinko ihtiyacının giderilmesi için topraktan gübreleme mutlaka yapılmalıdır. Toprakta kalsiyum ve magnezyum eksikliklerinin giderilmesi amacıyla, pH seviyesinin kontrollü bir şekilde düşürülmesi, için, toprak düzenleyicilerin kullanılması ve organik gübre uygulamaları uygun olabilir.

**Anahtar Kelimeler:** Bodur, Elma, Mikro elementler, Makro elementler, Yarı bodur

# The Nutritional Status of Apple Varieties Grafted onto Dwarf and Semi-Dwarf Rootstocks in the Ovapınar Region of Van Province

**Abstract:** This study evaluated the nutritional status of trees using soil and leaf samples collected from producer apple orchards in the Ovapınar neighborhood of the Muradiye district in Van province. The nutritional status of apple varieties grafted onto the dwarf M9 rootstock, including Braeburn, Fuji, Mondial Gala, Granny Smith, Golden, and Jonathan, as well as those grafted onto the semi-dwarf MM106 rootstock, including Fuji, Jonagored, Red Chief, Mondial Gala, and those grafted on to the MM111 rootstock, including Scarlet Spur, has been examined. In soil samples taken from areas where dwarf and semi-dwarf apple trees are grown, pH, salt, lime, texture, organic matter, cation exchange capacity, macro and micro nutrient elements were analyzed. In plant samples, macro and micronutrient element analyses were conducted. According to the findings, the soil characteristics of dwarf and semi-dwarf grafted apple trees are medium-textured, strongly alkaline pH, salt-free, and moderately calcareous. Organic matter was moderate in surface soils and low in

Gönderilme Tarihi: 04.02.2025
Kabul Tarihi: 03.06.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Boysan Canal, S., Bozkurt, M. A. (2025). Van ili Ovapınar bölgesinde bodur ve yarı bodur anaçlarına aşılı elma çeşitlerinin beslenme durumu. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 830-838. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1632472

deeper layers, while nitrogen (N) and phosphorus (P) were sufficient, potassium (K) and calcium (Ca) were excessive, and magnesium (Mg) was sufficient. Micronutrients were found to have high iron (Fe) content, sufficient manganese (Mn) content, and adequate copper (Cu) content, but low zinc (Zn) content. In apple varieties grafted onto dwarf and semi-dwarf rootstocks, the N and P content was found to be at sufficient levels. Grafted onto the dwarf M9 rootstock, the Golden and Jonathan apple varieties had sufficient levels of K, while the Braeburn, Fuji, Mondial Gala, and Granny Smith varieties had low levels. In semi-dwarf rootstock grafted apple varieties, K was sufficient in the Modial Gala apple variety grafted onto the MM106 rootstock, while K was insufficient in the Fuji, Jonagored, and Red Chief varieties. Moreover, all dwarf and semi-dwarf apple varieties have deficient levels of calcium and magnesium. In apple varieties grafted onto the dwarf M9 rootstock and semi-dwarf MM106 and MM111 rootstocks, the Fe, Cu, and Mn content was found to be sufficient, but the Zn content was found to be insufficient. According to soil analysis results, insufficient zinc levels negatively affect tree nutrition, leading to zinc (Zn) deficiency. Both soil and foliar fertilizers should be used to treat apple trees' zinc deficiencies. The use of organic fertilizers, the application of suitable soil conditioners, and regulated pH reduction are advised to lessen calcium and magnesium deficits.

**Keywords: A**pple, Dwarf, Micro nutrients, Macro nutrients, Semi dwarf

## 1. Giriş

Ülkemiz meyveciliğinde elma önemli bir yere sahiptir. Son yıllarda elma ağaç sayılarında önemli artışlar meydana gelmiştir. 2000 yılında 32.3 milyon olan elma ağaç sayısı 2023 yılında elma ağaç sayısı 80.3 milyona yükselmiştir. Diğer meyve ağaçlarında da benzer artışlar görülmektedir. Bitkisel üretim istatistiklerine göre, 2023 yılında ülkemizde 4.8 milyon elma üretimi gerçekleştirildi. Van da yetiştirilen çeşitli meyve türlerinden biri de elmadır. Van ili Muradiye ilçesi için elma üretimi 2023 yılı itibari ile 652 ton dur. Van ili elma üretiminin %12 lik kısmını Muradiye ilçesinden karşılanmaktadır (Anonim, 2023). Van gölü Havzası yaklaşık 1650 m deniz seviyesinden yüksekte ve ortalama 8.8 $^{0}$C ortalama sıcaklığıyla Doğu Anadolu Bölgesinin genel iklim özelliklerinden farklı olarak mikro klima özelliği göstermektedir (Bozkurt ve ark., 2001). Verimli ve kaliteli bitkisel üretim için, toprak özelliklerinin yanı sıra besin elementlerinin toprak ve bitkideki düzeylerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Van ilinin farklı ilçelerinde yapılan çalışmalarda yetiştiren elma ağaçlarının toprak ve yaprak analizleri temel alınarak beslenme durumlarının ve belirlenmesi ve elde edilecek sonuçlar ışığında oluşturulan gübreleme programları ile verim ve kalite de önemli artışlar olabileceği belirlenmiştir. Alkan (2018) yapmış olduğu çalışmada,Van ili Erciş ilçesinde yarı bodur anaç üzerine aşılı Starkrimson Delicious elma çeşitlerinin beslenme durumunu incelemiştir. Deneme bahçesi topraklarında Zn, Cu ve Mn miktarlarının düşük-orta düzeyde olduğunu tespit etmiştir. Denemeye göre, toprak ve yaprak analizleri sonucunda, topraklarda şiddetli organik madde eksikliği ile orta düzeyde çinko noksanlığı, ağaçlarda ise orta düzeyde azot, kalsiyum ve çinko eksikliği tespit edilmiştir. Türkoğlu (2009) tarafından bildirildiğine göre, Van ili Saray ilçesindeki kaymakamlığa bağlı elma bahçesinde iki farklı elma çeşidinde (Starking Delicious ve Golden Delicious) elma ağaçlarında yapılan toprak ve yaprak analiz sonuçlarına göre toprakların N, P, K, Mg, Fe ve Cu düzeyleri yeterli, Zn düzeyi düşük bulunmuştur. Yaprak analizlerinde ise Zn ve Cu içeriklerinin yetersiz, N, P, K, Ca, Mg, Fe ve Mn içeriklerinin yeterli olduğu belirlenmiştir.

Bu araştırmada Van ili Muradiye ilçesi Ova pınar mahallesinde çiftçi şartlarında yetiştirilen bodur ve yarı bodur farklı anaçlara aşılı elma çeşitlerinin beslenme durumu yaprak ve toprak analizleri ile belirlenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

Çalışma, Van ili Muradiye ilçesi Ovapınar Mahallesindeki üretici bahçesinde bulunan elma ağaçlarında yürütülmüştür. Araştırma yürütülen Van ilinde yıllık yağış değerinin 350–450 mm arasında olduğu görülür. Muradiye ilçesinin bitki örtüsü ile sıcaklık, yağış ve nem gibi veriler incelediğinde, ilçenin bölgeye has sert karasal iklim tipine sahip olduğu görülür (Anonim, 2009). Fakat özellikle Van Gölü'nün belirgin bir ılımanlaştırıcı etkisinden de söz etmek mümkündür. Bu etki

sayesinde Muradiye ilçesinde soğuğa dayanıklı elma çeşitlerinin yetiştirilmesi mümkündür (Yıldız & Çelik, 2011).

### 2.1.1. Anaçlar

M9anacı, çok bodur ve bodur elma sınıfına giren elma klon anaçlarından dünyada en çok kullanılan anaçtır. Kendisi bodur olup, aynı zamanda bodurlaştırıcı bir anaçtır. M9 anacı verimli ve erkenci olması nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok iyi ışıklanma sağladığından, meyveler oldukça iyi renklenir ve yüksek kaliteli olurlar (Akça, 2000). MM106 anacı, üzerindeki ağaçlar toprağa iyi tutunduklarından destek sistemine ihtiyaç duymazlar. Kök sürgünü oluşturmayan ve orta kuvvette gelişen yarı bodur elma klon anacıdır. Geç yaprak döker ve yavaşça dormansiye girerler. Bu sebeple sonbahar sıcaklık değişmelerinden dolayı gövdede zararlanmalar yaşanabilmektedir. Pamuklu bite (*Eriosoma lanigerum*) ve ateş yanıklığına dayanıklı, kök boğazı çürüklüğüne ise hassastır. Bu nedenle mantari hastalıkların bulaşık olduğu yerlerde bu anaç kullanılmamalıdır (Özçağıran ve ark., 2004). MM111 anacı, ağır bünyeli topraklarda daha iyi bir gelişim gösterebilir. İyi hazırlanmış topraklarda kuraklık koşullarına karşı toleranslıdır. Üzerine aşılı olan çeşidin üretim miktarı ve verimi yüksektir. Güçlü kök sistemi geliştirdiği için destek sistemine gerek duymaz (Akça, 2000). Araştırmada, M9 anacına aşılı bodur Braeburn, Fuji, Mondial Gala, Granny Smith, Golden Delicious ve Jonathan elma çeşitleri ve MM106 anacına aşılı yarı bodur Fuji, Jonagored, Red Chief, Mondial Gala, ve MM111 anacına aşılı yarı bodur, Scarlet Spur, elma çeşitleri kullanılmıştır.

### 2.1.2. Elma çeşitleri

Braeburn çeşidinin, ağacı, orta kuvvette ve yayvan gelişir. Meyvesi orta büyüklükte, konik-yuvarlak, sapı orta uzunlukta, meyve rengi sarı zemin üzerine kırmızı çizgilidir. Meyve eti soluk krem renkli, gevrek, sert ve çok sulu, tatlı –ekşi karışımı iyi bir lezzeti vardır. Meyve kabuk rengi, yeşil zemin üzerine çizgili kırmızı, bazen kirli mat kırmızı renklidir. Zamanında hasat edilmesi depolanma ömrünü uzatır (Akgül ve ark., 2005). Japonya kökenli olan Fuji elma çeşidi, ağacı orta kuvvette, uzun sarkık dallıdır. Her yıl ve bol ürün verir. Kara leke ve küllemeye dayanıklıdır. Meyve eti sarımsı, sağlam, sulu, sert, gevrek ve tatlıdır. Uzun süre depolanabilmektedir (Şimşek, 2007). Mondial Gala; orijini Yeni Zelanda dır. Ağacı yayvan şekilde ve kuvvetlidir. Meyve kabuğu açık sarı zemin üzerine yoğun kırmızımsı turuncu renktedir, belirgin çizgileri vardır (Karakuş, 2009). Granny Smith , orjini, Avustralya'dır. Ağaçları kuvvetli ve yarı dik gelişmektedir. Meyvesi orta iri-iri, sulu, ekşi, kısmen kalın kabuklu, meyve eti rengi yeşilimsi beyaz renkli ve gevrek, meyve kabuğu yeşil renklidir (Dousti, 2010). Golden Delicious çeşidinin orijini ABD'dir. Ağacı dik, yarı dik ve orta kuvvette gelişir, çok kuvvetlidir, dağınık bir taç oluşturur. Meyve seyreltmesinin dikkatli yapılması durumunda her yıl bol ürün alınır. Meyveleri orta irilikte, sarı renkli silindirik konik şekillidir (Şen, 2008). Jonagored çeşit, orijinal Jonagold çeşidinden elde edilmiş bir mutasyon klonudur. Ağacı orta kuvvette, büyük yuvarlağa yakın hafif basıktır. Belçika ve Hollanda da yaygın olarak yetiştirilmektedir (Bozbuğa, 2008). Jonathan çeşidinin kökeni ABD dir. Ağacı orta kuvvette, yarı dik-yayvan ve çalımsı gelişir. Oldukça verimlidir. Meyvesi orta büyüklükte, yuvarlak ve hafif nervürlüdür. Kabuk rengi sarı-yeşil zemin üzerine kırmızımsıdır. Depolanması oldukça güçtür (Dousti, 2010). Red Chief çeşidinin orijini, ABD olup orta mevsim bir çeşittir. Ülkemizde son yıllarda dikimi en fazla yapılan elma çeşididir. Ağaçları orta kuvvetli yarı dik gelişir, çok verimli ve erken yaşlarda verime yatar. Yarı bodur klon anaçlara ve tohum anaçlara uyumludur. Meyveleri orta irilikte bazen de iri basık şekildedir (Şen, 2008). Scarlet Spur çeşidinin ağaç yapısı, zayıf ve yarı dik gelişir. Meyvesi oldukça iridir. Meyve şekli, konik ve uzun gövdelidir. Ülkemizde pazar değeri oldukça yüksektir (Eren, 2005).

### 2.2. Yöntem

Toprak örnekleri meyve ağaçlarının bodur ve yarı bodur olma durumlarına göre farklı toprak derinliklerinden alınmıştır. Toprak örneği bodur elma ağaçlarında 0-20 cm ve 20-40 cm derinliklerden alınırken, bitki köklerinin ulaştığı derinlik temel alınmıştır. Yarı bodur elma ağaçlarında da bitki köklerinin daha derine gitmesi nedeniyle, 0-30 cm ve 30-60 cm toprak derinliklerinden örnek alınmıştır. Toprak örnekleri bodur elma ağaçlarında 6 çeşidi temsilen en az 3 noktadan sıra aralarından

alınan örneklerden temsili örnek şeklindedir. Yarı bodur ağaçlarda 5 çeşidi temsilen en az 3 noktadan sıra aralarından alınan örneklerden temsili örnek şeklindedir. Toprak örnekleri gelişme periyodunun ortasında alınmıştır. Laboratuvara getirilen toprak örnekleri, havada kurutulmuş ve 2mm çapında elekten elenerek analize hazır hale getirilmiştir. Toprak örneklerinde tekstür analizi Bouyoucous hidrometre yöntemiyle (Bouyoucous, 1951), toplam tuz ve pH ölçümleri 1/2.5 toprak su karışımında Kacar (1994), kireç Scheibler kalsimetresi ile (Müftüoğlu ve ark., 2014), organik madde, Walkley Black yöntemine göre belirlenmiştir (Walkley, 1947). Yarayışlı fosfor, sodyum bikarbonat yöntemine göre belirlenmiştir (Olsen ve ark., 1954). Değişebilir K, Ca ve Mg için 1N amonyum asetat ile çalkalanarak, ekstrakte edilebilir. Fe, Zn, Cu ve Mn miktarları Diethylene triamine pentaacetic acid (DTPA) ile ekstraksiyon metodları kullanılmış (Kacar, 1994) okumalar Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre (AAS) (Thermo Scientific/ICE 3000) cihazında yapılmıştır. Katyon değişim kapasitesi (KDK), 2g toprak örneği alınarak, amonyum asetat, etil alkol ve değişim çözeltisi (1/5 N KCl +1/5 N HCl) kullanılarak karıştırma ve santrifüj işlemleri uygulanmıştır. Amonyum asetat ile yapılan santrifüj işleminden sonra elde edilen çözelti, NaOH ile titre edilmiştir Zabunoğlu & Karaçal (1983) tarafından bildirilen şekilde titrasyon değeri kullanılarak katyon değişim kapasitesi hesaplanmıştır.

Yaprak örnekleri temmuz ayı sonunda her bir elma çeşidi için en az üç ağaçtan alınmıştır. Ağaçlar 3 yaşındadır. Yaprak örnekleri, tek yıllık sürgünlerin ortasından alınmıştır. Benzer gruptaki örneklerle birleştirilmiştir. Alınan yaprak örnekleri kese kağıdına konularak aynı gün laboratuara getirilmiştir. Çeşme suyu ve saf su ile yıkanan yaprak örnekleri $70^0$C lik etüvde kurutulduktan sonra değirmende öğütülerek analize hazır hale getirilmiştir (İbrikçi ve ark., 1994). Bitki örneklerinde toplam azot analizi Kjeldahl metoduna göre (Kacar, 1994), fosfor barton çözeltisi ile renklendirilerek spektrofotometrede (Shumatsu 1200) ölçülmüştür. Kurutulmuş bitki yaprakları, $HNO_3$-$HClO_4$ asit karışımı ile yaş yakılmıştır. Elde edilen bitki çözeltisinde K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn ve Cu konsatrasyonları AAS belirlenmiştir (Kacar & İnal, 2008).

### 2.3. İstatistiksel analiz

Veriler 'corrplot' R paketiyle görselleştirildi (Wei ve ark., 2017). Farklı anaçlara aşılı çeşitlere ait makro ve mikro besin elementleri ile etkileşimleri incelemek için 'ggplot2' R paketi kullanılarak temel bileşen analizi (PCA) gerçekleştirildi (Wickham, 2016).

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Bodur ve yarı bodur elma çeşitlerine ait toprak özellikleri

Van' ın Ovapınar mahallesinde bodur ve yarı bodur elma çeşitlerinin bulunduğu yetişme bahçelerinden farklı derinliklerden alınan toprak örneklerine ait elde edilen veriler Çizelge 1 de verilmiştir. Bodur elma çeşitlerinin yetiştirildiği toprak örnekleri 0-20 cm ve 20-40 cm derinlikten alınmıştır. Çünkü ağaç kökleri daha derine inememektedir. Toprak analiz sonuçları Kacar ve ark. (1994) tarafından bildirildiği şekilde değerlendirildiğinde, toprak tekstürü 0-20 ve 20-40 cm için, Kumlu Killi Tın ve pH' sı kuvvetli alkali, tuzsuz, orta kireçlidir. Müftüoğlu ve ark. (2014) göre yarayışlı fosfor içeriği her iki derinlik için, yeterli düzeyde bulunmuştur. 0-20 cm için organik madde içeriği orta düzeyde, 20-40 cm için az olduğu tespit edilmiştir. Katyon değişim kapasitesi 0-20 cm derinlikte 20-40 cm derinliğe göre daha yüksek bulunmuştur. Elma çeşitlerinde makro besin element içeriği: 0-20 cm ve 20-40 cm her iki derinlikte alınan toprak örnekleri için, azot içeriği, yeterli, yarayışlı fosfor yeterli, potasyum ve kalsiyum fazla, magnezyum yeterlidir (Çizelge 1). Bodur elma çeşitlerine ait toprak örneklerinde mikro besin element içeriği: 0-20 cm ve 20-40 cm her iki derinlikte alınan toprak örnekleri için, Fe içeriği fazla, Mn yeterli, Cu yeterli ancak çinko az ve yetersiz olduğu bulunmuştur.

Yarı bodur toprak örneklerinin 0-30 ve 30-60 cm için toprak özellikleri değerlendirildiğinde tekstür Kumlu Killi Tın ve pH' sı kuvvetli alkali, orta ve fazla kireçli, hafif tuzlu, yarayışlı fosfor yeterli dir. 0-30 cm için organik madde içeriği orta düzeyde, 30-60 cm için az olduğu tespit edilmiştir. Müftüoğlu ve ark. (2014) göre; makro besin element içeriği:0-30 cm ve 30-60 cm derinliklerden alanın toprak örneklerinde azot içeriği yeterli, yarayışlı fosfor yeterli, potasyum ve kalsiyum fazla,

magnezyum yeterlidir. Yarı bodur elma çeşitlerine ait mikro besin element içeriği toprak örnekleri için, demir içeriği fazla, mangan yeterli, ancak çinko az ve yetersiz olduğu bulunmuştur (Çizelge 1).

Toprak örnekleri için makro besin elementleri sınır değerleri: N için, %0.045-0.090 (az), %0.090-0.170 (yeterli), %0.17-0.32 (fazla), P için, 2.5- 8 mg $kg^{-1}$ (az), 8-25 mg $kg^{-1}$ (yeterli), 25-80 mg $kg^{-1}$ (fazla), K için, 50-110 mg $kg^{-1}$ (az), 110-290 mg $kg^{-1}$ (yeterli), 290-1000 mg $kg^{-1}$ (fazla), Ca için, 238-1150 mg $kg^{-1}$ (az), 1150-3500 mg $kg^{-1}$ (yeterli), Mg için, 50-160 mg $kg^{-1}$ (az), 160-480 mg $kg^{-1}$ (yeterli), 480-1500 mg $kg^{-1}$ (fazla) dır (Müftüoğlu ve ark., 2014). Toprak örneklerinde, mikro besin elementleri sınır değerleri sırasıyla: Fe için <0.2 mg $kg^{-1}$ (az), 0.2-0.4.5 mg $kg^{-1}$ (orta), >4.5 mg $kg^{-1}$ (fazla) dır. Cu için, <0.2 mg $kg^{-1}$ (az), >0.2 (yeterli), Mn için: 4-14 mg $kg^{-1}$ (az), 14-50 mg $kg^{-1}$ (yeterli), 50-150 mg $kg^{-1}$ (fazla), Zn için: 0.2-0.7 mg $kg^{-1}$ (az), 0.7-2.4 mg $kg^{-1}$ (yeterli), 2.4-8.0 mg $kg^{-1}$ (fazla) dır (Müftüoğlu ve ark., 2014).

Çizelge 1. Ovapınar mahallesi tam bodur ve yarı bodur elma çeşitlerine ait toprak fiziksel ve kimyasal özellikleri

| | | **BODUR ELMA** | | **YARI BODUR ELMA** | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Birim | **0-20cm** | **20-40cm** | **0-30 cm** | **30-60 cm** |
| **Tekstür** | | Kumlu Killi Tın | Kumlu Killi Tın | Kumlu Killi Tın | Kumlu Killi Tın |
| **pH(1:2.5)** | (1:2.5) | 8.47 | 8.74 | 8.59 | 9.01 |
| **Organik Madde** | % | 2.83 | 1.58 | 2.33 | 1.73 |
| **Kireç (%)** | % | 11.3 | 14.5 | 9.01 | 15.3 |
| **Tuz (EC)** | (mS $cm^{-1}$) | 0.33 | 0.32 | 0.35 | 0.32 |
| **KDK** | me $100g^{-1}$ | 29.5 | 26.6 | 30.4 | 24.5 |
| **Toplam Azot (N)** | % | 0.16 | 0.11 | 0.14 | 0.11 |
| **Yarayışlı Fosfor (P)** | mg $kg^{-1}$ | 15.9 | 10.5 | 16.6 | 11.0 |
| **Değişebilir katyonlar** | | | | | |
| **K (Potasyum)** | mg $kg^{-1}$ | 503 | 382 | 353 | 313 |
| **Ca (Kalsiyum)** | mg $kg^{-1}$ | 3080 | 3150 | 3025 | 3204 |
| **Mg (Magnezyum)** | mg $kg^{-1}$ | 340 | 223 | 341 | 339 |
| **Na (Sodyum)** | mg $kg^{-1}$ | 1195 | 1223 | 1204 | 1274 |
| **DTPA ile ekstrakte edilebilir katyonlar** | | | | | |
| **Fe (Demir)** | mg $kg^{-1}$ | 5.90 | 5.40 | 8.80 | 7.70 |
| **Mn (Mangan)** | mg $kg^{-1}$ | 15.2 | 10.0 | 15.9 | 14.6 |
| **Zn (Çinko)** | mg $kg^{-1}$ | 0.48 | 0.33 | 0.52 | 0.47 |
| **Cu (Bakır)** | mg $kg^{-1}$ | 0.79 | 0.81 | 1.44 | 1.30 |

### 3.2. Bodur yarı bodur anaçlarına aşılı elma çeşitlerinin yaprak makro element içerikleri

Bodur M9 anacına aşılı, Braeburn, Fuji, Mondial Gala, Granny Smith, Golden ve Jonathan elma çeşitlerinde Alpaslan ve ark. (1998) tarafından bildirildiğine azot ve fosfor içeriği yeterli düzeyde bulunmuştur. Potasyum Golden ve Jonathan elma çeşitlerinde yeterli düzeyde bulunurken, Braeburn, Fuji, Mondial Gala, Granny Smith çeşitlerinde az düzeyde bulunmuştur (Çizelge 2). M9 anacına aşılı tüm elma çeşitlerinde kalsiyum ve magnezyum düzeyi düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir.

Yarı bodur MM106 anacına aşılı, Fuji, Jonagored, Red Chief, Modial Gala ve MM111 anacına aşılı Scarlet Spur elma çeşitlerinde, Alpaslan ve ark. (1998) tarafından bildirildiğine göre, azot, fosfor ve magnezyum düzeyinin yeterli olduğu tespit edilmiştir. Potasyum içeriği, MM106 anacına aşılı Modial Gala elma çeşidinde yeterli düzeyde diğerlerinde noksan olarak tespit edilmiştir. Yarı bodur MM106 anacına aşılı, Fuji, Jonagored, Red Chief, Modial Gala ve MM111 anacına aşılı Scarlet Spur elma çeşitlerinde kalsiyum'un noksan, magnezyum'un kısmen noksan olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 2). Benzer olarak Van ili Erciş ilçesi yarı bodur anacına aşılı elma çeşitlerinde kalsiyum noksanlığı tespit edilmiştir (Alkan, 2018).

Çizelge 2. Ovapınar mahallesi bodur ve yarı bodur elma çeşitlerinin yaprak makro elementleri (%)

| | Elma Çeşidi | Azot(N) | Fosfor(P) | Potasyum(K) | Kalsiyum(Ca) | Magnezyum(Mg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Braeburn / M9 | 1.94 | 0.18 | 1.28 | 0.72 | 0.18 |
| | Fuji / M9 | 2.47 | 0.20 | 1.36 | 1.23 | 0.23 |
| **Tam** | Mondial Gala / M9 | 2.17 | 0.18 | 1.31 | 1.18 | 0.23 |
| **Bodur** | Granny Simith / M9 | 2.01 | 0.16 | 1.39 | 0.74 | 0.19 |
| | Golden Delicious / M9 | 1.80 | 0.18 | 1.59 | 0.95 | 0.21 |
| | Jonathan / M9 | 2.14 | 0.17 | 1.50 | 1.04 | 0.25 |
| | **Ortalama** | 2.09 | 0.18 | 1.41 | 0.98 | 0.22 |
| | Fuji / MM106 | 1.88 | 0.30 | 1.39 | 0.98 | 0.24 |
| | Jonagored / MM106 | 2.04 | 0.26 | 1.19 | 0.77 | 0.22 |
| **Yarı** | Red Chief / MM106 | 2.34 | 0.23 | 1.27 | 1.01 | 0.29 |
| **Bodur** | Scarlet Spur / MM111 | 2.18 | 0.23 | 1.02 | 0.99 | 0.26 |
| | Modial Gala / MM106 | 1.97 | 0.20 | 1.53 | 0.99 | 0.27 |
| | **Ortalama** | 2.08 | 0.24 | 1.28 | 0.95 | 0.26 |

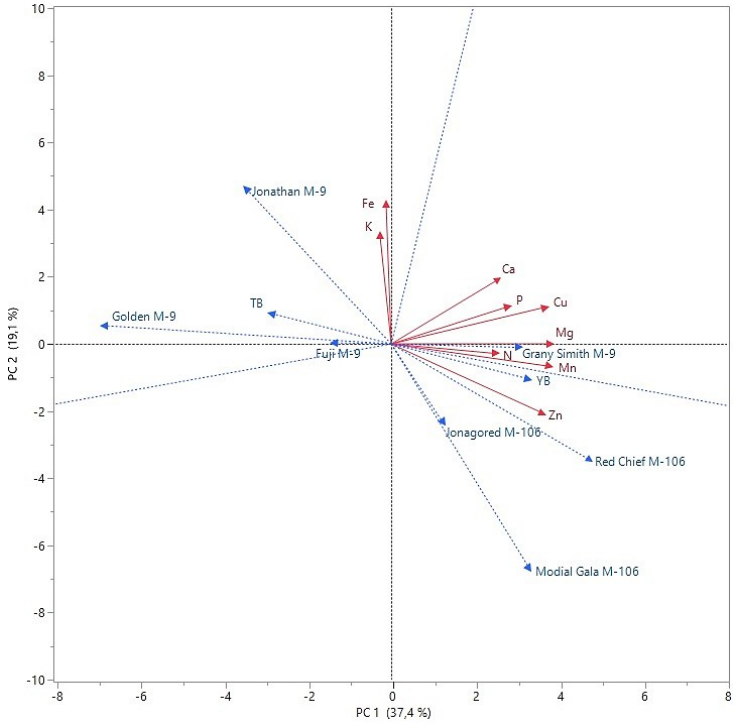
### 3.3. Bodur yarı bodur anaçlarına aşılı elma çeşitlerinin yaprak mikro element içerikleri

Bodur M9 anaçına aşılı Braeburn, Fuji,Mondial Gala, Garny Simith, Golden ve Jonathan elma çeşitlerinde mikro besin elementi içeriğine bakıldığında, demir (Fe) en yüksek 139 mg $kg^{-1}$ değeri ile M9 anacına aşılı Fuji elma çeşidinde yeterli düzeydedir. Bakır (Cu) içeriği, M9 anacına aşılı Jonathan elma çeşidinde en yüksek 8.40 mg $kg^{-1}$ ile yeterli düzeyde bulunmuştur. Mangan (Mn) içeriği, M9 anacına aşılı Jonathan elma çeşidinde en yüksek 52 mg $kg^{-1}$ değeri ile yeterli seviyede bulunmuştur. Çinko (Zn) düzeyi tüm elma çeşitlerinde yetersiz olarak bulunmuştur (Çizelge 3). Yumuşak ve sert çekirdekli meyveler grubunda yer alan elma yaprak örnekleri için mikro besin elementleri, sınır değerleri sırası ile Fe, 40-49 mg $kg^{-1}$ (noksan), 50-300 mg $kg^{-1}$ (yeterli), 300 mg $kg^{-1}$ (fazla). Cu, 4-5 mg $kg^{-1}$ (noksan), 6-50 mg $kg^{-1}$ (yeterli), >50 mg $kg^{-1}$ (fazla), Mn, 20-24 mg $kg^{-1}$ (noksan), 25-200 mg $kg^{-1}$ (yeterli), 200-300 mg $kg^{-1}$ (fazla), elma yaprakları için, Zn, 15-19 mg $kg^{-1}$ (noksan), 20-100 mg $kg^{-1}$ (yeterli), >100 mg $kg^{-1}$ (fazla) bulunmaktadır (Alpaslan ve ark., 1998). Benzer olarak Türkoğlu (2009) tarafından Van ili Saray ilçesinde yapılan çalışmada Starking Delicious ve Golden Delicious elma çeşitlerinde yapılan yaprak analizleri sonucu çinko noksanlığına rastlanmıştır. Uçgun & Gezgin (2013) Isparta ilinde elma yetiştiriciliği yapılan 150 bahçeden aldığı yaprak örneklerinde elma bahçelerinin büyük çoğunluğunda Zn eksikliği tespit edilmiştir.

Yarı bodur MM106 anacına aşılı Fuji elma çeşidinde en yüksek demir (Fe) 141 ppm ile yeterli düzeyde bulunmuştur. Zn MM106 anacına aşılı Red Chief elma çeşidinde 14.50 ppm ile en yüksek değere sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunu MM111 anacına aşılanmış Scarlet Spur elma çeşidi 12.40 ppm değeri ile takip etmektedir. Bakır içeriği en yüksek MM111 anacına aşılı Scarlet Spur elma çeşidinde 7.90 ppm değeri ile yeterli ve en yüksek düzeyde olduğu bulunmuştur. MM106 anacına aşılı Mondial Gala elma çeşidinde 67 ppm değeri ile yeterli hem de en yüksek Mn içeriği yeterlidir. Yarı bodur anacına aşılı tüm elma çeşitlerinde çinko yetersiz olduğu bulunmuştur (Çizelge 3). Yarı bodur elma çeşitlerine ait toprak mikro besin elementleri analiz edildiğinde, Fe içeriği fazla, Mn yeterli, ancak Zn içeriğinin az ve yetersiz olduğu bulunmuştur (Çizelge 1). Buna göre,Yarı bodur ağaçların yetiştiği topraklarda çinko noksanlığı ağaçların çinko noksanlığına yol açmaktadır. Benzer olarak Van ili Erciş ilçesi yarı bodur anacına aşılı elma çeşitlerinde de çinko noksanlığı tespit edilmiştir (Alkan, 2018). Türkiye toprakları kireç içeriği bakımından incelendiğinde, toprakların yaklaşık %60'ının orta düzeyde, %30'unun ise yüksek miktarda kireç içerdikleri görülmektedir (Güçdemir, 2006). Bu eksikliği gidermek için toprakların alkali reaksiyonun düşürülmesi için kükürtlü materyal uygulanabilir. Gübreleme yapılırken asit kökenli gübreler seçilmelidir (Şeker ve ark., 2009).

Çizelge 3. Ovapınar mahallesi bodur ve yarı bodur elma çeşitlerinde mikro elementleri (mg $kg^{-1}$)

| | Elma Çeşidi | Demir(Fe) | Çinko(Zn) | Bakır(Cu) | Mangan(Mn) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Tam Bodur** | Braeburn / M9 | 116 | 5.30 | 4.40 | 30.00 |
| | Fuji / M9 | 139 | 9.30 | 7.30 | 48.00 |
| | Mondial Gala / M9 | 94 | 9.80 | 6.70 | 45.00 |
| | Granny Smith / M9 | 102 | 8.90 | 7.10 | 34.00 |
| | Golden Delicious / M9 | 129 | 7.60 | 6.50 | 42.00 |
| | Jonathan / M9 | 120 | 8.00 | 8.40 | 52.00 |
| | **Ortalama** | 117 | 8.15 | 6.73 | 41.83 |
| **Yarı Bodur** | Fuji / MM106 | 141 | 8.70 | 6.70 | 46.00 |
| | Jonagored / MM106 | 109 | 10.20 | 7.20 | 48.00 |
| | Red Chief / MM106 | 98 | 14.50 | 7.80 | 51.00 |
| | Scarlet Spur / MM111 | 82 | 12.40 | 7.90 | 54.00 |
| | Modial Gala / MM106 | 71 | 10.90 | 7.60 | 67.00 |
| | **Ortalama** | 100 | 11.34 | 7.44 | 53.20 |




Şekil 1. Anaç-çeşit kombinasyonlarının mineral madde içeriklerine göre Temel Bileşen Analizi (PCA) dağılım grafiği. TB: Tam Bodur, YB: Yarı Bodur, Ca: Kalsiyum, P: Fosfor, Cu: Bakır, Mg: Magnezyum, Fe: Demir, K: Potasyum, Zn: Çinko, Mn: Mangan, N: Azot.

Şekil 1'de, farklı anaç-çeşit kombinasyonlarının makro ve mikro element içeriklerine göre dağılımını gösteren Temel Bileşen Analizi (PCA) sonuçları verilmiştir. Birinci temel bileşen (PC1) varyansın %37.4'ünü, ikinci temel bileşen (PC2) ise %19.1'ini açıklamakta olup, birlikte toplam varyansın %56.5'ini temsil etmektedir. Bu durum, değişkenler arasındaki varyasyonun önemli bir kısmının ilk iki bileşen tarafından açıklandığını göstermektedir. Analizde, Fe ve K elementleri pozitif yönde PC2 ile yüksek yükleme göstermiştir. Bu durum, özellikle Fe ve K içeriği bakımından farklılaşan çeşitlerin PC2 ekseninde yukarı doğru ayrıştığını ortaya koymaktadır. Ca, P, Cu ve Mg gibi elementler ise PC1 ekseni boyunca pozitif yönde konumlanmıştır. Özellikle Ca ve P'nin yönü ve vektör uzunluğu, bu elementlerin PC1 üzerinde daha belirgin bir varyasyona sahip olduğunu

göstermektedir. Bu anlamda Granny Smith çeşidi makro ve mikro besin elementleri ile pozitif yükleme göstermesi, dengeli mineral elementleri arasında dağıma sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil.1). Benzer olarak Küçükyumuk & Erdal (2009), farklı anaçlara aşılı elma çeşitlerinden M9anacına aşılı Granny Smith'in mineral besin elementlerinden en az düzeyde yararlandığını ifade etmişler. Taş (2008) yarı bodur, Granny Smith çeşidinin Van ekolojik koşullarına uygun olduğunu ifade etmiştir.

## 4. Sonuç

Bodur ve yarı bodur elma çeşitlerinde, makro besin elementi olarak azot ve fosfor içeriği yeterli düzeyde bulunmuştur. Potasyum elma çeşitlerine bağlı olarak yeterlilik göstermektedir. Bununla birlikte Bodur ve yarı bodur anaçlarına aşılı tüm elma çeşitlerinde kalsiyum ve magnezyum noksan düzeydedir. Bitkinin kalsiyum ve magnezyum ihtiyacının giderilmesi için, mutlaka kalsiyumlu ve magnezyumlu gübre verilmesi toprak koşulları uygun değilse yapraktan düşük konsantrasyonda ve tekrarlı uygulanması gereklidir. Mikro besin elementlerinden demir, bakır ve mangan düzeyi bodur ve yarı bodur anaçlarına aşılı elma çeşitlerinde yeterlidir. Bununla birlikte, bodur ve yarı bodur anaçlarına aşılı elma çeşitlerinde çinko içeriği yetersiz bulunmuştur. Toprak analizlerine göre, bodur ve yarı bodur için ortak incelendiğinde toprak N, P, K, Ca ve Mg yeterli düzeyde Fe, Mn ve Cu yeterli ancak Zn yetersizdir. Buna göre, toprak pH' sı ve kireç içeriğinin toprak etmenleri etkisi nedeniyle bodur ve yarı bodur anaçlara aşılı elma çeşitlerinde çinkonun düşük düzeyde bulunmasına neden olmuştur. Çinko noksanlığının giderilmesi için yapraktan yapılan gübrelemeler tekrarlanmalıdır. Elma ağaçlarının kök çinko ihtiyacının giderilmesi için topraktan gübreleme mutlaka yapılmalıdır. Gübreleme yapılırken asit kökenli gübreler seçilmelidir. Bununla birlikte toprakların organik madde miktarının düşük olduğu tespit edilmiştir. Buna göre, organik gübre uygulamaları (örneğin yeşil gübreleme) bodur yarı bodur anaçlara aşılı elma çeşitlerinin hem kalsiyum ve magnezyum hem de çinko içeriğinde artışa neden olacaktır. Özet olarak Van ili Ovapınar bölgesinde tam bodur M9 anacına aşılı Granny Smith ve yarı bodur MM106 anacına aşılı çeşitlerin yetiştiricilik için diğer çeşitlere göre daha uygun olduğu söylenebilir.

## Kaynaklar

Akça, Y. (2000). *Meyve türlerinde kullanılan anaçlar* (R. C. Rom & R. F. Carlson, Çeviri kitap). Gaziosmanpaşa Üniversitesi Basımevi, Tokat.

Akgül, H., Dolunay, E. M., Özongun, Ş., Özyiğit, S., Atasay, A., Demirtaş, İ., Pektaş, M., Öztürk, G., Karamürsel, Ö. F., Sesli, Y., Göktaş, A., Gür, İ., Sarısu, H. C., & Karaarslan, Z. (2005). *Meyve çeşit kataloğu*. Eğirdir Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü, Yayın No: 12, Isparta, 360 s.

Anonim (2009). Muradiye Kaymakamlığı. Erişim Tarihi: 15.08.2000. www.muradiye.gov.tr

Anonim. (2023). İstatistik veri portalı: Bitkisel üretim istatistikleri, DATA. Türkiye İstatistik Kurumu http://www.tuik.gov.tr

Alkan, A. (2018). *Van ili Erciş ilçesinde yarı bodur starkrimson delicious çeşidindeki elma ağaçlarının beslenme durumunun belirlenmesi*. (Yüksek lisans tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

Alpaslan, M., Güneş, A., & İnal, A. (1998). *Deneme tekniği*. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları: 1501, Ders Kitabı:423, Ankara.

Bouyoucus, G. D. (1951). A recalibration of the hydrometer method for making mechanical analysis of soils. *Agronomy Journal, 43*(9), 434-438.

Bozbuğa Ceylan, F. (2008). *Bodur ve yarı bodur anaçlar üzerine aşılı bazı elma çeşitlerinin Niğde ekolojik şartlarında fenolojik ve pomolojik özelliklerinin tespiti*. (Yüksek lisans tezi), Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Bozkurt, M. A., Yarılgaç, T., & Çimrin, K. M. (2001). Çeşitli meyve ağaçlarında beslenme durumlarının belirlenmesi. *Yuzuncu Yıl University Journal of Agricultural Sciences, 11*(1), 39-45.

Dousti, S. (2010). *Braeburn, Fuji, Gala, Granny Smith, Jonagold ve Top Red elma çeşitlerinde M9 anacı üzerindeki genç ağaçların verim ve bazı meyve özelliklerinin yaz ayları düşük nemli*

*karasal iklim koşullarında incelenmesi.* (Yüksek lisans tezi), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Ankara.

Eren, İ., Özongun, Ş., Bayav, A., & Karakuş, A. (2005, Eylül). *MM106 anacı üzerine aşılı Starkrimson Delicious elma çeşidi ve bazı mutantlarının kalite kriterleri bakımından yarıştırılması*. III. Bahçe Ürünlerinde Muhafaza ve Pazarlama Sempozyumu, Hatay.

Güçdemir, İ. H. (2006). *Türkiye gübre ve gübreleme rehberi* (Güncelleştirilmiş ve genişletilmiş 5. Baskı). Tarımsal Araştırmalar Genel Müdürlüğü, Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları, Genel Yayın No: 231, Ankara.

İbrikçi, H., Gülüt, K. Y., Güzel, N., & Büyük, G. (1994). *Gübrelemede bitki analiz teknikleri.* Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Genel Yayın No: 95.

Kacar, B. (1994). *Bitki ve toprağın kimyasal analizleri: III Toprak Analizleri*. A. Ü. Z. Eğitim Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları No:3 Ankara.

Kacar, B., & İnal, A. (2008). Kadmiyum (Bölüm: 20). *Bitki Analizleri.* Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi.

Karakuş, A. (2009). *Bazı elma çeşitlerinde kimyasal ve elle seyreltme uygulamalarının meyve kalitesi üzerine etkileri*. (Yüksek lisans tezi), Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Küçükyumuk, Z., & Erdal, İ. (2009). Anaç ve çeşidin elmanın mineral beslenmesine etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, *4*(2), 8-16.

Müftüoğlu, N. M., Türkmen, C., & Çıkılı, Y. (2014). *Toprak ve bitkide verimlilik analizleri.* Nobel Yayınları No: 994, Ankara,

Olsen, S. R., Cole, C. V., Watanabe, F. S., & Dean, L. A. (1954). *Estimation of available Phosphorus in soils by Extractions with Sodium Bicarbonates*. U.S.Dept.Of Agric.Cric. 939-941.

Özçağıran, R., Ünal, A., Özeker, E., & İsfendiyaroğlu, M. (2004). *Ilıman iklim meyve türleri: Yumuşak çekirdekli meyveler* (Cilt:2). Ege Üniversitesi, Ziraat Fak., Yayın No: 556, İzmir.

Şen, F. A. (2008). *Ankara ili Gölbaşı ilçesinde M9 anacı üzerine aşılı golden delicious, mondial gala ve fuji elma çeşitlerinin yıllık gelişimi, meyve verim ve kalitesi üzerine araştırmalar*. (Yüksek lisans tezi), Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Şimşek, M. (2007). *M.9 anacı üzerine aşılı elma çeşitlerinde modern terbiye sistemlerinin vegetatif ve generatif gelişmeye etkisi*. (Yüksek lisans tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.

Şeker, M., Sakaldaş, M., Akçal, A., Gündoğdu, M. A., Dardeniz, A., & Özcan, H. (2009). Çanakkale'de bulunan bodur elma bahçelerinin beslenme durumlarının belirlenmesi. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi, 2*(2), 31-36.

Taş, M. T. (2008). *Van ekolojik koşullarında M27 üzerine aşılı Granny Smith ve M9- üzerine aşılı Fuji elma çeşitlerinin (Malus communis l.) gelişim periyotlarının belirlenmesi üzerine bir araştırma*. (Yüksek lisans tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

Türkoğlu, A. (2009). *Van ili saray ilçesinde elma ağaçlarının beslenme durumunun belirlenmesi.* (Yüksek Lisans Tezi), Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

Uçgun, K., & Gezgin, S. (2013). Isparta ilinde bulunan elma bahçelerinin bitki besleme yönünden değerlendirilmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 8*(2), 59-65.

Walkley, A. (1947). A. critical examination of a rapid metod for determining organic carbon in soils: Effect of variation in digestion conditions and inorganic soil constituent. *Soil Science, 63*(4), 251-264.

Wie, T., Simko, V., Levy, M., Xie, Y., Jin, Y., & Zemla, J. (2017). Package'corrplot'. Statistician, 56: e24.

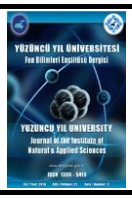
Wickham, H. (2016). Programming with ggplot2. In: *ggplot2: Elegant graphics for data analysis* (pp. 241-253). Springer International Publishing.

Yıldız, Ü., & Çelik, F. (2011). Muradiye (Van) yöresinde doğal olarak yetişen kuşburnu (rosa spp.) genetik kaynaklarının bazı fiziko-kimyasal özellikleri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 16*(2), 45-53.

Zabunoğlu, S., & Karaçal, İ. (1983). *Gübreler ve gübreleme*. Ankara Üniv. Ziraat Fak. Teksir No:105, Ankara.

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Araştırma Makalesi

# Tarım Römorklarında İkaz İşaretlerinin Görünürlük ve Trafik Güvenliği Üzerine Etkileri: Aydın ili Örneği †

**Cem DUYAR[1], Mehmet Fırat BARAN[1], Ali BOLAT[*2]**

[1]Siirt Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Biyosistem Mühendisliği Bölümü, 56500, Siirt, Türkiye
[2]Adıyaman Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, 02040, Adıyaman, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta : alibolat@adiyaman.edu.tr

**Öz:** Bu çalışma, Aydın ili İncirliova ve Koçarlı ilçeleri arasındaki karayolu üzerine yerleştirilen farklı ikaz işaretlerine sahip tarım römorklarının sürücüler üzerindeki farkındalık ve trafik güvenliği etkilerini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Araştırmada, üç farklı tipte römork kullanılmıştır: (1) İkazsız (ikaz işareti olmayan) römork, (2) TSE normlarına uygun işaretli römork ve (3) TSE normlarına ek işaretlemeler yapılmış römork. Deneyler, Jandarma kontrolü altında ve Karayolları Müdürlüğü'nden alınan izinle, yoğun trafik saatlerinde uygulanmıştır. Bu deneyler sırasında römorklar, yol trafiğini aksatmayacak şekilde konumlandırılmış ve sürücülerden anket yoluyla veri toplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, ikaz işareti olmayan römorklar sürücüler tarafından genellikle 0-100 metre mesafede (%69) fark edilmiştir. Bu durum, sürücülerin kazadan kaçınma veya fren yapma ihtimalini önemli ölçüde azaltmıştır. TSE normlarına uygun işaretli römorklar ise sürücüler tarafından %56 oranında 200-400 metre mesafede fark edilmiştir. Ancak bu römorklar, sürücülerin güvenlik algısını tamamen iyileştirememiştir. Ek işaretlemeler yapılan römorklar ise fark edilme mesafesini daha da artırmış ve sürücülerin %80'inden fazlası bu römorkları 400-1100 metre mesafede fark etmiştir. Bu römork tipi, sürücülerdeki tedirginlik seviyesini en düşük düzeye indirerek güvenlik algısını olumlu yönde etkilemiştir. Tedirginlik seviyesi açısından, ikaz işareti olmayan römorklar sürücülerde %26 oranında "aşırı tedirginlik" yaratırken, TSE normlarına uygun römorklarda bu oran %10'a, ek işaretlemeli römorklarda ise %2'ye düşmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** İkaz işaretleri, Tarım makinaları kazaları, Tarım römorkları, Trafik güvenliği

# Effects of Warning Signs on Visibility and Traffic Safety in Agricultural Trailers: The Case of Aydın Province

**Abstract:** This study aimed to examine the effects of agricultural trailers with different warning signs on driver awareness and traffic safety on the highway between İncirliova and Koçarlı districts of Aydın province. Three types of trailers were used in the research: (1) trailers without warning signs, (2) trailers with warning signs compliant with Turkish Standards Institute (TSE) norms, and (3) trailers with additional markings beyond TSE norms. The experiments were conducted under the supervision of the Gendarmerie and with permission from the Directorate of Highways during peak traffic hours. During these experiments, the trailers were positioned in a way that did not disrupt traffic flow, and data were collected via surveys from drivers. The results revealed that trailers without warning signs were generally detected by drivers at a distance of 0-100 meters (69%), significantly reducing the likelihood of avoiding accidents or braking in time. Trailers with TSE-compliant warning signs were detected by 56% of drivers at a distance of 200-400 meters. However, these trailers did not fully eliminate drivers' safety concerns. On the other hand, trailers with additional markings significantly increased detection distances, with over 80% of drivers noticing them at a range of 400-1100 meters. This type of trailer also minimized drivers' levels of uneasiness, positively influencing their perception of safety. In terms of uneasiness, trailers without warning signs caused "extreme uneasiness" in 26% of drivers, while this rate dropped to 10% for TSE-compliant trailers and to 2% for trailers with additional markings.

**Keywords:** Agricultural machinery accidents, Agricultural trailers, Traffic safety, Warning signs

† Bu çalışma, Cem Duyar'ın Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

Gönderilme Tarihi: 27.05.2025
Kabul Tarihi: 25.06.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Duyar, C., Baran, M. F., & Bolat, A. (2025). Tarım römorklarında ikaz işaretlerinin görünürlük ve trafik güvenliği üzerine etkileri: Aydın ili örneği. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 839-847. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1707264

## 1. Giriş

Aydın, Türkiye'nin önemli tarımsal üretim potansiyeline sahip bir ildir. Aydın ilinde 2020 yılında 599.957 ton meyve, 339.321 ton sebze ve 441.716 ton tarla bitkisi üretimi yapılmıştır. Aydın ilinde 2483 adet tarım işletme ve bu işletmelerde 30571 adet traktör bulunmaktadır (Anonim 2020). Ayrıca Türkiye genelinde alet ve makinelerinin miktarı bakımından traktör başına düşen en yüksek donanım 0,85 oranı ile römorktur (Anonim, 2022). Bu da traktör artışı ile beraber tarım römork sayısının da artıyor olduğunu göstermektedir.

Tarım işletmelerinin sahip olduğu traktör ve tarım makinaları karayollarında da seyahat etmekte ve bu ekipmanlar çeşitli nedenler ile kaza yapmaktadır. Bu kazalar daha çok bir enerji makinesi olarak traktör ve traktörle çalıştırılan hareketli araçlarda meydana gelmektedir (Akbolat ve ark., 2007). Özellikle römork sayısındaki artış ile karayolunda kazalarda da artışa yol açmaktadır. Römorklar, uzak tarlalara ulaşmak ve ürünleri pazara veya işleme tesislerine taşımak için halka açık yollarda hareket etmekte ve tüm yol kullanıcıları için tehlike oluşturmaktadır. Lorencowicz ve Uziak (2024), Polonya' da 2016-2022 arasında traktör ve bunlara takılı römorkların karıştığı yol kazalarının, tüm trafik kazalarının yaklaşık %0.5-0.8'ini oluşturduğunu belirtmiştir. Trafikte tarım römorkları ile oluşan kazalarda, tarım römorklarının boyutları, ağırlığı, sınırlı görüş mesafesi ve zayıf operatör becerileri kazanın oluşmasında önemli faktörlerdir. Bu kapsamda Öztekin ve ark. (2020), tarım makinaları kazalarının %30.8'sinin römork ile olduğunu ve tarım römorklarının daha sıkı bir denetim ile takip edilmesi gerektiğini bildirmiştir. Öz (2005), yaptığı çalışmada, Ege bölgesinde yaptığı araştırma bulgularında %22 çarpışma ve %26 oranında çarpma kazalarının olduğunu ve %33'ünün tarım arabası kazası olduğunu bildirilmiştir. Römorklarda insan taşıma işlemi yapılmakta, yetersiz aydınlatma ve uyarıcı işaretler kullanılmamaktadır. Bülbül (2006), Ankara ilinde yaptığı çalışmada tarım makineleri kazalarının %30'unun tarım römorklarında olduğunu ve kazaların %1'i trafik kazası, %68'i devrilme, şarampole yuvarlanma ve uçma şeklinde gerçekleştiğini bildirilmiştir. Ahioğlu (2008), tarım makinaları çeşitli kazalara karışmasına rağmen, en çok birbirleri ile çarpışma, hareket halindeki römorka çarpma ve operatör dikkatsizliği ile römorkun altında ezilme gibi durumların sıklıkla yaşandığı belirtilmiştir. Alçayır (2018) ise, traktör ile gerçekleşen kazaların %20 den fazlasının tarım römorku ile gerçekleştiğini ve bu kazalarının büyük kısmının ölümle sonuçlandığını bildirmiştir. Kanvermez ve Sümer (2020) römorklar ile meydana gelen iş kazalarının genelde devrilme nedenli olduğu ve insan taşımacılığında kullanılması sonucu ölümlü kaza yaşandığını bildirmiş. Karayolları trafik sorumluluk alanlarında tarım römorkları ve tarım tankerleri, trafik içerisinde sıkça kullanılmaktadır. Karimi ve Faghri (2021), Birleşik devletlerde başta römork olmak üzere çiftlik araçlarının trafikteki yaralanma ve ölüm oranının ortalama trafik kazalarından daha yüksek olmaktadır. Bu kazaların sıklığının ve şiddetinin azaltılması için potansiyel güvenlik iyileştirme stratejileri olarak aydınlatma ve işaretlemede iyileştirmeler yapılması gerektiği vurgulanmıştır. Ayrıca çiftçilerin eğitilmesi ve yol iyileştirmeleri önerilmektedir. Türkiye'de de tarım römorklarının kullanım koşulları Kara Yolları Kanununca ve Tarım ve Orman Araçlarının Tip Onayı ve Piyasa Gözetimi ve Denetimi Hakkında Yönetmelik'e (AB/167/2013) göre belirlenmiş olmasına rağmen, yeterli önem gösterilmemektedir (Anonim, 2013). Buradan anlaşılacağı üzere, tarımsal faaliyetlerde yoğun olarak kullanılan römorkların yük taşımada kanuni zorunluklara uyulması ve bu konuda denetim faaliyetlerinin daha iyi uygulanması gereklidir. Tarım arabaları ile tarım işçilerinin ulaşımında meydana gelen kazalar zaman zaman can kaybı ve ağır yaralanmalar ile sonuçlanabilmektedir. Bu nedenle tarım römorklarında reflektör gibi uyarıcı işaretlerin ve aydınlatmaların eksiksiz olması, insan taşımacılığında kullanılmaması oldukça önemlidir (Eminoğlu ve ark., 2022).

Bu çalışma, Aydın ili İncirliova ve Koçarlı ilçeleri arasında karayolu üzerine yerleştirilen farklı ikaz işaretlerine sahip tarım römorklarının sürücüler üzerindeki farkındalık ve güvenlik etkilerini incelemeyi amaçlamaktadır.

## 2. Materyal ve Yöntem

Araştırmada, Aydın ili İncirliova ilçesi ile Koçarlı ilçesi karayolundan geçen sürücülere tarım römorku farkındalık anketi yapılmıştır. Anket uygulaması için karayoluna sırasıyla 3 farklı tip deney römorku kullanılmıştır.

## 2.1. Materyal

Araştırmada tarım römorklarının farkındalıklarının belirlenmesi amacıyla bölgede yaygın kullanılan ve pamuk römorku olarak adlandırılan 8 metre uzunluğunda 2.5 metre genişliğinde, 4.10 metre yüksekliğindeki römorkta 3 farklı tip ikaz ve uyarı işaretine sahip römork kullanılmıştır. Bunlar; (1) İkazsız (ikaz işaretleri olmayan) römork, (2) TSE normlarına uygun işaretli römork, (3) TSE normlarına ek işaretli römorktan oluşmuştur (Şekil 1). Birinci römork üzerinde ikaz işareti bulunmamaktadır. İkinci tip römork TSE (Türk Standartları Enstitüsü) normlarına uygun, karayolu trafik izni almış ve hazırda yeni satışa uygun özelliktedir. İkinci tip römorklarda, geri vites lambaları (Opsiyonel), arka sinyal lambaları, tehlike ikaz sinyali, stop lambaları, ön konum lambaları, arka konum lambaları, arka sis lambaları (Opsiyonel), park lambaları (Opsiyonel), uç hat işaret lambaları, üçgen olmayan yan geri yansıtıcılar, arka tescil plakası lambaları, üçgen olmayan ön geri yansıtıcılar, yan işaret lambaları, dikkat işaretleri (Opsiyonel), üçgen arka geri yansıtıcılar bulunmaktadır (Anonim 2019). Üçüncü tip römorkta ise, TSE işaretlemelerine ek işaretlemelerde römorka ek geri ve yönlendirici yansıtıcılar, yanlarda römork enini belirtmesi için takoz lambalar, yine yanlarda ve arkalarda karanlıkta yol koşullarında sürücülerin farlarından gelen ışık ile yansıtıcılara yönlendirecek ek aydınlatma tertibatları bulunmaktadır.




(1) (2) (3)

Şekil 1. (1) İkazsız (ikaz işaretleri olmayan) römork, (2) TSE normlarına uygun işaretli römork, (3) TSE normlarına ek işaretli römork.

## 2.2. Yöntem

Aydın ili İncirliova ilçesi ile Koçarlı ilçesi birbirine bağlayan kodlu kara yolunda (09.53 ile 09.51 kodlu), deney römorkunun yanından geçen ve araç sürücülerine anket şeklinde römork farkındalık deneyleri uygulanmıştır. Bu yolun seçilmesinin nedeni, yol yoğunluğunun fazla, yolun düz olması ve bu nedenle çıkılabilecek süratin fazla olmasıdır. Ayrıca bu bölgede, yoğun tarımsal faaliyet olması ve buna bağlı tarım araç sayısının yüksek olmasıdır. Römork farkındalık deneyine yönelik anket çalışmasında römorklar yol trafiğini aksatmayacak şekilde Jandarma kontrolünde yola yerleştirilmiştir. Römork deneyleri Aydın Koçarlı Jandarma Komutanlığı gözetimde ve Karayolları 2. Bölge Müdürlüğünden alınan izin günleri içerisinde yola yerleştirilmiş ve deneyler 3 gün olarak uygulanmıştır. Deneylerde kullanılan römorklar, karayolun şerit çizgisinden 75 cm yolun dışına doğru olacak şekilde park edilmiştir. Deneylerin uygulandığı günlerde gün batımı 18: 45 saatinde olup, deney saatleri olarak günün en yoğun trafik hareketliliği olan saat 16.00 ile 20.00 saatleri arasında uygulanmıştır. Deney sonuçlarının etkisini belirlemek için sürücülere anket yapılmıştır. Anketler, tesadüfen yoldan geçen sürücülerin römork konumundan habersiz yanından geçtikten sonra çevirme alanında durdurulup uygulanmıştır. Sürücülerin çevirme alanına alınması polis eşliğinde yapılmıştır.

Anketlerde, sürücülerin yaş, gözlük kullanma, araç modeli, römorklardan korku ve kaçınma durumu ve römorku ne zaman fark ettiği, daha önceden tarım römorku veya tankeri ile trafikte kazaya karışma durumu soruları sorulmuştur.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. İkaz işaretlemeleri olmayan (ikazsız) römork ile yapılan anket sonuçları

Yaş gruplarına göre İkaz işaretlemeleri olmayan (ikazsız) römorku fark etme mesafeleri Çizelge 1' de verilmiştir. Buna göre, yaş aralığının düşmesiyle orantılı olarak daha yakında farkına varmanın arttığı görülmektedir.

Çizelge 1. İkazsız römork görme mesafesi-yaş dağılımı

| Yaş aralığı | Römorka olan uzaklık (metre) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0-100 | 100-200 | 200-400 | 400-750 | 750-1100 |
| 18-34 | 25 | 15 | 10 | 9 | 2 |
| 35-44 | 22 | 6 | 9 | 8 | 6 |
| 45-59 | 12 | 14 | 10 | 5 | 1 |
| 60-74 | 10 | 2 | 2 | 3 | 1 |
| 75-89 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Toplam | 69 | 37 | 31 | 25 | 10 |

Çizelge 2'de ankete katılan sürücülerin farkına varma mesafesinde gözlük kullanan ve kullanmayan sürücülerde ki dağılım verilmiştir.

Çizelge 2. İkazsız römork görme mesafesi-sürücü gözlük ilişkisi

| Sürücü Gözlük Kullanım Durumu | Römorka olan uzaklık (metre) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0-100 | 100-200 | 200-400 | 400-750 | 750-1100 |
| Gözlük kullanıyor | 6 | 7 | 3 | 3 | 2 |
| Gözlük kullanmıyor | 63 | 30 | 28 | 22 | 8 |

Çizelge 2, ikazsız römorkların sürücüler tarafından fark edilme mesafesini, sürücülerin gözlük kullanma durumuna göre incelemektedir. Bulgular, gözlük kullanan ve kullanmayan sürücüler arasında önemli farklar olduğunu göstermektedir. Gözlük kullanmayan sürücüler, römorku genellikle daha kısa mesafelerde (%41.72 oranında 0-100 metre) fark etmişlerdir. Bu durum, bu sürücülerin son anda fren yapma veya kazadan kaçınma ihtimallerinin düşük olduğunu ortaya koymaktadır. Diğer yandan, gözlük kullanan sürücüler arasında römorku erken fark etme oranı daha yüksektir; %33.33'ü 200-400 metre mesafede fark ederek kazadan kaçınma şansını artırmaktadır. Aynı römorkta Çizelge 3' de görüleceği üzere, Çizelge 3 sonuçlarına göre, araç tipleri arasında hususi oto kullanımının daha yaygın olduğu tespit edilmiştir. Ancak, sürücünün oturduğu yerin yüksekliği, römorkun etkin bir şekilde fark edilmesini olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle yüksek oturma pozisyonuna sahip araç kullanıcılarının, römorku daha geç fark ettiği gözlemlenmiştir. Deney römorkunun yerleştirildiği noktada, araç tipi fark etmeksizin sürekli bir kazaya açık durum oluştuğu belirlenmiştir.

Çizelge 3. İkazsız römork görme mesafesi-araç tipi dağılımı

| Araç tipleri | Römorka olan uzaklık (metre) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0-100 | 100-200 | 200-400 | 400-750 | 750-1100 |
| Motosiklet | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Hususi Oto | 48 | 21 | 19 | 22 | 9 |
| Panelvan | 9 | 14 | 5 | 0 | 0 |
| Kamyonet | 7 | 1 | 3 | 1 | 1 |
| Minibüs | 4 | 1 | 4 | 2 | 0 |
| Kamyon | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

### 3.2. TSE işaretlemelerine uygun römork ile yapılan anket sonuçları

TSE işaretlemelerine uygun ikaz etikleri donatılmış bu römorkta deneyinde sürücüler, römorku çarpmadan önce önlem alabilecekleri mesafeden fark etmişlerdir. Bu römorkun azami derecede göründüğünü 100-200 metre arası ve 200-400 metre mesafede farkına varılması hız sınırı kurallarına uygun gidildiğinde güvenli bir ikaz oluşturduğu anlaşılmıştır (Çizelge 4).

Çizelge 4. TSE'ye uygun römork görme mesafesi-yaş dağılımı

| Yaş aralığı | Römorka olan uzaklık (metre) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0-100 | 100-200 | 200-400 | 400-750 | 750-1100 |
| 18-34 | 11 | 17 | 23 | 17 | 9 |
| 35-44 | 6 | 17 | 18 | 10 | 4 |
| 45-59 | 8 | 12 | 8 | 14 | 2 |
| 60-74 | 2 | 5 | 7 | 5 | 0 |
| 75-89 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Toplam | 29 | 51 | 56 | 46 | 15 |

Çizelge 5'de TSE'ye uygun römorku görme mesafesi-sürücü gözlük dağılımı bakımından römorku fark etme mesafesinde gözlük kullanılmamasının bu römorklarda farkındalığı sağlamada daha iyi olduğu görülmektedir.

Çizelge 5. TSE'ye uygun römork görme mesafesi-sürücü gözlük dağılımı

| Sürücü Gözlük Kullanım Durumu | Römorka olan uzaklık (metre) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0-100 | 100-200 | 200-400 | 400-750 | 750-1100 |
| Gözlük kullanıyor | 3 | 8 | 9 | 6 | 2 |
| Gözlük kullanmıyor | 26 | 43 | 47 | 40 | 13 |

Aynı römorkta Hususi otolar, tüm mesafelerde en yüksek römork görme oranına sahip araç tipi olurken, panelvan, kamyonet ve minibüs gibi araçlar ise orta ve düşük seviyelerde römork görme oranları sergilemiştir (Çizelge 6).

Çizelge 6. TSE'ye uygun römork görme mesafesi-araç tipi dağılımı

| Araç tipleri | Römorka olan uzaklık (metre) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0-100 | 100-200 | 200-400 | 400-750 | 750-1100 |
| Motosiklet | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Hususi Oto | 19 | 31 | 41 | 31 | 9 |
| Panelvan | 5 | 12 | 9 | 8 | 3 |
| Kamyonet | 2 | 2 | 2 | 4 | 2 |
| Minibüs | 3 | 6 | 4 | 3 | 1 |
| Kamyon | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

### 3.3. TSE işaretlemelerine ek işaretlemeli römork ile yapılan anket sonuçları

TSE'ye ek işaretlemeli römorklar, görme mesafesi ve yaş dağılımı açısından incelendiğinde, ek işaretlemelerin römorku daha belirgin hale getirdiği tespit edilmiştir (Çizelge 7). Bu römork ile sürücülerin %80'inden fazlasının römorku 400 ila 1100 metre mesafede fark ettiği, böylece römorkun güvenli mesafeye girmeden önce görülebildiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 7. TSE'ye ek işaretlemeli römork görme mesafesi-yaş dağılımı

| Yaş aralığı | Römorka olan uzaklık (metre) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0-100 | 100-200 | 200-400 | 400-750 | 750-1100 |
| 18-34 | 3 | 3 | 13 | 22 | 20 |
| 35-44 | 1 | 2 | 10 | 16 | 17 |
| 45-59 | 2 | 1 | 5 | 12 | 15 |
| 60-74 | 2 | 3 | 2 | 2 | 10 |
| 75-89 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| Toplam | 8 | 9 | 30 | 52 | 63 |

Bu römork için de benzer şekilde gözlüklü sürücülerde de aynı yüksek etkinin olduğu anlaşılmaktadır (Çizelge 8).

Çizelge 8. TSE'ye ek işaretlemeli römork görme mesafesi-sürücü gözlük kullanım

| Sürücü Gözlük Kullanım Durumu | Römorka olan uzaklık (metre) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0-100 | 100-200 | 200-400 | 400-750 | 750-1100 |
| Gözlük kullanıyor | 1 | 2 | 6 | 11 | 5 |
| Gözlük kullanmıyor | 7 | 7 | 24 | 41 | 58 |

Bu römork tipinde TSE'ye ek işaretlemeli römorklar en uzak mesafeden (750-1100 metre) en çok hususi otomobil ve panelvan sürücüleri tarafından fark edilmiştir (Çizelge 9).

Çizelge 9. TSE'ye ek işaretlemeli römork görme mesafesi-araç tipi dağılımı

| Araç tipleri | Römorka olan uzaklık (metre) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0-100 | 100-200 | 200-400 | 400-750 | 750-1100 |
| Motosiklet | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Hususi Oto | 5 | 6 | 18 | 39 | 43 |
| Panelvan | 2 | 1 | 10 | 9 | 11 |
| Kamyonet | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| Minibüs | 0 | 0 | 1 | 3 | 6 |
| Kamyon | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |

### 3.4. Deney römorklarının karşılaştırılması

Araştırmada kullanılan her üç römorktan elde edilen veriler birlikte değerlendirildiğinde, ikaz işaretlemelerinin ve ek aydınlatmaların hem römorkların fark edilme mesafesi hem de sürücülerin tedirginlik seviyeleri üzerine değerlendirmeler yapılmıştır (Çizelge 10, Çizelge 11 ve Çizelge 12).

Çizelge 10'da araştırmada kullanılan farklı römork tiplerinin sürücüler tarafından fark edilme mesafeleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 10. Test römorkları arasında görülme mesafeleri

| Görülme Mesafesi | Test Römorku | | |
|---|---|---|---|
| | İkazsız Römork | TSE Standartlı Römork | TSE'ye Ek İkazlı Römork |
| 0-100 m | 69 | 29 | 8 |
| 100-200 m | 37 | 51 | 9 |
| 200-400 m | 31 | 56 | 30 |
| 400-750 m | 25 | 46 | 52 |
| 750 - 1100 m | 10 | 15 | 63 |

Çizelge 10'da görüleceği üzere, farklı römork tiplerinin sürücüler tarafından fark edilme mesafelerini karşılaştırmaktadır. İkazsız römorklar en kısa mesafede fark edilirken (0-100 metre), TSE standartlarına uygun römorklar orta mesafelerde (200-400 metre) daha fazla fark edilmiş, ek işaretlemeli römorklar ise en uzun mesafelerde (400-750 metre ve 750-1100 metre) en yüksek görünürlüğü sağlamıştır. Mohankumar ve ark. (2022), benzer şekilde, tarım araçlarının sinyalizasyon eksikliği nedeniyle kazalara neden olduğunu ek işaretlemelerin ve aydınlatmaların römorkların fark edilme mesafesini önemli ölçüde arttırdığını vurgulamıştır. Çizelge 11' de farklı römork tiplerinin sürücülerde yarattığı tedirginlik seviyelerine ait ölçümler karşılaştırılmıştır.

Çizelge 11. Test römorkları arasında tedirginlik ölçüsü (%)

| Tedirginlik Ölçüsü | Test Römorku | | |
|---|---|---|---|
| | İkazsız Römork | TSE Standartlı Römork | TSE'ye Ek İkazlı Römork |
| Hiç tedirgin olmadım | 14 | 16 | 69 |
| Çok çok az tedirgin oldum | 15 | 22 | 32 |
| Çok az tedirgin oldum | 22 | 31 | 21 |
| Biraz tedirgin oldum | 14 | 34 | 19 |
| Tedirgin oldum | 15 | 20 | 11 |
| Biraz fazla tedirgin oldum | 17 | 26 | 4 |
| Çok tedirgin oldum | 15 | 14 | 2 |
| Çok çok tedirgin oldum | 20 | 15 | 2 |
| Aşırı tedirginlik yarattı | 14 | 9 | 0 |
| Tedirginlik ve korku yaşattı | 26 | 10 | 2 |

Çizelge 11 incelendiğinde, ikazsız römorklar, sürücülerde en yüksek tedirginlik seviyelerini oluşturmuş ve %14 oranında "aşırı tedirginlik" yaratmıştır. Ayrıca, bu römorkların %26 oranında "tedirginlik ile korku" yaşattığı görülmektedir. TSE standartlarına uygun römorklarda ise tedirginlik seviyeleri belirgin şekilde azalmış, "aşırı tedirginlik" oranı %0'a düşmüştür. Ek işaretlemeler yapılan römorklarda ise tedirginlik seviyeleri en düşük düzeye inmiş, sürücülerin %66'sı "hiç tedirgin olmadım" ve %32'si "çok az tedirgin oldum" yanıtını vermiştir. Karimi ve Faghri (2021), tarım araçlarının düşük görünürlüğü nedeniyle sürücülerde korku ve güvensizlik ortaya çıkardığı sonucuna ulaşmışlardır. Böylece her iki çalışma da görünürlük ve güvenlik arasındaki ilişki benzer olarak vurgulanmıştır.

Çizelge 12 incelendiğinde sürücülerin geçmişte tarım römorkları veya tankerlerle yaşadıkları trafik sorunlarının, farklı römork tiplerine karşı tedirginlik düzeylerini nasıl etkilediğini göstermektedir.

Çizelge 12. Test römorkları tedirginlik ölçüsünün geçmiş trafik sorunu ilişkisi (%)

| Tedirginlik Ölçüsü | Geçmiş Trafik Sorunu Durumu | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | İkazsız Römork | | TSE Standartlı Römork | | TSE'ye Ek İkazlı Römork | |
| | Evet | Hayır | Evet | Hayır | Evet | Hayır |
| Hiç tedirgin olmadım | 1 | 13 | 0 | 16 | 14 | 55 |
| Çok çok az tedirgin oldum | 3 | 12 | 5 | 17 | 9 | 23 |
| Çok az tedirgin oldum | 7 | 15 | 7 | 24 | 7 | 14 |
| Biraz tedirgin oldum | 4 | 10 | 10 | 24 | 9 | 10 |
| Tedirgin oldum | 3 | 12 | 7 | 13 | 5 | 6 |
| Biraz fazla tedirgin oldum | 4 | 13 | 11 | 15 | 3 | 1 |
| Çok tedirgin oldum | 4 | 11 | 3 | 11 | 2 | 0 |
| Çok çok tedirgin oldum | 7 | 13 | 7 | 8 | 2 | 0 |
| Aşırı tedirginlik yarattı | 6 | 8 | 2 | 7 | 0 | 0 |
| Tedirginlik ve korku yaşattı | 12 | 14 | 6 | 4 | 0 | 2 |

Çizelge 12 incelendiğinde ikazsız römorklar, geçmişte trafik sorunu yaşamış sürücülerde en yüksek tedirginlik seviyelerini oluşturmuş ve bu grup içinde "aşırı tedirginlik" oranı %68 olarak tespit edilmiştir. TSE standartlarına uygun römorklarda bu oran %13'e düşerken, ek işaretlemeli römorklarda "aşırı tedirginlik" oranı tamamen ortadan kalkmıştır (%0). Ayrıca, geçmişte trafik sorunu yaşamış sürücülerin %55'i ek işaretlemeli römorklar için "hiç tedirgin olmadım" yanıtını vermiştir.

## 4. Sonuç ve Öneriler

Elde edilen sonuçlara göre, tarım römorklarında kullanılan ikaz işaretleri ve aydınlatmaların trafik güvenliği üzerindeki kritik etkisini ortaya koymuştur. İkazsız römorklar, sürücüler tarafından genellikle 0-100 metre mesafede fark edilmiş ve bu durum kazadan kaçınma ihtimalini önemli ölçüde azaltmıştır. İkazsız römorkların %90 oranında tedirginlik, %50 oranında kaygı ve %14.28 oranında korku yarattığı tespit edilmiştir. Özellikle genç yaş grubu, korkuyu en yoğun yaşayan grup olarak öne çıkmıştır. TSE standartlarına uygun yansıtıcı ve aydınlatma kullanılan römorklarda, fark edilme mesafesi 200-750 metre aralığında değişmiştir. Ancak, sürücülerin çoğu römorkun varlığını 200 metre mesafeden daha yakında fark etmiştir. Bu durum, tedirginlik seviyesini azaltmakla birlikte tamamen ortadan kaldıramamıştır. TSE standartlarına ek olarak kullanılan yansıtıcı ve aydınlatmalar, sürücüler üzerinde en olumlu etkiyi yaratmıştır. Deneye katılan sürücülerin %40'ı hiçbir tedirginlik yaşamazken, %55'i düşük seviyede tedirginlik yaşamıştır. Ek işaretlemelerin, sürücülerdeki korku ve kaygıyı neredeyse tamamen ortadan kaldırdığı gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, tarım römorklarına yönelik yasal düzenlemelerin sıkılaştırılması, TSE standartlarının geliştirilmesi ve ek yansıtıcı ile aydınlatmaların zorunlu hale getirilmesi önerilmektedir. Ayrıca, sürücülerin tarım römorklarıyla ilgili geçmiş deneyimlerinden kaynaklanan tedirginliklerinin azaltılması için farkındalık kampanyaları ve eğitim programları düzenlenmelidir.

## Kaynakça

Ahioğlu, S. S. (2008). Tarım sektöründe iş sağlığı ve güvenliği ve risk değerlendirmesi. *İş Sağlığı ve Güvenliği Dergisi*, *9*(41), 10-15.

Akbolat, D., Evren, N., & Yılmaz, Ş. (2007). Isparta il sınırları içinde 1995-2003 yılları arasında meydana gelen traktör ve tarım iş makineleri kazalarının değerlendirilmesi. *Ziraat Fakültesi Dergisi, 2*(1), 7-14.

Alçayır, A. (2018). *Konya ili Çumra ilçesi tarım işletmelerinde meydana gelen traktör ve tarım makineleri kaynaklı iş kazalarının belirlenmesi.* (Yüksek Lisans Tezi), Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Anonim. (2013). Tarım ve orman araçlarının tip onayı ve piyasa gözetimi ve denetimi hakkında yönetmelik (AB/167/2013). *Resmi Gazete, 29088.* https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2020/04/20200416.pdf

Anonim. (2019). *TSE ulaşım ve lojistik sistemleri merkezi başkanlığı tarım römorkları inceleme raporu.* Türk Standartları Enstitüsü. https://www.tse.org.tr/tarim-romorku-islemleri/

Anonim. (2020). *Tarımsal üretim istatistikleri.* Türkiye İstatistik Kurumu. https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=110&locale=tr

Anonim. (2022). *Tarım alet ve makine istatistikleri.* Türkiye İstatistik Kurumu. https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=134&locale=tr

Bülbül, H. (2006). *Ankara'nın bazı ilçelerinde tarım alet ve makinaları ile çalışmada gerçekleşen iş kazalarının incelenmesi.* (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tarım Makinaları Anabilim Dalı, Ankara.

Eminoğlu, M. B., Yegül, U., & Şen, B. (2022). Tarım arabaları ile güvenli işçi taşınması amacıyla tasarlanan yuvarlanmaya karşı koruyucu yapının bilgisayar ortamında analizi. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, *10*(1), 21-27. https://doi.org/10.24925/turjaf.v10i1.21-27.4705

Kanvermez, Ç., & Sümer, S. K. (2020). Makinalı tarımsal faaliyetlerde tehlike ve risklerin iş güvenliği açısından değerlendirilmesi. *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi, 16*(1), 40-49.

Karimi, K., & Faghri, A. (2021). Farm vehicle crashes on US public roads: A review paper. *Open Journal of Safety Science and Technology, 11*(2), 34-54. https://doi.org/10.4236/ojsst.2021.112004

Lorencowicz, E., & Uziak, J. (2024). Threats to road safety by agricultural tractors. In *International symposium on farm machinery and processes management in sustainable agriculture* (pp. 262-269). Cham: Springer Nature Switzerland.

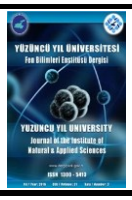
Mohankumar, A. P., Kailashkumar, B., Suthakar, B., & Thiyagarajan, R. (2022). Development and evaluation of wireless turning indicator for agricultural tractor-trailer system to ensure road safety. *The Pharma Innovation Journal, 11*(2), 1772-1778.

Öz, E. (2005). Ege Bölgesi'nde meydana gelen traktör kazalarının tarımsal iş güvenliği açısından değerlendirilmesi. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 42*(2), 191-202.

Öztekin, Y. B., Engin Kayhan, İ., & Baran, M. F. (2020). Tarım makinalarının kullanımında meydana gelen iş kazalarının tespiti ve değerlendirilmesi (Kırklareli ili örneği). *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi, 15*(1), 19-34.

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Derleme Makale

# Bitki Hastalıklarının Erken Teşhisinde Vis-NIR Spektroskopi Yöntemi

**Ayşin BİLGİLİ[1], Ali Volkan BİLGİLİ[2]**

[1]GAP Tarımsal Araştırma Ensitütüsü, Bitki Sağlığı Bölümü, 63040, Şanlıurfa, Türkiye
[2]Harran Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, 63300, Şanlıurfa, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: aysin.bilgili@tarimorman.gov.tr

**Öz:** Son yıllarda uzaktan algılama tekniklerinin geliştirilmesi, bitki koruma uzmanlarına ürünlerin bitki sağlığı durumunu değerlendirmek için yeni mekanizmalar sunmuştur. Görülebilir ve yakın kızılötesi yansıma spektroskopisi (Vis-NIR) gibi hiperspektral sensörlerden elde edilen anlamca zengin veriler, bitki koruma önlemlerinin zamanında ve rasyonel bir şekilde uygulanmasına olanak tanır. Bu spektral veriler, kimyasal parametreler hakkında spektral absorpsiyon ve karakteristikleri aracılığıyla bilgi sağlayarak, hastalık enfeksiyonu veya strese bağlı anormal durumların erken tespitine yardımcı olur. Özellikle belirtiler ortaya çıkmadan önce bitki hastalıklarının tespiti, etkili stratejilerin uygulanması ve tarımda büyük kayıpların önlenmesi açısından büyük önem taşır. Bu derleme çalışması, görünür ve yakın kızılötesi (Vis-NIR) spektroskopi tekniğinin erken bitki hastalığı tespitindeki potansiyelini değerlendirmektedir. Vis-NIR spektroskopisi, tarımsal ürünlerin geniş bir yelpazesindeki çeşitli parametrelerin invazif olmayan analizi ve tanımlanması için kanıtlanmış bir ölçüm teknolojisidir. Bu yöntemin, bitkilerde sağlıklı ve hastalıklı olma durumlarını ayırt edebilme yeteneği kanıtlanmıştır. Bu nedenle bilim insanları, belirtiler gözle görülmeden önce hastalıkların veya stresin erken tespiti için bu yaklaşımı uygulamaya çalışmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Bitki hastalıkları, Erken tanı, Hassas tarım, Spektroskopi, Vis-NIR, Yeni teşhis methodu

# Vis-NIR Spectroscopy Method for Early Diagnosis of Plant Diseases

**Abstract:** In recent years, the development of remote sensing techniques has provided plant protection specialists with new mechanisms to assess the plant health status of crops. Meaning-rich data obtained from hyperspectral sensors, such as visible and near-infrared reflectance spectroscopy (Vis-NIR), allows for the timely and rational implementation of plant protection measures. These spectral data provide information about chemical parameters through absorption patterns and properties, aiding in the early detection of abnormal conditions caused by disease infection or stress. Particularly, the detection of plant diseases before symptoms appear is crucial for implementing effective strategies and preventing significant losses in agriculture. This review study evaluates the potential of the visible and near-infrared (Vis-NIR) spectroscopy technique in early plant disease detection. Vis-NIR spectroscopy is a proven measurement technology for the non-invasive analysis and identification of various parameters across a wide range of agricultural products. This method has been shown to distinguish between healthy and unhealthy states in plants. Therefore, scientists are working to apply this approach for the early detection of diseases or stress before symptoms become visible.

**Keywords:** Early diagnosis, New detection method, Plant diseases, Precision agriculture, Spectroscopy, Vis-NIR

Gönderilme Tarihi: 24.01.2025
Kabul Tarihi: 24.04.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Bilgili, A., & Bilgili, A. V. (2025). Bitki hastalıklarının erken teşhisinde Vis-NIR spektroskopi yöntemi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 848-859. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1626624

## 1. Giriş

Dünya nüfusunun 2050 yılında 9.7 milyara ve 2100 yılında 11.2 milyara ulaşması öngörülmektedir; bu durum, gıda üretimini %70–100 oranında artırma gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Mevcut tarım alanlarının genişletilmesi zorlu ve çevresel açıdan zararlı bir strateji olduğundan, daha etkili bir yaklaşım olarak birim alandan elde edilen ürün miktarını artırmak ve tarım ürünlerinin verimliliğini yükseltmek önem kazanmaktadır. Bu hedef bitki ıslahı ile birlikte bitkilerin biyotik ve abiyotik streslerinin zamanında teşhis edilmesini gerektirmektedir (Farber ve ark., 2019). Dünya genelinde, biyotik stres faktörleri çeşitli patojenler ve zararlılar nedeniyle tarımsal verimliliğin %20–40 oranında kaybına yol açmakta ve bitki hastalıkları da %10'a kadar verim kaybına neden olmaktadır (Zhang ve ark., 2012; Khaled ve ark., 2017; Farber ve ark., 2019). Bu büyük kayıpları en aza indirmek için hastalıkların erken tespiti kritik öneme sahiptir. Hastalığın erken teşhisi ve mekansal dağılımının doğru bir şekilde belirlenmesi aynı zamanda gereksiz kimyasal kullanımının önlenmesi büyük önem taşımaktadır (Zhang ve ark., 2012; Bilgili ve ark., 2018). Ancak mevcut analiz yöntemleri, zaman ve güvenilirlik açısından yetersiz kalmaktadır. Bu durum, tarlada bitki patojenlerinin hızlı bir şekilde tespit edilmesi için alternatif yöntemlere olan ilgiyi artırmaktadır.

Bitki hastalıklarını önlemek ve kontrol altına almak için pestisitler, genetiği değiştirilmiş bitkiler ve hasta bitkilerin zamanında tarladan uzaklaştırılması gibi yöntemler ile başarılar elde edilmiştir. Bunun yanında kimyasal mücadele metodu olarak pestisitler, bitki hastalıklarının gelişimini önlemek ve bunlarla beslenen zararlıları azaltmak için kullanılabilir (Farber ve ark., 2019). Belirli koşullar altında, pestisit uygulamaları verimi yaklaşık %50 oranında artırabilir. Pestisitlerin kullanımı, bitki verimlerini artırma potansiyeline sahip olmasına rağmen, çevreye ve canlılara zarar verme riski nedeniyle kısıtlanmaktadır; ayrıca bunlar iklim değişikliği gibi küresel sorunlarla da ilişkilidir. Genetiği değiştirilmiş organizmalar (GDO), verimi %22 oranında artırma ve kazancı %68 yükseltme kapasitesine sahipken, ekosisteme entegre edilmesinin potansiyel riskleri henüz tam olarak aydınlatılmamıştır. Enfekte bitkilerin zamanında yok edilmesi maliyetli olabilir ve hastalıkların erken tespiti sağlanamadığında bu önlemi genellikle uygulanamaz hale getirebilir. Bu nedenlerle, mevcut hastalıkların önlenmesi ve mücadele yöntemlerinin kısıtlamaları, bitki hastalıklarının erken dönemlerde tespiti için güvenilir, hızlı ve maliyeti etkin alternatiflere olan talebi artırmaktadır (Farber ve ark., 2019).

Modern tarımda, yaygın bitki hastalıkları ve zararlılar önemli bir sorun oluşturmaktadır (Terentev ve ark., 2022). Bitki hastalıklarının erken tespiti için konvansiyonel ve ileri tekniklerden oluşan birkaç yöntem kullanılmaktadır; bunlar arasında görsel teşhis, laboratuvar testleri ve invaziv olmayan teknikler bulunmaktadır. Görsel teşhis, etkilenen bitkileri görünür belirtilerine dayanarak tanımlar, ancak bu yöntem iş gücü gerektirir, zaman alıcıdır ve özellikle enfeksiyonun erken aşamalarında verimsizdir. Laboratuvar yöntemleri, fizyolojik, biyolojik, serolojik ve moleküler testleri kapsar; serolojik testler (örneğin, ELISA) ve moleküler testler (örneğin, PCR) yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemler, belirtiler ortaya çıkmadan önce hastalık tespitini sağlar, ancak karmaşık, maliyetli ve etkili hastalık yönetimi için gerekli hıza sahip değildir (Khaled ve ark., 2017).

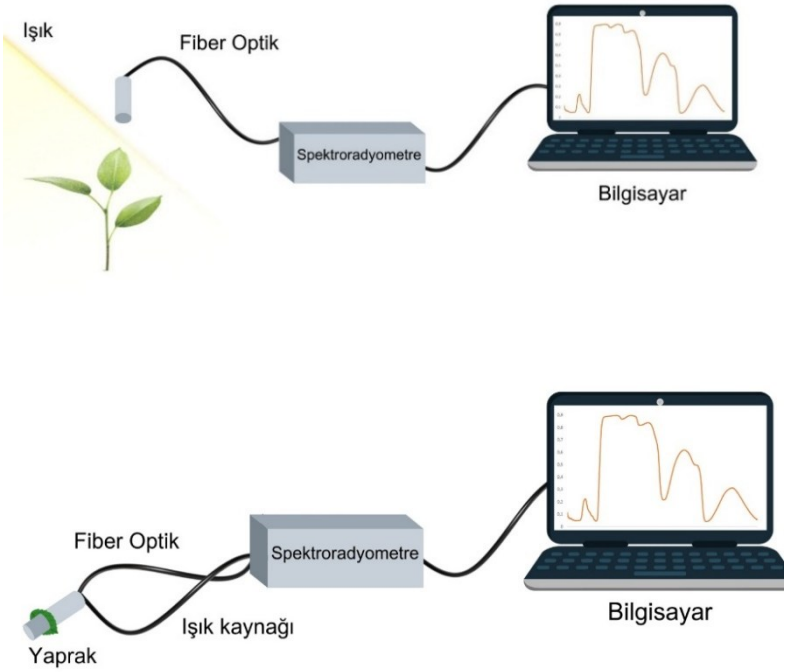
Bu sorunların üstesinden gelebilmek için hastalıkların zamanında izlenmesi gerekmektedir. Uzaktan algılama yöntemleri, bu bağlamda umut verici çözümler sunarak ürünün durumunu ve hastalıkları belirlemekle birlikte tarımsal yönetim uygulamaları için faydalı bilgiler sağlamaktadır. Bu yöntemler arasında, Görünür ve Yakın Kızılötesi Yansıma Spektroskopisi (Vis-NIR ) ön plana çıkarak hastalıkların erken teşhisi ve izlenmesine katkıda bulunur. Mevcut birçok hastalık tespit tekniği arasında, hızlı ve invaziv olmayan bir yöntem olan Vis-NIR spektroskopisi tercih edilmektedir (Khaled ve ark., 2017).

Geleneksel teşhis yöntemlerinin aksine, spektroradyometrik teknikler hastalıkların erken tespitini mümkün kılarak zamanında uygulama sağlamakta ve ekonomik kayıpları azaltmaya yardımcı olabilmektedir (Herrmann ve ark., 2018; Giraldo-Betancourt ve ark., 2020). Ayrıca, spektroradyometrik yöntemler bitkilere zarar vermeden veri toplar ve invaziv bir yaklaşım sergilemez (Khaled ve ark., 2017; Giraldo-Betancourt ve ark., 2020). Vis-NIR gibi görüntü dışı spektroradyometrik teknikler, hassas tarımda hastalıkların teşhisi, belirlenmesi ve izlenmesi açısından önemli katkılar sunmaktadır (Mahlein ve ark., 2013). Vis-NIR, her materyal için özel bir yansıma spektrumu (parmak izi olarak adlandırılan spektral kütüphane) elde etmek amacıyla materyalin yüzeyinden yayılan radyasyonun dalga boylarını ölçme prensibine dayanır. Spektroradyometre ile bitkilerden toplanan spektral veriler, bitkilerin besin

ihtiyaçlarını, su ihtiyacı, sağlıklı olması ve biyotik ve abiyotik stres koşulları hakkında bilgi sağlar (Giraldo-Betancourt ve ark., 2020).

## 2. Görünür ve Yakın Kızılötesi Yansıma Spektroskopisi (Vis-NIR)

Vis-NIR sistemi, dört ana bileşenden oluşmaktadır: ışık kaynağı (arazide güneş, laboratuvar ortamında ise yapay ışık), ışık izole edici mekanizmalar, dedektör ve örnekleme cihazları (Şekil 1). Veri toplama, üç farklı modda gerçekleştirilir: yansıma (Reflection), emilim (Absorption) ve iletim (Transmission). Yansıma modunda, dedektör ışık kaynağı ile aynı tarafta yer alırken, etkileşim modunda dedektör ve ışık kaynağı paralel konumlandırılmıştır. İletim modunda ise dedektör, aydınlatmanın tam karşısında bulunur.



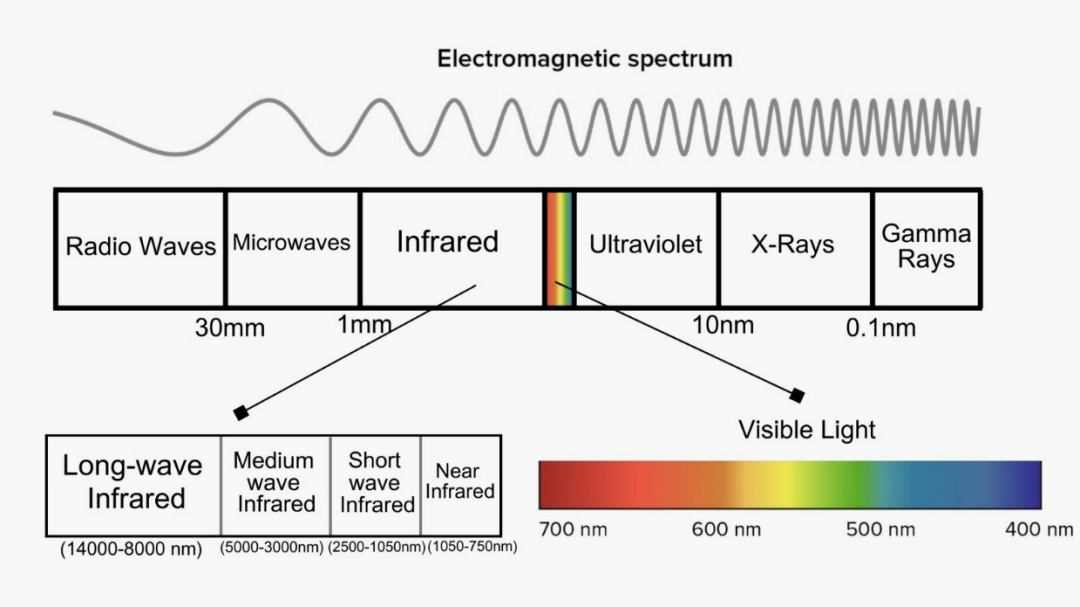

Şekil 1. Vis-NIR örnekleme düzeneği: Arazide güneş enerjisi ve laboratuvarda yapay ışık kaynağı ile yapraktan spektral veri toplama.

Görünür ve Yakın Kızılötesi Yansıma Spektroskopisi (Vis-NIR), bitki hastalıklarının tespiti için yaygın olarak kullanılan spektral analiz yöntemlerinden biridir. Bu teknik, bitkilerin yüzeyinden yayılan elektromanyetik radyasyonun dalga boylarına bağlı olarak ölçülmesi ilkesine dayanır.

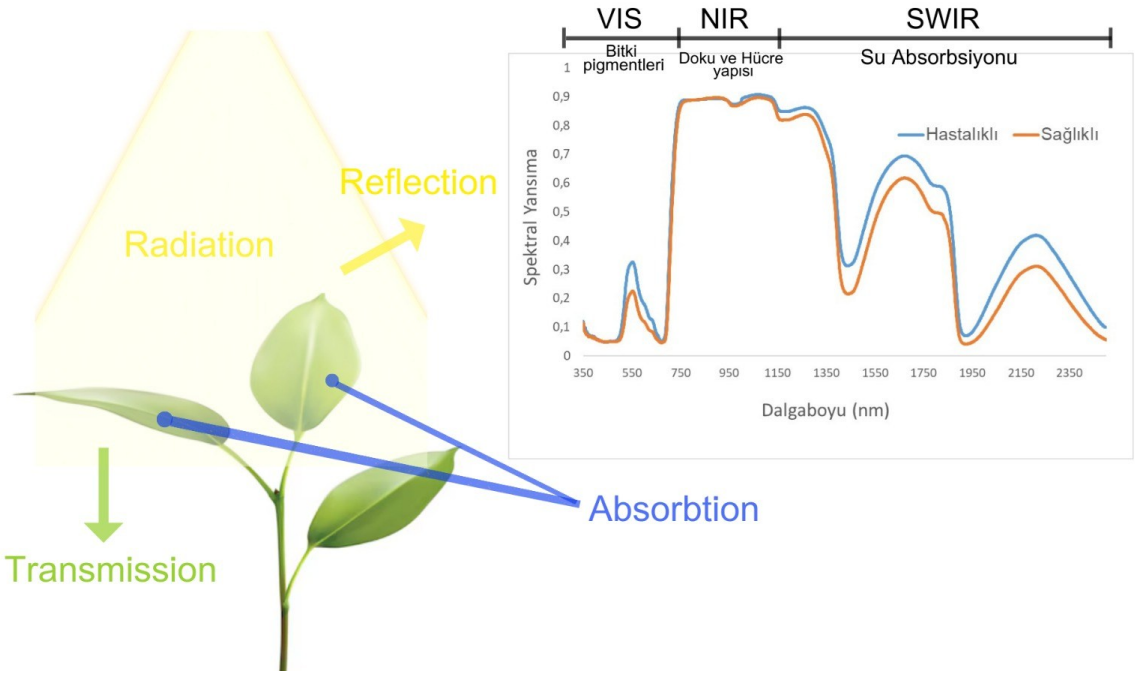
Spektroskopi yöntemi ultraviyole, görünür ve kızılötesi spektrumlar dahil olmak üzere elektromanyetik dalgaların madde ile etkileşimini inceleyen bir bilim dalıdır. Spektroskopi verileri genellikle bir emisyon veya absorpsiyon spektrumu ile tanımlanır ve sonuç, dalga boyu veya frekans fonksiyonu olarak görselleştirilebilir. Vis-NIR tekniği, elektromanyetik spektrumun görünür ışık (Visible; 400–700 nm) ve yakın kızılötesi (NIR; 750–2500 nm) aralığını kullanır (Şekil 2).

Yaprak yüzeyine ulaşan ışık, bitki yapraklarıyla üç şekilde etkileşimde bulunur: Birincisi, ışık yaprakların içinden iletilebilir (Transmission); ikincisi, ışık, yapraklardaki kimyasal maddeler (pigmentler, su, şekerler, lignin ve aminoasitler gibi) tarafından emilebilir (Absorption); üçüncüsü ise ışık, yaprakların yüzeyinden veya iç yapısından (örneğin, mumlu kütiküla, hücre duvarı vb.) yansıyabilir (Reflection) (Şekil 3). Görünür ve Yakın Kızılötesi Yansıma Spektroskopisi (Vis-NIR) teknolojisi, yansıyan ve iletilen ışığı izlemek için kullanılabilir. Farklı maddeler (toprak, bitki vb.), belirli dalga boylarında farklı yansıma ve emilim değerleri göstererek kendilerine özgü spektral özellikler sergilemektedir. Örneğin, yeşil bitkilerin spektral özellik eğrileri benzerlik göstermekte olup, bazı bantlarda tipik yansıtıcı spektral özellikler sergilemektedir (Şekil 3).

Vis-NIR her malzeme için özel bir yansıma spektrumu oluşturarak "parmak izi" adı verilen spektral kütüphaneler elde eder. Bu yöntem, numunelere zarar vermemesi, hızlı ve hassas sonuçlar vermesi ile belirli bitki hastalık türlerine özgü olma avantajları da sunar. Ayrıca, objektif verilerin kaydedilmesi, numunenin tamamen analiz edilmesi ve zaman alan işlerde insan gücünün kullanımını azaltma imkanı sağlar. Vis-NIR; bitki sağlığı, su durumu ve besin gereksinimleri hakkında bilgi sağlarken, bitki hastalıkların erken teşhisini ve izlenmesini mümkün kılar. Bu sayede, hassas tarım uygulamalarında etkili bir araç haline gelirken, makul maliyet etkinliği de oluşturur.




Şekil 2. Elektromanyetik spektrum, görünür ve yakın kızılötesi ışık aralığı.




Şekil 3. Bitki ışık etkileşiminin sağlıklı ve hastalıklı (*Fusarium* enfekte olmuş inokülasyondan 30 gün sonra) domates yapraklarının spektral imzaları, VIS görünür (400–700 nm), NIR yakın kızılötesi (700-1050), SWIR kısa dalga kızılötesi (1400-2500) (Spektral grafik üretimindeki veri Bilgili ve ark. (2023)' den temin edilmiştir).

Bitkilerin görünür ve yakın kızılötesi bölgelerdeki spektral yansıma özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. 550 nm civarında küçük bir yansıma zirvesi klorofilin güçlü yansıma bölgesine karşılık gelmektedir. 700 nm civarında yansımadaki keskin artış klorofilin düşük kırmızı yansıması ve yüksek iç yaprak saçılımı nedeniyle yüksek yakın kızılötesi yansımanın oluşmasından kaynaklanmaktadır. Eğrinin eğimi, bitkilerde klorofil içeriği ile yakından ilişkilidir ve bu olgu kırmızı kenar (red edge) fenomeni olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca, 700 ile 1200 nm arasındaki bantta meydana gelen güçlü yansıma yaprakların neredeyse ışık enerjisini emmemesi ve yüksek sıcaklık zararlarını önlemesiyle bağlantılıdır. 1470 nm ve 1940 nm civarında iki su absorpsiyon bandı bulunmaktadır. Son olarak, 1300 ile 2500 nm spektrum aralığında, spektral yansıma özellikleri esasen bitki nem içeriği ve $CO_2$ emisyonları ile ilişkilidir (Başayiğit ve Dedeoğlu, 2012; Dedeoğlu ve Başayiğit, 2013; Wan ve ark., 2022).

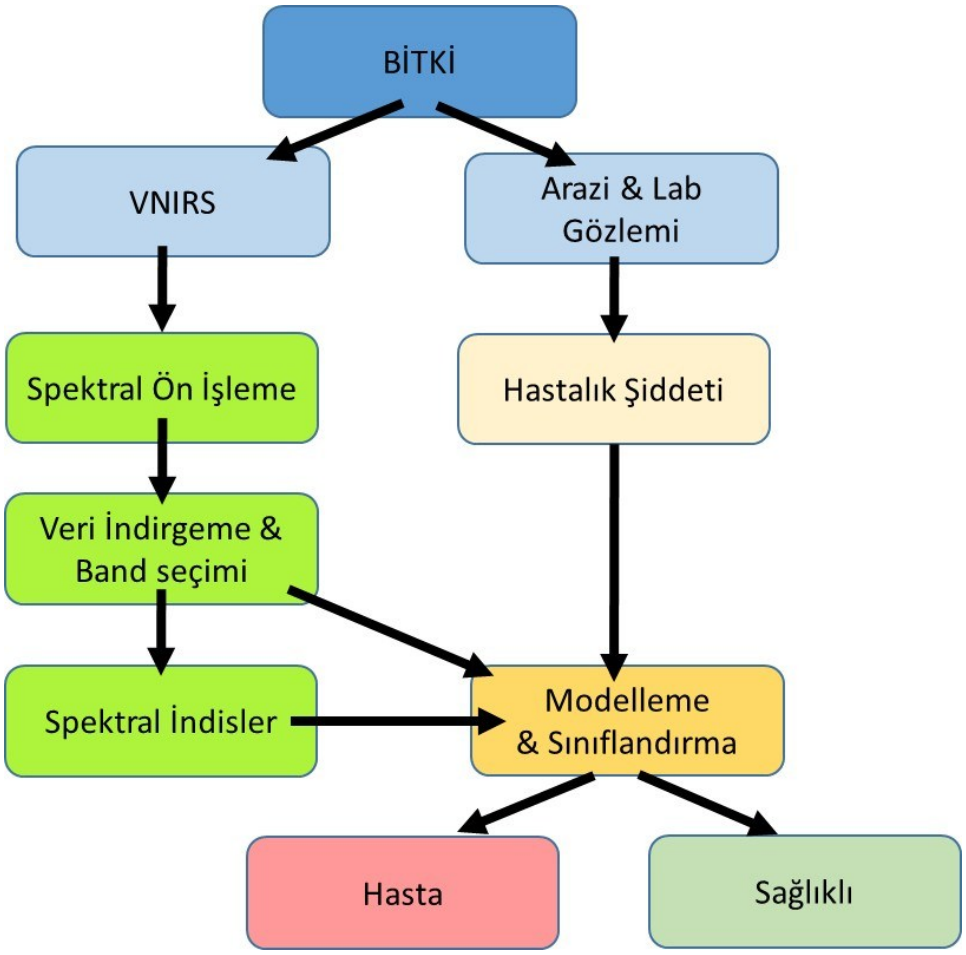
Genel olarak, bireysel yaprakların yansıtma özellikleri, pigment içeriği, yaprak yapıları ve su içeriğinin elektromanyetik radyasyon (EMR) ile etkileşimine bağlıdır. Görünür (VIS) spektrumunda, yaprağın yansıtma oranı düşüktür; bu durum, esas olarak ışığın fotosentetik pigmentler olan klorofiller ve karotenoidler tarafından gerçekleşen emilimi ile ilişkilidir. Kısa dalga yakın kızılötesi bölgesinde de belirgin bir emilim gözlemlenmemekte; dolayısıyla yansıma büyüklüğü, yaprağın hücresel yapısı ve diğer yapısal özellikleri ile şekillenmektedir. Uzun dalga yakın kızılötesi bölgesi ise, su ve diğer bileşiklerin emilim özellikleri ile bağlantılı olarak değişken yansıma değerleri sunmaktadır (Khaled ve ark., 2017).

## 3. Vis-NIR Spektroskopi Tekniği ile Bitki Hastalıklarının Erken Teşhisi ve İzlenmesi

Spektral yansıma analizleri, bitki stresinin tespiti için, elektromanyetik spektrumun VIS ve IR aralığındaki ışığın emilimindeki değişiklikler sayesinde son derece faydalı olduğunu kanıtlamıştır. Ayrıca, bir ürünün patolojik durumu, elektromanyetik spektrumun VIS veya IR bölgelerinde görülebilen veya tespit edilebilen spektral özellikler üzerinde etkiler oluşturabilir (Şekil 3). Bu bağlamda, Vis-NIR tekniği, bitki hastalıklarının tespiti ve izlenmesinde oldukça kullanışlıdır. Görünür ışık aralığı (400–700 nm), yapraklardaki renk değişimlerini tespit ederek klorofil seviyeleri ve stres göstergeleri hakkında bilgi verirken, yakın kızılötesi aralık (750–2500 nm) ise bitkilerdeki su içeriği, hücresel yapı ve hastalıklar sonucu oluşan kimyasal değişimleri analiz etmeye olanak tanır. Böylece, Vis-NIR, bitki hastalıklarının erken teşhisi ve yönetiminde güçlü bir araç olarak öne çıkar. Bitki hastalıkları ve patojenler nedeniyle meydana gelen Vis-NIR yansıma spektrumlarındaki değişiklikler, etkilenen dokulardaki kimyasal bileşenlerin bozulması ve çeşitlenmesi ile ilişkilidir.

Birçok çalışma, bitki hastalıklarını erken aşamada tespit etmek ve izlemek için Vis-NIR spektroskopi tekniğinden faydalanmıştır. Bu hastalıklar arasında buğdayda külleme hastalığı (*Erysiphe graminis*) (Zhang ve ark., 2012), şeker pancarında *Cercospora* yaprak lekesi hastalığı (*Cercospora beticola*), şeker pancarı pası (*Uromyces betae*) ve külleme hastalığı (*Erysiphe betae*) (Mahlein ve ark., 2013), avokadoda *Phytophthora* kök çürüklüğü (*Phytophthora cinnamomi*) (Abdulridha ve ark., 2016), yaban mersininde pas hastalığı (*Austropuccinia psidii*) (Heim ve ark., 2018), soya fasülyesinde ani ölüm sendromu hastalığı (*Fusarium virguliforme*) (Herrmann ve ark., 2018), altın çilek (*Physalis peruviana* L.) bitkisinde *Fusarium* solgunluğu (*Fusarium oxysporum* f.sp. *physali*) (Giraldo-Betancourt ve ark., 2020), kauçuk ağacında (*Hevea brasiliensis*) Güney Amerikan Yaprak Yanıklığı (SALB) (*Pseudocercospora ulei*) (Sterling & Melgarejo, 2020), domateslerde *Fusarium* kök ve kök boğazı çürüklüğü hastalığı (*Fusarium oxysporum*) (Marin-Ortiz ve ark., 2020), bağda külleme (*Erysiphe necator*), kara bacak ve peti hastalıkları (Pithan ve ark., 2021), *Fusarium oxysporum* f.sp. *radicis lycopersici* (FORL) ve *Fusarium solani* (F.S.) kaynaklı domates bitkilerinde *Fusarium* kök çürüklüğü ve vasküler solgunluk hastalıkları (Bilgili ve ark., 2023), ve biberde *Fusarium* kök ve kök boğazı çürüklük hastalığı (*Fusarium* sp.) (Karadağ ve ark., 2020) yer almaktadır. Bu çalışmalar, tarla, sera ve laboratuvar ortamlarında gerçekleştirilmiş olup, yaprak, kök ve gövde gibi bitki kısımlarında spektral indeksler ve dalga boyları analiz edilerek önemli sonuçlar elde edilmiştir.

Şekil 4'de Vis-NIR tekniği kullanılarak bitki hastalıklarının teşhisinde veri işleme sürecinin aşamaları gösterilmiştir.




Şekil 4. Vis-NIR tekniği ile bitki hastalıklarının teşhisinde veri işleme süreci.

### 3.1. Spektral ön işleme

Vis-NIR (Görünür Yakın Kızılötesi Yansıma Spektroskopisi), yüksek çözünürlüklü geniş bant aralıklarına sahip yüksek kapasiteli hiperspektral veri setleri oluşturur. Ancak, hiperspektral verilerde, atmosferik koşullar, sensör kalitesi ve veri toplama sürecindeki hatalar gibi çeşitli etkenlerden kaynaklı "noise" (gürültü) olarak adlandırılan istenmeyen sinyaller de oluşabilir. Bu gürültü, verinin analitik sonuçlarını olumsuz etkileyebilir ve sınıflandırma veya erken teşhis süreçlerinde yanıltıcı sonuçlara yol açabilir. Bu nedenle, ham spektral verinin işlemeye (sınıflandırma veya teşhis gibi) geçmeden önce gürültüden arındırılması kritik bir adımdır bu yüzden ham spektral veriler elde edildikten sonra, bazı spektral ön işleme tabi tutulur.

En yaygın spektral ön işleme yöntemleri arasında birinci türevler (Heim ve ark., 2018), belirli dalga boyu aralıklarında spektral ortalama alma (Abdulridha ve ark., 2016) ve dalgacık dönüşümü (Karadağ ve ark., 2020) yer almaktadır. Birinci türev (first derivative) ve ikinci türev (second derivative) gibi yöntemler, spektral veri setindeki değişimlerin daha net bir şekilde ortaya konmasını sağlar (Tablo 1). Bu yöntemler, spektrumda bulunan zayıf veya gizli özelliklerin vurgulanmasına da yardımcı olabilir. Dalgalet (wavelet) dönüşümü ise çok ölçekli analiz yaparak, veri setindeki farklı frekans bileşenlerini ayrıştırabilir ve böylece verideki gürültüyü etkili bir şekilde temizleyebilir. Ayrıca spektral bantlar arasındaki güçlü korelasyonlar, spektrumların ön işlenmesiyle minimize edilebilir (Heim ve ark., 2018). Bu işlemler, aynı zamanda süreci hızlandırır ve bazı durumlarda sınıflandırma doğruluğunu artırabilir. Ham spektrumlar, tüm spektrum boyunca dalga boyları yerine, genellikle 10 ile 40 nm aralıkları üzerinden ortalama alınarak işlenir (Abdulridha ve ark., 2016). Bu yöntemle, dalga bantlarındaki korelasyon ve gürültülerin ortadan kaldırılması amaçlanmıştır.

### 3.2. Veri indirgeme ve bant seçimi

Vis-NIR verilerinin boyutunu azaltma (dimension reduction) işlemleri de büyük önem taşımaktadır. Çok sayıda bant aralığına sahip hiperspektral veriler, yüksek boyutluluğa sahip bir veri seti oluşturur. Bu durum, iş yükünü artırırken model performansını da olumsuz etkileyebilir. Boyut azaltma yöntemleri, veri setinin daha yönetilebilir bir hale gelmesini sağlarken, aynı zamanda önemli bilgi kayıplarını da minimize etmeye çalışır. Ana bileşen analizi (PCA) gibi teknikler, veri setindeki enformasyonun büyük bir kısmını koruyarak yalnızca en kritik özelliklerin kullanılmasını sağlar (Terentev ve ark., 2022). Bu iki aşamalı yaklaşım gürültü temizleme ve boyut azaltma Vis-NIR verilerinin analitik süreçlerde daha etkili ve güvenilir bir şekilde kullanılmasına olanak tanır. PCA dışında, hiperspektral veri çıkarımında tercih edilen diğer teknikler arasında türev analizi, dalgacık yöntemleri ve korelasyon grafikleri de bulunmaktadır. Korelasyon grafikleri ise değişkenler arasındaki ilişkileri görsel olarak incelemek için kullanılır.

Her hastalığa özgü farklı dalga boylarında belirli spektral bantlar bulunmaktadır. Spektroradyometrinin etkin kullanımında, hastalıkların teşhisinde faydalı olabilecek önemli bantların tespiti büyük önem taşır (Mahlein ve ark., 2013). Bu süreç, işlemin hızını artırmakla birlikte, bitki hastalıklarını tespit etmek amacıyla daha ekonomik sensörlerin geliştirilmesine de katkı sağlar. Tüm spektral bantların kullanılması, hastalık teşhisinde istatistiksel yöntemlerin işlem süresini uzatır (Zhang ve ark., 2012). Bitki hastalıklarının teşhisinde önemli bantların seçilmesinde çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Bunlar arasında Temel Bileşen Analizi (PCA), relief algoritması (Mahlein ve ark., 2013), ve yansıma duyarlılığı analizi (hastalıklı ve sağlıklı bitkilerin ortalama yansımaları arasındaki spektrum oranı) yer almaktadır (Sterling & Melgarejo, 2020; Pithan ve ark., 2021). Ayrıca Sterling & Melgarejo (2020), hastalıklı bitkilerin yapraklarından ortalama yansımayı sağlıklı bitkilerin yapraklarından ortalama yansımaya bölerek her dalga boyu için yansıma duyarlılığını hesaplamış ve hastalığın şiddetine göre daha fazla değişim gösteren önemli dalga bantlarını tespit etmiştir. Benzer bir yaklaşım Pithan ve ark. (2021) tarafından da kullanılmıştır. Bilgili ve ark. (2023)' de Relief algoritmasını kullanarak *Fusarium* kaynaklı kök ve kök boğazı çürüklük hastalıklarının erken teşhisi için önemli spektral bantları belirlemiştir.

### 3.3. Spektral indisler

Spektral ön işleme sürecine ek olarak, bitki ve hastalık indisleri, farklı dalga boylarındaki spektral veriler kullanılarak çıkarılır ve bu indislerle sağlıklı ve hasta bitkilerin fizyolojik özellikleri ilişkilendirilir veya sınıflandırma için giriş verisi olarak kullanılır (Giraldo-Betancourt ve ark., 2020). Oluşturulan indislerin bazıları genel amaçlı bitki indisleri iken, bazıları ise doğrudan hastalık indisleridir. Bu indisler, farklı dalga boylarındaki bantların oranlanmasıyla elde edilir ve hastalıkların tanısında doğrudan kullanılır.

Giraldo-Betancourt ve ark. (2020), sera ortamında enfekte ettikleri Bektaşi üzümü (gooseberry) bitkisinden farklı dönemlerde toplanan spektral verilerle beş farklı spektral indeks (Normalize Edilmiş Fark Bitki Örtüsü İndeksi (NDVI), Klorofil Kırmızı Kenar (ChRE), Değiştirilmiş Klorofil Emilim Oranı İndeksi (MCARI), Mavi/Yeşil İndeksi (BGI), Basit Rasyon (SR) ve Zarco ve Miller (ZM)) geliştirmişlerdir. Hastalığa özgü spektral hastalık indislerinin kullanımı, spektral verilerle şeker pancarındaki üç farklı hastalığın ayırt edilmesinde kullanılmıştır (Mahlein ve ark., 2013). Araştırmacılar, spektral hastalık indislerinin, genel spektral bitki örtüsü indislerine kıyasla hastalıklı ve sağlıklı bitkileri ayırt etmede daha başarılı sonuçlar verdiğini bildirmişlerdir.

### 3.4. Modelleme ve sınıflandırma

Çeşitli istatistiksel yöntemler ve yapay zeka algoritmaları kullanılarak, spektral veriler ile hastalık şiddeti arasındaki ilişkiler modellenebilir ve sağlıklı ile hasta bitkiler arasında ayrım yapılabilir (Abdulridha ve ark., 2020). Pearson korelasyon analizi, sağlıklı ve hasta bitkilerden ölçülen fizyolojik parametreler ile bu bitkilerin spektral verilerinden hesaplanan çeşitli indisler arasındaki ilişkileri incelemek için kullanılmıştır ve sonuçlar, özellikle NDVI ($r = 0.982$), ChRE ($r = 0.945$), MCARI ($r = 0.942$), SR ($r = 0.951$) ve ZM ($r = 0.949$) gibi bitki indislerinin yaş ağırlık ile pozitif yönde; aynı zamanda yapraklardaki hastalık ilerleme eğrisi alanı (AUDPCL) ile negatif yönde güçlü korelasyonlar (örneğin,

ChRE: r = -0.883, SR: r = -0.886) gösterdiğini ortaya koymuştur (Giraldo-Betancourt ve ark., 2020). Benzer şekilde, hastalık şiddeti ile spektral bitki örtüsü indisleri veya hastalığa duyarlı dalga boylarından türetilen farklı spektral indisler arasındaki ilişkiler de Pearson korelasyon analizi ile araştırılmıştır (Zhang ve ark., 2012; Giraldo-Betancourt ve ark., 2020; Sterling & Melgarejo, 2020). Sterling ve Melgarejo (2020) tarafından yapılan çalışmada, kauçuk yapraklarında *Pseudocercospora ulei* enfeksiyonuna karşı farklı klonlarda kullanılan spektral indislerin hastalık şiddeti ile yüksek düzeyde ilişkili olduğu gösterilmiştir; örneğin, R674/R550 ve R678/R550 indisleri hastalık şiddeti ile oldukça yüksek pozitif korelasyon (r = 0.97–0.99) gösterirken, NDVI ve SIPI gibi bazı indisler ise hastalık şiddeti ile yüksek düzeyde negatif korelasyon (NDVI: r = −0.99, SIPI: r = −0.99) sergilemiştir. Bu bulgular, spektral bitki örtüsü indislerinin bitki hastalıklarının tespiti ve izlenmesinde etkili bir araç olabileceğini ortaya koymaktadır.

Patojen büyümesi ile bitki kökündeki spektral yansıma arasındaki ilişkiler, korelasyon analizi kullanılarak belirlenmiştir (Marin-Ortiz ve ark., 2020). Çalışmada, *F. oxysporum* konidilerinin kökteki artışına yüksek düzeyde korelasyon gösteren beş özel bant aralığı (448–523 nm, 624–696 nm, 740–960 nm, 973–976 nm ve 992–995 nm) tespit edilmiştir. Bu dalga boyları, hastalığın asemptomatik döneminde, *F. oxysporum* ile inokule edilmiş bitkileri hem sulama stresi altındaki hem de kontrol grubu bitkilerden %100 doğrulukla ayırt etmiştir. Ayrıca, fotosentetik parametreler ile spektral yanıtlar arasındaki ilişkilere dayanarak mavi (480 ve 510 nm), yeşil (560 nm), kırmızı (650, 680, 700 ve 718 nm) ve yakın kızılötesi (750, 800 ve 950 nm) bantları kullanılarak yapılan Doğrusal Ayırma Analizi (LDA), farklı stres koşullarına maruz kalan bitkileri asemptomatik dönemde %100 başarı ile sınıflandırmıştır. Bu bulgular, *S. lycopersicum–F. oxysporum* patosisteminde erken hastalık tespiti konusunda önemli katkılar sağlamaktadır.

Hastalığın şiddetini spektral verilerle modelleyen birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Zhang ve ark. (2012), buğdaydaki külleme hastalığının şiddetini MLR ve PLSR teknikleri ile modellemişlerdir. Laboratuvar ortamında toplanan hiperspektral yansıma verilerinden elde edilen 32 spektral özellik (SF), hastalık şiddetiyle ilişkilendirilerek değerlendirilmiş ve PLSR modeli, yedi bileşen kullanıldığında, $R^2$ = 0.80 ve bağıl RMSE = 0.23 ile MLR modeline kıyasla daha yüksek doğrulukla sonuç vermiştir. Ayrıca, Fisher Doğrusal Ayırma Analiz (FLDA) yöntemi ile normal, hafif ve şiddetli enfekte yapraklar arasında %90'ın üzerinde sınıflandırma doğruluğu elde edilmiştir. Bu bulgular, külleme hastalığının spektral verilerle erken dönemde tespiti ve şiddet seviyelerinin ayırt edilmesinde çok bantlı uzaktan algılamanın etkili ve maliyet açısından uygun bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Hermann ve ark. (2018), spektral veriler kullanarak kök çürüklük patojeninin varlığını tahmin etmek için doğrusal bir model (PLSR) geliştirmişlerdir. 400–2500 nm aralığında yaprak düzeyinde elde edilen yansıma verileri, PLSDA (kısmi en küçük kareler ayrım analizi) yöntemiyle analiz edilerek *F. virguliforme* inokulasyonu yapılan bitkiler ile kontrol grubu bitkileri görsel belirtiler ortaya çıkmadan önce ayırt etmede %91 doğrulukla sınıflandırma başarısı sağlamıştır. Yaprak ve tepe örtüsü düzeyinde yapılan sınıflandırma analizlerinde kalibrasyon, çapraz doğrulama ve doğrulama aşamalarında sırasıyla %88–91, %79–87 ve %82–92 oranlarında doğruluk elde edilmiştir. Ayrıca, geç dönemde toplanan tepe örtüsü düzeyindeki verilerle yapılan PLSR analizinde soya tohumu verimi tahmini için modelin kalibrasyon, çapraz doğrulama ve bağımsız veri setiyle doğrulama $R^2$ değerleri sırasıyla 0.71, 0.59 ve 0.62 ($p < 0.01$) olarak rapor edilmiş, doğrulama için kök ortalama kare hata (RMSE) ise 0.31 $t \cdot ha^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar, spektral verilerin hem hastalık tespiti hem de verim tahmini açısından güçlü bir araç olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, hastalığa duyarlı dalga boyları kullanılarak elde edilen hastalık şiddeti ile çeşitli spektral bitki örtüsü endekslerini ilişkilendirmek için Genel Doğrusal Model (GLM) oluşturulmuştur (Sterling & Melgarejo, 2020). Modeller, hastalık şiddetini tahmin etmede oldukça yüksek başarı oranlarına ulaşmıştır. Özellikle, modeller %98–%99 doğruluk oranları ile hastalık şiddetini başarılı bir şekilde açıklamış ve düşük hata payları (RMSE) elde edilmiştir. Tüm modeller, istatistiksel olarak anlamlı sonuçlar ($p < 0.0001$) sağlamış ve hastalık şiddetini doğru bir şekilde tahmin etme konusunda yüksek performans göstermiştir.

Bilgili ve ark. (2023) çalışmasında, spektroradyometre kullanılarak, *Fusarium oxysporum* f.sp. *radicis lycopersici* (FORL) ve *Fusarium solani* (F.S.) enfeksiyonları ile hastalanmış domates bitkilerinin hiperspektral yansıması incelenmiştir. Çalışmada, normal ve *Fusarium* (FORL ve F.S.)-enfekte domates bitkilerinin, büyüme odasında farklı hastalık evrelerinde (enfeksiyon sonrası 3, 10, 16, 23, 31 ve 37. günlerde) spektroradyometre kullanılarak hiperspektral yansıması incelenmiş ve bu yöntem,

hastalıkların erken tespiti ve sınıflandırılması için geleneksel yöntemlere alternatif olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada, ham spektrumlar, RELIEF algoritmasıyla elde edilen önemli dalga boyları ve ham spektrumlardan çıkarılan çeşitli istatistiksel özellikler, sağlıklı ve enfekte bitkileri sınıflandırmak için karar ağacı, kübik destek vektör makinesi (SVM) ve k-en yakın komşu (KNN) modelleri gibi üç farklı sınıflandırma algoritması kullanılarak analiz edilmiştir. Hastalığın farklı evrelerinde, FORL ve F.S.-enfekte bitkileri sağlıklı bitkilerden ayırt etmek için en etkili spektral dalga boyları sırasıyla 508, 711, 540, 717, 536, 644 nm ve 705, 1883, 525, 518, 444, 522 nm olarak belirlenmiştir. FORL, bitkilerde genel stres oluştururken, F.S. da negatif bir fizyolojik etki göstermiştir. Çalışma, hastalıkların erken tespiti ve sınıflandırılmasında spektral verilerle başarılı sonuçlar elde etmiştir. En yüksek başarı oranı, enfeksiyon sonrası 3. günde elde edilmiştir ve sınıflandırma doğruluğu %90'ın üzerinde olmuştur. Spektral verilere ait istatistiksel parametreler kullanılarak yapılan sınıflandırmalar, diğer yöntemlere göre daha yüksek doğruluk oranlarına ulaşmıştır.

Sivaganesh ve ark. (2025) domates bitkilerinde *Fusarium* solgunluğu hastalığını erken tespit etmek amacıyla hiperspektral veriler kullanılmıştır. Çalışma, Hindistan'ın Tumakuru bölgesindeki sağlıklı ve enfekte bitkilerden alınan in-situ (yerinde) yansıma spektrumlarını inceleyerek, hastalıklı ve sağlıklı bitkileri spektral olarak ayırt etmek için makine öğrenmesi, istatistiksel ve spektral eşleşme yöntemleri dahil olmak üzere toplam 9 farklı modeli kullanmıştır. Bu modellerin kullanılmasıyla hastalık şiddeti seviyelerinin doğruluğu yaklaşık %80 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, farklı hastalık şiddeti seviyelerinde sağlıklı ve hastalıklı bitkiler arasındaki spektral farkları ortaya koymuştur. Ancak, tüm hastalık seviyelerinin spektral olarak belirlenemediği ve hastalığın görünür simtomlar göstermeyen bitkilerde tespitinin daha zorlu olduğu belirtilmiştir. Çalışma, doğru yöntem kombinasyonları ve hastalık şiddeti ile hiperspektral verilerin, domateslerde *Fusarium* solgunluğu hastalığının büyük ölçekli haritalanmasının mümkün olabileceğini göstermektedir.

Papazoglou ve ark. (2025) *Clavibacter michiganensis* subsp. *michiganensis* (Cmm) bakterisiyle enfekte olan domates bitkilerinin erken tespiti için hiperspektral veriler kullanılmıştır. Çalışmada, Cmm ile yapay olarak inoküle edilen domates bitkileri, sıcaklık kontrollü bir odada yetiştirilmiştir. Spektroskopi kullanılarak elde edilen spektral veriler, Relief yöntemiyle analiz edilmiştir. Görünür spektrumda (mavi ve kırmızı bölgeler) 25 dalga boyu, sağlıklı ve asemptomatik enfekte domates bitkileri arasında, foliar semptomların ilk kez görünmesinden iki gün önce en yüksek istatistiksel farkları göstermiştir. Ayrıca, inoküle edilen domates fideleri, Cmm inokülasyonunun 13 gün sonrasında, yakın kızılötesi spektrumda sağlıklı bitkilerle karşılaştırıldığında farklar göstermiştir. Spektral veriler, her bir bitkide semptomların ilk kez görünmesinden önceki belirli bir süre ve inokülasyondan sonraki belirli bir süre için, sağlıklı ve inoküle edilmiş asemptomatik bitkilerin erken tespit modellerinin oluşturulmasında kullanılmıştır. Bu modeller, iki farklı makine öğrenmesi algoritması (SVM ve kNN) kullanılarak oluşturulmuş ve her iki durumda da etkili sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, algoritmaların eğitilmesinden önce çok boyutluluk durumu, PCA (ana bileşenler analizi) uygulaması ve Relief yöntemi gibi üç farklı veri işleme yöntemi uygulanmıştır: Son olarak, Cmm ile asemptomatik inoküle edilmiş ve sağlıklı domates fidelerinin spektral verilerini içeren altı model oluşturulmuş ve bu modellerin hepsi %92 ile %100 arasında çok yüksek doğruluk oranları göstermiştir.

Ong ve ark. (2025) şeker kamışı hastalıklarının tanınmasını iyileştirmek amacıyla, görünür ve yakın kızılötesi (Vis-NIR) spektroskopisi ile kemometrik yöntemleri birleştirilmiştir. Çalışmada, şeker kamışı hastalıklarını tanımada karşılaşılan zorluk olan ilgili spektral özelliklerin çıkarılması sorununu aşmak amacıyla, sürekli dalgacık dönüşümü (CWT) ve konvolüsyonel sinir ağı (CNN) yöntemleri birleştirilmiştir. Bu yöntemler, Vis-NIR spektrumları (380-1400 nm) içindeki spektral özellikleri çıkararak, şeker kamışı hastalıklarının tanınmasındaki doğruluğu artırmayı hedeflemiştir. Çalışmada, 130 şeker kamışı yaprağı örneği kullanılarak, Vis-NIR spektrumlarından elde edilen bir boyutlu sürekli dalgalet dönüşümü (CWT) katsayıları iki boyutlu spektrogramlara dönüştürülmüştür. Bu spektrogramlardan özellikler çıkarılmış ve karar ağacı, k-en yakın komşu, kısmi en küçük kareler diskriminant analizi ve rastgele orman (RF) kalibrasyon modellerine entegre edilmiştir. RF modeli, spektrogramdan türetilen özellikleri birleştirerek en iyi performansı sergilemiş, ortalama doğruluk %94.87, hassasiyet %97.33, özgüllük %97.91 ve precision (kesinlik) %91.11 olarak belirlenmiştir. Bu çalışma, şeker kamışı hastalıklarının tespitinde hızlı, doğru ve tahribatsız bir yöntem sunarak, çiftçilere zamanında ve eyleme dönük bilgiler sağlamakta, böylece ürün kaybını en aza indirip verimliliği optimize etmeyi mümkün kılmaktadır.

Genel olarak, sağlıklı ve hasta bitkiler arasındaki ayrımları spektral verilere dayalı olarak yapmak için çeşitli sınıflandırma yöntemleri uygulanmıştır. Çeşitli makine öğrenmesi algoritmaları kullanılarak, sınıflandırma doğrulukları yüksek seviyelere ulaşmıştır. Sağlıklı ve hasta bitkilerin sınıflandırılmasında kullanılan modellerin doğruluğunu test etmek için çeşitli yaklaşımlar kullanılmaktadır. Veri setinin sınırlı olduğu durumlarda n-out çapraz doğrulama tercih edilir (Zhang ve ark., 2012), yeterli veriye sahip çalışmalarda ise bağımsız doğrulama test setleri kullanılır. Bağımsız test veri setlerinde, tüm veri seti ikiye ayrılır: bir set kalibrasyon için, diğer set ise doğrulama için kullanılır (Herrmann ve ark., 2018). Bunun yanında Herrmann ve ark. (2018), veri setini %70 kalibrasyon ve geri kalanını doğrulama veri seti olarak kullanarak soya fasulyesinde ani ölüm sendromunun spektral verilerle teşhis edilmesinde başarılı olmuşlar, sağlıklı ve hastalıklı bitkilerin sınıflandırma doğruluğunu test etmişlerdir. Ancak, sınıflandırma başarısı, hastalık türüne, kullanılan makine öğrenmesi tekniklerine, sınıflandırma modeline dahil edilen verilere, spektral verilerin ve ölçüm türünün (yaprak veya gölgelik) elde edildiği çevresel koşullara ve hastalığın şiddeti ile süresine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Bilgili ve ark., 2023).

Heim ve ark. (2018), rastgele orman sınıflandırma yöntemi ile limon ağaçları üzerinde hastalıklı, sağlıklı ve fungisit uygulanmış bitkiler için %79'luk bir genel başarı oranı elde etmişlerdir. Aynı çalışmada, spektrumların ilk türevini alarak başarı oranını %95'e çıkarmışlardır. Soya fasulyesinde ani ölüm sendromunun erken teşhisinde yapılan bir çalışmada, tarla koşullarında yapılan yaprak ve kanopi ölçümleri arasında yaprak ölçümleri çapraz doğrulama (%79'a karşı %87) ve bağımsız doğrulamada (%82'ye karşı %92) kanopi ölçümlerinden daha başarılı sonuçlar vermiştir (Herrmann ve ark., 2018). Şeker pancarındaki hastalık şiddetinin arttığı bir çalışmada, spektral verilerle sağlıklı ve hasta bitkilerin ayırt edilmesindeki sınıflandırma hatası, hastalık şiddeti ile paralel olarak (%1-2'den %30'a) azalmıştır (%52.1'den %5.8'e) (Mahlein ve ark., 2013).

Zhang ve ark. (2012), buğdayda külleme hastalığında (sağlıklı, az hastalıklı ve çok hastalıklı) farklı hastalık seviyeleri arasında yapılan spektral analizlerde, en yüksek ayrım gücünü çok hastalıklı yapraklarda elde etmişlerdir. Pithan ve ark. (2021), asma bitkisindeki dört farklı hastalığın sınıflandırılmasında %94.3'lük bir başarı oranına ulaşmışlardır. Araştırmacılar, tüm spektrum yerine sekiz farklı spektrum kullanarak daha başarılı bir sonuç elde etmişlerdir. Bu bulguya benzer şekilde, Zhang ve ark. (2012) sınıflandırma doğruluğunun, sınıflandırmaya daha fazla spektral değişken eklenmesiyle azaldığını göstermiştir. Marin-Ortiz ve ark. (2020), *Fusarium* kök çürüklük hastalığıyla enfekte olmuş ve su stresine maruz kalmış bitkilerle yapılan bir çalışmada, doğrusal ayırıcı analiz ve bitki yansımalarını bir arada kullanarak %100 sınıflandırma doğruluğu elde etmişlerdir. Ayrıca, avokado bitkilerindeki defne solgunluğu (*Raffaelea lauricola*) ve *Phytophthora* kök boğazı çürüklük hastalıkları için üç farklı sınıflandırma tekniği (Adımsal ayırıcı; stepwise discriminant, Çok katmanlı algılayıcı; Multilayer Perceptron;, Radyal baz fonksiyonu; RBF) ile yapılan çalışmada, hastalığın erken evrelerinde en yüksek doğruluk (%90'ın üzerinde) çok katmanlı algılayıcı tekniğiyle elde edilmiştir (Abdulridha ve ark., 2016).

## 4. Sonuç

Spektroradyometrik yöntemlerle toplanan spektral veriler kullanılarak bitki hastalıkları başarıyla teşhis edilebilir. Bitki ve hastalık türü, kullanılan sınıflandırma tekniği, çalışma ortamı, kullanılan spektral aralık veya spektral ön işlem ne olursa olsun, önceki çalışmalar çok yüksek başarı oranları bildirmiştir. Elde edilen başarılı sonuçlarda, kontrollü koşullar altında yüksek çözünürlüklü spektroradyometreler kullanılarak bitkiyle doğrudan temas yoluyla elde edilen veriler önemli rol oynar. Bu nedenle, elde edilen yüksek başarı oranları oldukça iyimser görünebilir.

Kontrollü koşullar altında elde edilen başarılı sonuçlar, saha koşullarında test edilmeli ve tekniğin geçerliliği gösterilmelidir. Belirli bitki hastalıklarının teşhisinde yararlı olduğu bildirilen spektral bantların, drone benzeri ekipmanlara entegre edilerek gerçek saha koşullarında test edilmesi çok önemlidir.

Vis-NIR tekniğinin hız, tahribatsızlık, kolay ve doğru sonuçlar gibi avantajları olabilir. Ancak tekniğin bazı dezavantajları da olabilir; örneğin, bazı bitki hastalıklarında doğru sonuçlar elde etmek için, hastalığın şiddetinin bitkiyi belirli bir oranda kaplaması gerekebilir veya kuraklık veya azot eksikliği gibi sorunlar, saha koşullarında hastalıklarla benzer spektral sonuçlar üretebilir. Bu tür sorunlar, yöntemin kullanımını sınırlayabilir.

**Teşekkür**

Bu çalışmanın hazırlanmasında teknik destek ve şekil tasarımına katkı sağlayan Hakan BİLGİLİ'ye teşekkür ederim.

**Kaynakça**

Abdulridha, J., Ehsani, R., & De Castro, A. (2016). Detection and differentiation between laurel wilt disease, *Phytophthora* Disease, and salinity damage using a hyperspectral sensing technique. *Agriculture*, *6*(4), 56. https://doi.org/10.3390/agriculture6040056

Abdulridha, J., Ampatzidis, Y., Roberts, P., & Kakarla, S.C. (2020). Detecting powdery mildew disease in squash at different stages using UAV-based hyperspectral imaging and artificial intelligence, *Biosystems Engineering, 197*, 135-148. https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2020.07.001

Başayiğit, L., & Dedeoğlu, M. (2012). Elma ağaçlarında çinko noksanlığının görünür yakın kızılötesi (VNIR) spektroskopik yöntemle belirlenmesi. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, *2*, 64-67.

Bilgili, A.V., Karadağ, K., Tenekeci, M. E., & Bilgili, A. (2018). Determination of plant diseases with combined use of spectral reflectance and machine learning techniques; a case study for *Fusarium* spp. on pepper. In: Baspinar H (Eds.) *International VII. Plant Protection Congress Full Text Book.* Turkey, (pp 115-121). MOTTO Press. https://motto.tc/siteler/www.bitkikoruma2018.com/gorseller/files/Tam-metin-bildiri-kitabi-03.12.18.pdf

Bilgili, A., Bilgili, A. V., Tenekeci, M. E., & Karadağ, K. (2023). Spectral characterization and classification of two different crown root rot and vascular wilt diseases (fusarium oxysporum f.sp. radicis lycopersici and fusarium solani) in tomato plants using different machine learning algorithms. *European Journal of Plant Pathology, 165*, 271-286. https://doi.org/10.1007/s10658-022-02605-8

Dedeoğlu, M., & Başayiğit, L. (2013). Kiraz ağaçlarında çinko noksanlığının spektral türev eğrileri ile belirlenebilirliği. *International Journal of Agricultural and Natural Sciences*, *6*(1), 26–29.

Farber, C., Mahnke, M., Sanchez, L., & Kurouski, D. (2019). Advanced spectroscopic techniques for plant disease diagnostics. A review, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *118*, 43-49, https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.022

Giraldo-Betancourt, Velandia-Sanchez, E. A., Fischer, G., Gomez-Caro, S., & Martinez, L. J. (2020). Hyperspectral response of capre gooseberry (*Physalis peruviana* L.) plants inoculated with *Fusarium oxysporum* f.sp. *physali* for vascular wilt detection. *Revista Colombiana De Ciencias Horticolas*, *14*, 301-313. Doi: https://doi.org/10.17584/rcch.2020v14i3.10938

Heim, R. H. J., Wright, I. J., Chang, H. C., Camegie, A. J., Pegg, G. S., Lancaster, E. K., Falster, D. S., & Oldeland, J. (2018). Detecting myrtle rust (*Austropuccinia psidii*) on lemon myrtle trees using spectral signatures and machine learning. *Plant Pathology*, *67*, 5, 1114-1121. https://doi.org/10.1111/ppa.12830

Herrmann, I., Vosberg, S. K., Radindran, P., Singh, A., Chang, H. X., Chilvers, M. I., Conley, S. P., & Townsend, P. A. (2018). Leaf and canopy level detection of *Fusarium virguliforme* (sudden death syndrome) in soybean. *Remote Sensing*, *10*(3), 426. https://doi.org/10.3390/rs10030426

Karadag, K., Tenekeci, M. E., Taşaltın, R., & Bilgili, A. (2020). Detection of pepper *Fusarium* disease using machine learning algorithms based on spectral reflectance. *Sustainable Computing: Informatics and Systems*, *28*, 100299. https://doi.org/10.1016/j.suscom.2019.01.001

Khaled, A.Y., Abd Aziz, S., Bejo, S.K., Nawi, N.M., Seman, I.A. & Onwude, D.I. (2017). Early detection of diseases in plant tissue using spectroscopy – Applications and limitations, *Applied Spectroscopy Reviews*. https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1352510

Mahlein, K. A., Rumpf, T., Welke, P., Dehne, H. W., Plümer, L., Steiner, U., & Oerke, E. C. (2013). Development of spectral indices for detecting and identifying plant diseases. *Remote Sensing of Environment*, *128*, 21-30. https://doi.org/10.1016/j.rse.2012.09.019

Marin-Ortiz, J. C., Gutierrez-Toro, N., Botero-Fernandez, V., & Hoyos-Carvajal, L. M. (2020). Linking physiological parameters with visible/near-infrared leaf reflectance in the incubation period of vascular wilt disease. *Saudi Journal of Biological Sciences*, *27*(1), 88-99. https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2019.05.007

Ong, P., Jian, J., Li, X., Zou, C., Yin, J., & Ma, G. (2025). Sugarcane disease recognition through visible and near-infrared spectroscopy using deep learning assisted continuous wavelet transform-based spectrogram. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *324*, 125001. https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.125001

Papazoglou, P., Navrozidis, I., Testempasis, S., Pantazi, X. E., Lagopodi, A., & Alexandridis, T. (2025). Early detection of bacterial canker in tomato plants using spectroscopy for smart agriculture applications. *Biosystems Engineering*, *251*, 1-10. https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2025.01.009

Pithan, A. P., Ducati, R. J., Garrido, L. R., Arruda, D. C., Thum, A. B., & Hoff, R. (2021). Spectral characterization of fungal diseases downy mildew, powdery mildew, black-foot and petri disease on *Vitis vinifera* leaves. *International Journal of Remote Sensing*, *42*(15), 5680-5697. https://doi.org/10.1080/01431161.2021.1929542

Sivaganesh, C. H., Nidamanuri, R. R., Sharathchandra, R. G., & Narayanan, P. (2025). Hyperspectral detection and differentiation of various levels of *Fusarium* wilt in tomato crop using machine learning and statistical approaches. *Journal of Crop Health, 77*, 42. https://doi.org/10.1007/s10343-024-01100-w

Sterling, A., & Melgarejo, L. M. (2020). Leaf spectral reflectance of *Hevea brasiliensis* in response to *Pseudocercospora ulei*. *European Journal of Plant Pathology*, *156*, 1063-1076. https://doi.org/10.1007/s10343-024-01100-w

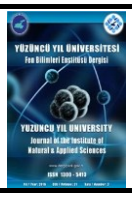
Terentev, A., Dolzhenko, V., Fedotov, A., & Eremenko, D. (2022). Current state of hyperspectral remote sensing for early plant disease detection: A review. *Sensors*, *22*, 757. https://doi.org/10.3390/s22030757

Wan, L., Li, H., Li, C., Wang, A., Yang, Y., & Wang, P. (2022). Hyperspectral sensing of plant diseases: Principle and methods. *Agronomy, 12*(6), 1451. https://doi.org/10.3390/agronomy12061451

Zhang, J. C., Pu, R. L., Wang, J. H., Huang, W. J., Yuan, L., & Luo, J. H. (2012). Detecting powdery mildew of winter wheat using leaf level hyperspectral measurements. *Computers and Electronics in Agriculture*, *85*, 13-23. https://doi.org/10.1016/j.compag.2012.03.006

Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi

https://dergipark.org.tr/tr/pub/yyufbed



Derleme Makale

# Nanoteknolojinin Gıdalarda Kullanım Alanları: Su Ürünleri Özelinde İncelemeler

**Tuğde Nur TAN[1], Cansel KALEMCİ[1], Adem Barış YILMAZ[1], Bengünur ÇORAPCI[*2]**

[1]Sinop Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İşleme Teknolojisi Bölümü, 57000, Sinop, Türkiye
[2]Sinop Üniversitesi, Su Ürünleri Fakültesi, İşleme Teknolojisi Bölümü, 57000, Sinop, Türkiye
*Sorumlu yazar e-posta: bengucorapci@hotmail.com

**Öz:** Nanoteknoloji son yıllarda hemen hemen bilimin her alanına büyük bir hızla dahil olmaktadır. Bu alanlardan bir tanesi de gıda bilimi olup, su ürünleri alanında yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir. Balık ve diğer su ürünleri sağlıklı beslenmede en önde gelen değerli gıda kaynaklarımızdan biridir. Su ürünlerinin yetiştirilmesinden işlenmesine ve ambalajlanmasından tüketimine kadar olan tüm süreçlerde nanoteknolojik yöntemler kullanılabilmektedir. Su ürünleri yetiştiriciliğinde balık besleme, büyütme ve balık hastalıklarında çeşitli nanopartiküllerin kullanımının olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Benzer şekilde su ürünlerinin işlenmesi ve ambalajlanması süreçlerinde nanopartikül ilavelerinin su ürünlerinin duyusal, kimyasal ve mikrobiyolojik kalitesini artırdığı ve raf ömrünü uzatmada katkı sağladığı söylenebilir. Bu makale özellikle su ürünleri alanında nanoteknolojik gelişmelere dikkat çekmek, son yıllarda yapılan çalışmaların hangi konular üzerinde yoğunlaştığını belirlemek ve bu konularda bir kaynak oluşturmak amacıyla derlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** İşleme teknolojisi, Nanoteknoloji, Su ürünleri, Yetiştiricilik

# The Use of Nanotechnology in Foods: Investigations on Aquaculture Products

**Abstract:** In recent years, nanotechnology has been rapidly incorporated into almost every field of science. One of these fields is food science, and studies in the field of aquaculture attract attention. Fish and other aquaculture products are one of the most valuable food sources for a healthy diet. Nanotechnological methods can be used in all processes from aquaculture to processing and packaging to consumption. The use of various nanoparticles in fish nutrition, growth and fish diseases in aquaculture has shown positive results. Similarly, it can be said that the addition of nanoparticles in the processing and packaging processes of seafood products improves the sensory, chemical and microbiological quality of seafood products and contributes to the extension of shelf life. This article has been compiled in order to draw attention to nanotechnological developments especially in the field of aquaculture, to determine on which topics the studies carried out in recent years have focused and to create a resource on these issues.

**Keywords:** Aquaculture, Nanotechnology, Processing technology, Seafoods

## 1. Giriş

Nanoteknoloji; küçük şeylerin, özellikle de boyutları 100 nanometreden daha küçük olan şeylerin bilimi ve mühendisliği olarak tanımlanmaktadır. 'Nano' Yunanca 'cüce' anlamına gelen 'nanos' kelimesinden gelmektedir. Bir nanometre $10^{-9}$ metre veya yaklaşık 3 atom uzunluğuna eşittir (NNCI, 2025). Nanoteknoloji, fizik, kimya, biyoloji, materyal bilimi, bilgisayar bilimi ve mühendislik alanları da dahil olmak üzere hemen hemen bilimin her alanına katkı sağlamaktadır (Bayda ve ark., 2020). Bu alanlardan bir tanesi de gıda sektörüdür.

Geleneksel mikro ölçekli malzemelerin aksine, yeni özelliklere sahip nanomalzemelerin gıda ürünlerinde duyusal kaliteyi artırabileceği, yeni bir doku, renk, görünüm, işlenebilirlik kazandırarak, raf ömrünü artırabileceği bildirilmektedir (Bratovcic, 2020). Nanoyapılı malzemeler, besin değerini ve

Gönderilme Tarihi: 03.02.2025
Kabul Tarihi: 17.06.2025

**Nasıl atıf yapılır:** Tan, T. N., Kalemci, C., Yılmaz, A. B., & Çorapçı, B. (2025). Nanoteknolojinin gıdalarda kullanım alanları: Su ürünleri özelinde incelemeler. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 30*(2), 860-877. https://doi.org/10.53433/yyufbed.1632251

lezzetini artırmaktan gıda güvenliğini ve paketlemeyi iyileştirmeye kadar gıda endüstrisinin bir dizi alanını değiştirme potansiyeline sahip oldukları için gıda bilimi alanında büyük ilgi görmektedir (Ranjha ve ark., 2022). Ayrıca çölyak hastalığı ve laktoz intoleransı gibi gıda kaynaklı sağlık sorunları olan bireyler için özel çözümler sunmaktadır. Araştırmacılar, laktoz intoleransı olanlar veya vegan diyeti uygulayanlar için süt içermeyen, nanoyapılı emülsiyonlarla üretilen dondurma geliştirmişlerdir (Abdel-Maqsoud ve ark., 2021; Nema ve ark., 2022). Gluten alerjisi veya çölyak hastalığı olan kişiler tarafından tüketilebilecek, modifiye nişasta nanopartikülleri gibi nanoyapılı bileşenlerle üretilen glutensiz pişirme ürünleri geliştirilmiştir (Melini & Melini., 2018; Yousif ve ark., 2019; Haghighat-Kharazi ve ark., 2020).

Çiğ balık ve balık ürünlerinin soğuk depolama ya da dondurucu koşullarında uzun süreli depolanması sırasında mikrobiyal ve kimyasal bozulmaya oldukça hassas olduğu bilinmektedir. Su ürünlerinin diğer et ürünlerine göre daha kolay ve çabuk bozulmasının nedenleri; yüksek su aktivitesine, azot bileşiklerine, doymamış yağ asitlerine, fermente edilebilir karbonhidratlar ve mineraller gibi bol miktarda besin öğesine ve bozulmayı kolaylaştıran yüksek kas pH'sına sahip olması olarak sayılabilir (Kakaei & Shahbazi, 2016; Ojagh ve ark., 2010; Karami ve ark., 2019).

Hem sağlıklı beslenme hem de su ürünleri sektörü açısından oldukça önemli olan su ürünleri ile ilgili nanoteknolojiyi konu alan çalışmalar son yıllarda artış göstermiştir. Yapılan araştırmalar, değerli ancak bir o kadar da kolay bozulabilen su ürünlerinin kalitesinin artırılması ve raf ömrünün uzatılmasına yönelik çalışmalardır (Abdollahi ve ark., 2014; Kazemzadeh ve ark., 2022; Jitpasutham ve ark., 2024). Ayrıca su ürünleri yetiştiriciliğinde çeşitli nanopartiküller kullanılarak balık sağlığı, beslenme, büyüme gibi alanlarda çok sayıda araştırma mevcuttur (Rajeshkumar ve ark., 2009; Rajan & Rohini, 2021; Elabd ve ark., 2022).

Beslenmemiz açısından uzmanların haftada en az iki gün tüketilmesini tavsiye ettikleri balık, en değerli besin öğelerimizdendir. Teknolojinin ilerlemesiyle tuzlama, kurutma, tütsüleme vb. geleneksel muhafaza metotlarının yerini nanoteknolojik metotlar almaya başlamıştır. Su ürünlerinin yetiştirilmesinden işlenmesi ve paketlenmesine kadar olan süreçte nanoteknolojik faaliyetlerin hızla geliştiğini görmekteyiz. Bu çalışmada gıda işleme, ambalajlama ve depolama alanında nanoteknolojiye genel olarak değinilmiş, su ürünleri yetiştiriciliği ve su ürünlerinin işlenmesi alanında yapılan çalışmalar incelenmiştir. Bu makale özellikle su ürünleri alanında nanoteknolojik gelişmelere dikkat çekmek, son yıllarda yapılan çalışmaların hangi konular üzerinde yoğunlaştığını belirlemek ve bu konularda bir kaynak oluşturmak amacıyla derlenmiştir.

## 2. Gıda İşleme, Ambalajlama ve Depolama Alanında Nanoteknoloji

Gıda endüstrisinde nanoteknoloji, ürün geliştirme, gıda güvenliği, kalite kontrol, ambalajlama ve depolama gibi birçok alanda geleceğe yönelik sürdürülebilir yenilikler sunmaktadır. Nanoteknoloji, nanoemülsiyonlar, katı lipid nanopartikülleri, nanoyapılı lipid taşıyıcıları, nanolipozomlar, nanojeller ve stabilize nanopartikül pickering emülsiyonları gibi farklı nano ölçekli dağıtım sistemlerini kullanarak gıdalardaki biyoaktif bileşikleri kapsüllemek, korumak için güçlü bir strateji olarak ortaya çıkmıştır (McClements & Öztürk, 2021). Nanoyapılı malzemeler, bileşiklerin, vitaminlerin, minerallerin çözünürlüğünü ve biyoyararlanımını artırarak beslenme eksikliğini hafifletebilir, genel sağlığı iyileştirebilir böylece daha iyi dokulara, tatlara ve estetiğe sahip gıda ürünleri yaratmayı mümkün kılmaktadır (Aguilar-Perez ve ark., 2023). Nanomalzemeler, besinsel, duyusal ve dokusal özelliklerini geliştirmek ve gıdaların raf ömrünü uzatmak için gıdaya doğrudan eklenebilir veya ambalaj malzemeleriyle birleştirilebilir. Uluslararası gıda düzenleyici kurumları tarafından, partikül boyutu dağılımına göre sınıflandırılan onaylanmış katkı maddesi nanomalzemelerinin bir listesi oluşturulmuştur (Jafarizadeh-Malmiri ve ark., 2019; Torres-Giner ve ark., 2022). Son zamanlarda çeşitli yağlar kullanılarak elde edilen nanoemülsiyonların yağı azaltılmış kek ve bisküvi gibi ürünler elde etmek amacıyla kullanıldığı görülmektedir. Yağ oranı %50 azaltılarak yerine nano boyutlu yağ kullanılmasıyla elde edilen kek ve bisküvilerin duyusal kalitesinin tam yağlı ürünler ile kıyaslandığında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık göstermediği, nanoemülsiyon içeren keklerde oksidatif stabilitenin ve fonksiyonel özelliklerin iyileştirildiği bildirilmiştir (Ekin ve ark., 2021; Meral ve ark., 2022). Bir başka çalışmada, salep glukomannan ve peynir altı suyu proteini izolatı bazlı *Lactobacillus bulgaricus* ve *Streptococcus thermophilus* nanotüpler üretilmiş ve yoğurt örneklerine farklı oranlarda (%0.5, %1, %2, kontrol) ilave edilmiştir. Soğuk depolama süresi boyunca, üretilen nanotüplerle muamele edilen yoğurt örneklerinin kontrol yoğurt örneklerine kıyasla 2 log CFU/g *Lactobacillus*

*bulgaricus* ve *Streptococcus thermophilus*'a kadar daha fazla bakteri canlılığına sahip olduğu, yoğurt örneklerinin duyusal puanlarının kontrol yoğurt örneklerine kıyasla daha yüksek bulunduğu bildirilmiştir (Demirci ve ark., 2024).

Sığır eti kıymasının kalitesinin geliştirilmesinde tarçın ve zerdeçal uçucu yağlarının nanoemülsifikasyonu (Dghais ve ark., 2023), sığır eti ambalajı için doğal bazlı yenilebilir nanokompozit kaplamalar (Ghasemi ve ark., 2024), süt ve süt ürünlerinde antibiyotik kalıntılarının tespiti için son teknoloji nanosensörler ve kitler (Abedi-Firoozjah ve ark., 2024) son yılların ilgi çekici konularından bazılarıdır.

### 2.1. Yaygın olarak kullanılan gıda katkı maddeleri, nanomalzemelerin fonksiyonları ve uygulanabilir gıdalar

Titanyum dioksit ($TiO_2$, E171), gümüş (Ag, E 174), altın (Au, E 175), silisyum dioksit ($SiO_2$, E 551), demir oksit ($Fe_2O_3$, E 172), magnezyum oksit (MgO, E 530) ve çinko oksit (ZnO) yaygın olarak kullanılan ve onaylanan bazı gıda katkı maddesi nanomalzemeleridir (Jafarizadeh-Malmiri ve ark., 2019). $TiO_2$'nin 2022 yılında Avrupa Komisyonu tarafından gıda katkı maddesi olarak kullanımı yasaklanmıştır. Türkiye'de ise Avrupa ve diğer ülkelerin tespitleri sonucu Türk Gıda Kodeksi Katkı Maddeleri Yönetmeliğine göre 01 Nisan 2024 tarihinden itibaren yasak olduğu resmî gazetede yayınlanmıştır (T.C. Resmî Gazete, 2023). Oksijen tutucu, renklendirici ajan, gıda ambalajlarında antimikrobiyal ajan olarak; şekerlemeler, süt ürünleri, yenilebilir buzlar, surimi ve somon ikameleri, baharatlar ve çeşniler, hardal, çorbalar ve et suları ve soslar içerisinde kullanılmaktaydı (Ropers ve ark. 2017; Blaznik ve ark., 2021). MgO, aroma taşıyıcı, topaklanmayı önleyici ajan, akış arttırıcı, katalizör madde olarak; süt tozu, krema tozu, çikolata ve kakao ürünlerinde kullanılabilir (Chaudhry ve ark., 2008). ZnO, biyouyumlu, toksik olmayan, çevre dostu, kimyasal olarak kararlı ve insanlara neredeyse zararsız, yüksek sıcaklık ve basınçta kararlı, antimikrobiyal ajan, FDA onaylı genel olarak güvenli malzeme olarak kabul edilir ve gıda endüstrisinde besin takviyesi, gıda ambalajında antimikrobiyal ajan olarak yaygın kullanım alanına sahiptir (Sheteiwy ve ark., 2021). $Fe_2O_3$, demir içeren bileşikler yaygın bir gıda katkı maddesi olarak kabul edilir ve renklendirici olarak katkıda bulunan demir oksit ve hidroksitler gibi farklı formlarda mevcuttur. Bunların; balık ezmesi, çeşni, sakız, aromalı fermente süt ürünleri, tatlılar, süslemeler ve kaplamalar, yenilebilir buzlar, unlu mamuller, et ürünleri gibi çeşitli gıda uygulamalarında kullanımları onaylanmıştır (Aguilar ve ark., 2015; Hetzer ve ark., 2022). Ag ve Au gibi elementel formların da renklendirici ajan gıda katkı maddesi olarak, hamur işleri, kekler, dondurulmuş tatlılar, çikolatalar ve diğer birçok şekerlemede dekoratif bir madde olarak kullanılması onaylanmıştır (Medina- Reyes ve ark., 2020; Silva ve ark., 2022).

### 2.2. Gıda ambalajlamada kullanılan nanomalzemeler

Gıda ambalajlarında fonksiyonel ve performans iyileştiren nanomalzemeler kullanarak daha etkili, çevre dostu ve güvenilir ambalaj özellikleri sağlanmaktadır. Nanoyapılar gıda ambalajlarında dayanıklılığı, sıcaklık direncini ve alev direncini artırmak, gıdanın raf ömrünü uzatmak ve özellikle nakliye sırasında gıda israfını azaltmak için kullanılabilir (Thiruvengadam ve ark., 2018). Nanoteknolojinin gıda ambalajlamasında önemli bir uygulaması, nanokompozit malzemelerin geliştirilmesidir (Jayaweera ve ark., 2023). Bu malzemeler, nano parçacıklar veya nanolifler gibi nano ölçekli katkı maddeleri ile gömülü bir polimer matristen oluşur. Gümüş veya titanyum dioksit gibi nanopartiküllerin dahil edilmesi, ambalaj malzemesine antimikrobiyal özellikler kazandırır (Jadhav ve ark., 2023). Bu, ambalajın yüzeyinde bakteri ve diğer mikroorganizmaların büyümesini engellemeye yardımcı olur, böylece paketlenmiş gıdanın güvenliğini ve raf ömrünü artırır. Gıda ambalajı daha önce pasif veya geleneksel olan, şimdi uyarlanabilir, dinamik ve gelişmiş işlevselliğe sahip akıllı gıda ambalajları oluşturmak için nanoteknolojiyi kullanan aktif veya akıllı ambalajlara doğru ilerlemektedir (Ashfaq ve ark., 2022; De Sousa ve ark., 2023). Nanopartikül teknolojisi ile birleştirilmiş gıda ambalaj malzemeleri alanındaki çeşitli teknolojiler ve metodolojiler incelendiğinde; gaz bariyeri özellikleri, UV koruması, kolay ayrışabilirlik ve mekanik özellikleri ile biyobozunur ambalajlar öne çıkmaktadır. Sıcaklık kontrolü, oksijen atma, etilen emici, lezzet ve aroma tutma, gaz bariyeri geliştirme, UV koruması sayesinde aktif paketleme tercih konusu olurken, indikatör / sensör sistemleri, zaman-sıcaklık izleme, gaz algılama, RFID ve izleme, interaktif ambalajlama, açıldığını belli eden, raf ömrü tahmini ile

akıllı paketleme sistemleri dikkat çekmektedir. Yenilebilir ambalajlar, gaz ve koku bariyerleri, uzatılmış raf ömrü, lezzet ve aroma koruma ile antimikrobiyal özellikleri sayesinde tercih konusu olurken, antimikrobiyal ambalajlar, mikroorganizmaların büyümesini ve kontaminasyonu engellemesi, gıda kalitesini koruyarak raf ömrünü uzatması nedeniyle ilgi görmektedirler (Kumar Gupta ve ark., 2024).

Ambalajlamada kullanılan nanomalzemeler kaynaklarına göre organik ve inorganik olarak sınıflandırılabilir.

### 2.2.1. Organik nanopartiküller

Nişasta, selüloz, kitosan ve protein nanopartikülleri organik nanopartiküllere örnek olarak gösterilebilir. Polisakkarit bazlı nanopartiküller, P-NP'ler, kitin, selüloz, aljinat, gum/kitosan nişastası, pektin kolay modifikasyona sahip doğal biyomalzemelerden yapılmıştır ve düşük maliyetli biyomalzemelerdir. Polisakkaritler, gıda ambalajlarında kullanım için toksik olmama ve biyouyumluluk gibi önemli özelliklere sahiptir (Altaf ve ark., 2022; Ahankari ve ark., 2023). Nişasta nanopartikülleri, genellikle meyvelerde, tahıllarda ve sebzelerde bulunan bir polisakkarit türüdür. Nişasta çeşitli film özelliklerini artıran yapısal takviye maddeleri olarak işlev görür ve ambalaj malzemelerinin üretimi, gıda kalitesini, raf ömrünü, çekme mukavemetini, elastikiyet modülünü ve bariyer özelliklerini önemli ölçüde artırmaktadır (Adeyeye ve ark., 2023). Selüloz nanopartikülleri (SN), satın alma maliyeti düşük ve birçok tarımsal üründen elde edilebilir. Genel olarak, SN'ler selüloz nanofibriller, selüloz nanokristalleri ve bakteriyel SN'ler olmak üzere üçe ayrılır. Araştırmacılar, selüloz nanopartiküllerini kullanarak biyolojik olarak parçalanabilen membran üretmektedirler (Asha ve Sivaronjana, 2023). Kitosan nanopartikülleri, böceklerden, kabuklulardan ve mantar hücre duvarlarından elde edilebilir (Hisham ve ark., 2024). Kitinin ana kaynakları deniz canlıları, özellikle kabuklulardır. İki yöntemle (enzimatik deasetilasyon- kimyasal deasetilasyon) kitosana dönüştürülebilir (Ahankari ve ark., 2023). Kitosan yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyolojik olarak parçalanabilen bir polimer olduğu için ekosisteme uygun malzemelerin geliştirilmesi için sürdürülebilir bir seçenektir. Kitosanın antibakteriyel ve zengin biyouyumluluk özellikleri nedeniyle gıda ambalajı için önemli bir kaynaktır. Bu nedenle, kitosan formülasyonları, özellikle paketlenmiş gıdaların kalitesi hakkında bilgi sağlamak veya gıdaların aktif ambalajlanması ve raf ömrünün uzatılması için akıllı ambalajlar geliştirmek için gıda ambalajlamada kullanılmıştır (Roy ve Rhim, 2021). Protein nanopartikülleri, gıda bilimcileri, proteinin kendi kendine toplanma davranışını indüklemek için çevresel parametreleri manipüle ederek benzersiz ve önceden belirlenebilir nanopartiküller oluşturmuşlardır. Gıda formülasyonlarının ve ambalajlarının görünümünü veya tutarlılığını iyileştirmek için kullanılabilecek işlevsel NP'lerin tasarımı ve geliştirilmesine yönelik artan bir araştırma ilgisi vardır (Wang ve ark., 2023).

### 2.2.2. İnorganik nanopartiküller

İnorganik NP'ler, ambalajda bakteri üremesini azaltma potansiyeline sahiptir, fizikokimyasal ve fonksiyonel özellikleri geliştirebilir (Dash ve ark., 2022; Adeyemi ve Fawole, 2023). Bu nedenle, gıda ambalajı filmlerindeki inorganik NP'ler, raf ömrünü uzatabilir ve gıda kalitesini koruyabilir. İnorganik nanodolgular dört ana kategoriye ayrılmaktadır: metal/metal oksit nanoyapıları (Ag, Cu, CuO, ZnO, $TiO_2$, Au, vb.), karbon bazlı nanoyapılar (CNT'ler, fullerenler, grafit, grafen ve karbon fiberler), nanokiller (montmorillonit, bentonit, halloysit, vb.) ve diğer metalik olmayan nanoyapılar (kükürt ve silika NP'ler) (Priyadarshi ve ark., 2022). Karbon nanopartikülleri (C-NP'ler), benzersiz fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri nedeniyle oldukça arzu edilir. Çeşitli alanlarda ve koşullarda potansiyel uygulamalarını geliştirmek için genellikle polimerler veya metallerle entegre edilirler. Elde edilen bileşikler önemli ölçüde geliştirilmiş özellikler sergiler (Slepickova Kasalkova ve ark., 2021). Karbon nanopartikülleri çeşitli alanlarda ve koşullarda potansiyel uygulamalarını artırmak için sıklıkla polimerler veya metallerle birleştirilirler. Elde edilen bileşikler, önemli ölçüde geliştirilmiş özellikler sergiler (Venkatesan ve ark., 2023). Nanokiller, doğada bol miktarda bulunurlar. Plaka benzeri şekillere, yüksek en-boy oranlarına, düşük özgül ağırlığa ve yumuşak yapılara sahiptir. Bunları bir polimer matrisine dahil etmek, bariyer, kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleri geliştirir. Çeşitli nanokil modifikasyon prosedürleri, film paketlemede istenen özellikleri sağlar (Yang ve ark., 2023). Nanokil, hidratlı alümina ve silikattan oluşan katmanlı bir kildir. Gıda ambalajında takviye kabiliyeti, şişme ve

plastikleşme kabiliyeti de dahil olmak üzere özellikleri, gıda ambalajı yaşlanmasını tasarlamak için oldukça arzu edilen bir malzeme haline getirir (Mohammadi Sadati ve ark., 2022).

## 3. Su Ürünlerinde Nanoteknolojik Uygulamalar

### 3.1. Nanoteknolojinin su ürünleri yetiştiriciliğinde uygulama alanları

Nanoteknoloji, su ürünleri yetiştiriciliği ve deniz ürünleri endüstrilerinde geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir (Can ve ark., 2011). Su ürünleri yetiştiriciliğinde nanoteknolojinin başarılı yem yapımı, balıkçılık ve diğer su ürünleri ağlarında antifouling (yosun önleyici) ve su ürünleri tankları için antibakteriyel malzeme geliştirmede olumlu sonuçlar verdiği bildirilmektedir. Ayrıca balık besinlerinin emiliminin iyileştirilmesi ve sistemdeki patojenleri tespit etme yeteneği gibi önemli avantajları da vardır (Ogunkalu, 2019). Su ürünleri yetiştiriciliğinde nanoteknolojinin potansiyel kullanımını artırmak için çok sayıda araştırma geliştirmeye ihtiyaç duyulmasına rağmen, şu anda bu teknolojinin balık sağlığı yönetimi, su ürünleri yetiştiriciliğinde su arıtımı, hasat ve hasat sonrası teknolojide gelecekte uygulanacağına dair çok sayıda işaret bulunmaktadır (Rather ve ark., 2011).

Su ürünleri yetiştiriciliği üzerine yapılan bazı nanoteknolojik araştırmalar Çizelge 1'de özetlenmiştir.

Çizelge 1. Su ürünleri yetiştiriciliğinde nanoteknolojik araştırmalar

| Su Ürünü/Tür | Nanoteknolojik Uygulama | Araştırma içeriği | Araştırma sonucu | Kaynak |
|---|---|---|---|---|
| Beyaz sazan *(Cirrhinus mrigala)* | Çinko oksit nanopartiküller | Büyüme ve hematolojisi üzerine etkisi | Mikro besin olarak kullanımı uygun bulunmuştur | Rajan ve Rohini (2021) |
| Nil tilapyası *(Oreochromis niloticus* | Silika nanopartiküller (SiN) | SiN'nin büyüme performansı, protein sindirilebilirliği, hematoloji, sindirim morfolojisi, kas bileşimine etkisi. | Büyüme performansı, yem kullanımı ve balığın son ürün kalitesi olumlu sonuçlanmıştır. | Bashar ve ark. (2021) |
| Nil tilapyası *(Oreochromis niloticus* | Nano demir oksit ($nFe_2O_3$) | Büyüme, hemato-biyokimyasal, immün-antioksidan yanıt ve gen ekspresyonu | $nFe_2O_3$ ilaveli yemler araştırılan özellikleri geliştirmiştir | Elabd ve ark. (2022). |
| Gökkuşağı alabalığı | Nanoselenyum (NSe) | Farklı diyetlerde NSe'un antioksidan takviyesi olarak kullanılması | Alabalıkların fizyolojik tepkileri gelişmiş ve strese karşı dirençli ve dayanıklılığı artmıştır. | Aramli ve ark. (2023) |
| Rohu balığı *(Labeo rohita)* | Gümüş nanopartiküller (AgNPs) | AgNP'lerin balıklar üzerindeki immünostimülatör özelliklerini anlamak | AgNP'lerin su ürünleri yetiştiriciliğinde patojenik bakterilerin önlenmesinde antibiyotik ve aşılara etkili bir alternatif olabileceği bildirilmiştir. | Popoola ve ark. (2023) |
| Rohu balığı *(Labeo rohita)* | Gümüş nanopartiküller (AgNPs) | AgNP'lerin balıklar üzerindeki immünostimülatör özelliklerini anlamak | AgNP'lerin su ürünleri yetiştiriciliğinde patojenik bakterilerin önlenmesinde antibiyotik ve aşılara etkili bir alternatif olabileceği bildirilmiştir. | Popoola ve ark. (2023) |
| Sazan (*Cyprinus carpio)* | Se-NP+ C vitamini | Balık büyümesine ve refahına etkisi | Se-NP+ C vitamininin kombine etkisi büyüme ve refahı artırmıştır | Saremi ve ark. (2024) |

Çizelge 1. Su ürünleri yetiştiriciliğinde nanoteknolojik araştırmalar (devam)

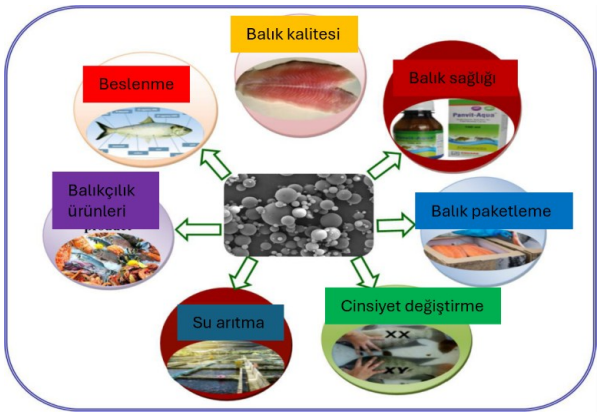
| Su Ürünü/Tür | Nanoteknolojik Uygulama | Araştırma içeriği | Araştırma sonucu | Kaynak |
|---|---|---|---|---|
| Sazan (*Cyprinus carpio)* | Nanoselenyum (NSe) | Bitki bazlı diyetlere besinsel NSe ilavesinin etkisi | Büyüme, yem verimliliği, antioksidan bağışıklık, stres direnci, artmıştır. | Rezaei ve ark. (2024) |
| *Kahverengi makroalg (Cystoseira myrica)* | Selenyum nanopartikülleri (SeNPs) fikosentezi *Cystoseira myrica* algal ekstraktı (CE) CE/SeNP'lerin kitosan nanopartikülleri (NCt) | Balık yemindeki *Aspergillus flavus* izolatlarını kontrol etmek için potansiyel antifungal nanokompozitler üretilmesi | Balık yemlerinin mikotoksijenik mantarlardan korunması için etkili, biyogüvenli ve doğal fungisidal konjugat üretilmiştir | Tayel ve ark. (2024) |

Nanoteknolojinin su ürünleri yetiştiriciliğindeki en önemli uygulamalarından biri, nano-etkin yem katkı maddeleri ve takviyelerinin geliştirilmesinde yatmaktadır. Bu nano boyutlu partiküller genellikle temel besin maddelerinin, vitaminlerin ve minerallerin suda yaşayan organizmalara iletimini artırabilen ve böylece büyümelerini, bağışıklık tepkilerini ve genel sağlıklarını destekleyen biyouyumlu malzemeler içinde kapsüllenir (Kumar ve ark. 2022; Khan ve ark., 2024).

### 3.1.1. Su ürünlerinin gelişiminin iyileştirilmesinde nanopartiküller

Nanoteknoloji son zamanlarda su ürünleri yetiştiriciliğindeki birçok sorunun üstesinden gelinmesinde kilit bir rol oynamıştır (Elabd ve ark., 2022). Su ürünlerinde nanoparçacıkların başlıca kullanım alanları; balık büyümesinin geliştirilmesi, su filtreleme ve su kalitesinin iyileştirilmesi, balık hasadı, ağır metallerin uzaklaştırılması, fonksiyonel bileşiklerin biyoyararlanımının arttırılması, gıda maddelerinin kapsüllenmesi ve kontrollü salımı, hassas bileşenlerin gelişmiş biyoyararlanımı, stabilitesi ve raf ömrünün arttırılması, gıda ürünlerinin mikrobiyal kontaminasyona karşı korunması, besin maddeleri, nutrasötikler, enzimler, gıda katkı maddeleri ve gıda antimikrobiyallerinin taşıyıcı araçlar sağlanması, su ürünleri türleri için daha etkili balık yemi üretimi olanaklarının sağlanması, üretimlerinin farklı adımlarında nanoteknolojinin uygulanmasıyla yemin fiziksel, kimyasal ve besinsel kalitesinin ve ilgili bileşenlerinin iyileştirilmesi, balıkçılık ve su ürünleri ağlarında zehirli boya, su ürünleri tankları için antibakteriyel maddeler ve deniz ürünleri için yeni ambalaj malzemeleri olanaklarının sağlaması olarak sıralanabilir (Şekil 1). (Can ve ark., 2011; Rather ve ark., 2011; Nasr-Eldahan ve ark., 2021; Dönmez, 2023).

Saremi ve ark. (2024), selenyum nanopartiküller (Se-NP) ve C vitamininin sinejistik etkisinin sazan balığının (*Cyprinus carpio*) büyümesini ve refahını artırdığını bildirmiştir. Kilogram (kg) başına 500 mg C vitamini ve 0.5-1 mg Se-NP ile desteklenen diyetler büyüme oranlarını önemli ölçüde artırırken, kg başına 1000 mg C vitamini ve 1 mg Se-NP veya kg başına 500 mg C vitamini ve 1 mg Se-NP içeren diyetlerin balığın genel refahını iyileştirdiği görülmüştür. Yapılan başka bir çalışmada sazan ve mersin balıklarının demir nanopartikülleri ile beslendiklerinde daha hızlı bir büyüme oranı (sırasıyla %30 ve %24) sergiledikleri bildirilmiştir (ETC, 2003). Bir diğer çalışmada ise, bazal diyete eklenen farklı selenyum kaynaklarının (nano-Se ve selenometiyonin), havuz sazanının (*Carassius auratus gibelio*) nihai ağırlığını, nispi kazanç oranını, antioksidan durumunu, Glutatyon Peroksidaz (GSH-Px) aktivitelerini ve kas Se konsantrasyonunu iyileştirebileceği gösterilmiştir. Ayrıca, nano-Se'nin kas selenyum içeriğini artırmada organik selenometiyoninden daha etkili olduğu ifade edilmiştir (Zhou ve ark., 2009).




Şekil 1. Su ürünleri yetiştiriciliği endüstrisinin çeşitli alanlarında nanopartikül uygulamaları (Ahmed ve ark., 2024).

Kolloidal gümüş nanopartikülleri gökkuşağı alabalığı yumurtalarında mantar enfeksiyonlarının büyümesini engelleyerek mantar enfeksiyonu tedavisinde etkili olabilmektedir (Johari ve ark., 2015). Demir oksit nanopartikülleri ise çeşitli balık türlerinde büyümeyi ve bağışıklığı desteklekleyerek, sağlık yönetimi ve çevresel iyileştirme için iki yönlü fayda sağlayabilmektedir (Duncan, 2011).

Aramli ve ark. (2023) dört farklı diyette üç farklı oran kullanarak antioksidan takviyesini gökkuşağı alabalıklarına uygulamışlardır. Takviyeler farklı (A) selenyum (Se) formları (inorganik, organik ve nanopartikül), (B) Se içeriği (0, 0.3 ve 0.5 mg/kg yem), (C) E vitamini (VE) içeriği (0, 100 ve 150 mg/kg yem) ve (D) koenzim Q10 (CoQ10) içeriği (0, 10 ve 20 mg/kg yem) olarak uygulanmıştır. Yapılan araştırma sonucunda, dört antioksidan takviyesinin daha etkili kombinasyonu 0.5 mg/kg organik/nano-Se, 150 mg/kg VE ve 20 mg/kg CoQ10olup, gökkuşağı alabalığının fizyolojik tepkilerini geliştirdiği ayrıca CoQ10 ve VE ile birlikte nano-Se ile desteklenen diyetlerin strese karşı balık direnci ve dayanıklılığını geliştirdiği bildirilmiştir.

Sazan balıklarında *(Cyprinus carpio)* balık unu içermeyen bitki bazlı diyetlere besinsel nano selenyum ilavesinin stres direnci ve stres sonrası etkileri araştırılmıştır. Araştırma sonucunda 3 mg/kg besinsel nano selenyum diyeti ile beslenen yavru sazan balıklarında büyüme, yem verimliliği, antioksidan bağışıklığı, stres direnci ve stres sonrası iyileşmenin arttığı bildirilmiştir (Rezaei ve ark., 2024). Bir başka çalışmada ise nano demir oksit ($nFe_2O_3$) katkılı diyet uygulanan Nil tilapyası *(Oreochromis niloticus)*'ında büyüme, hemato-biyokimyasal, immün-antioksidan yanıt ve gen ekspresyonu araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda diyete 1g $nFe_2O_3$eklenmesi nil tilapyasının büyüme, hemato-biyokimyasal, immün-antioksidan yanıt ve gen ekspresyonu özelliklerini geliştirmiştir (Elabd ve ark., 2022).

Tayel ve ark. (2024) selenyum nanopartiküllerinin (SeNPs) fikosentezi *Cystoseira myrica* algal ekstraktı (CE) kullanılarak ve CE/SeNP'lerin kitosan nanopartikülleri (NCt) ile konjugasyonu ile balık yemindeki *Aspergillus flavus* izolatlarını kontrol etmek için potansiyel antifungal nanokompozitler üretilmesini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda CE/SeNP'lerin öncü fikosentezi ve NCt ile nanokonjugasyonu, *A. flavus* suşlarını kontrol etmek için biyoaktif antifungal ajanlar üretmiştir. Yenilikçi bir şekilde inşa edilen NCt/CE/SeNPs nanokompozitinin, *A. flavus* suşlarını kontrol etmek için balık yemlerinin mikotoksijenik mantarlardan korunması için etkili, biyogüvenli ve doğal fungisidal konjugat olduğu bildirilmiştir. Bir diğer çalışmada Rajan & Rohini (2021), farklı miktarlarda çinko oksit nanopartiküllerinin beyaz sazanın *(Cirrhinus mrigala)* büyümesi ve hematolojisi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Buna göre; 15 mg/100 g çinko oksit nanopartiküllerinin beyaz sazanın büyümesi için uygun olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca çinko oksit nanopartiküllerinin artmasıyla hemotolojik parametrelerin çoğu artmıştır. Sonuç olarak balık beslenmesinde çinko oksit nanopartiküllerinin mikrobesin olarak kullanımı uygun bulunmuştur. Ayrıca bir başka çalışmada silika nanopartiküllerin Nil tilapyasında büyüme performansını, yem kullanımını ve balığın son ürün kalitesini olumlu etkilediği görülmüştür (Bashar ve ark., 2021).

Su ürünleri yetiştiriciliğinde balık yemine ilave edilen çok çeşitli nanopartiküller mevcuttur. Bunlardan bazıları; çinko oksit (ZnO), gümüş (Ag), krom (Cr), altın (Au), bakır (Cu), silika (Si), demir (Fe), selenyum (Se) olarak sayılabilir (Farkas ve ark., 2010; Akter ve ark., 2018; Dobrochna ve ark.,

2018; Hussain ve ark., 2019; Bashar ve ark., 2021; Rajan & Rohini, 2021; Ahmad ve ark., 2022; Popoola ve ark., 2023).

### 3.1.2. Su ürünlerinde nano aşılar

Su ürünleri yetiştiriciliğinin en hayati yönlerinden biri de sık sık meydana gelen hastalıklardır. Yeni ortaya çıkan hastalıklar, herhangi bir su ürünleri yetiştiriciliği işletmesi için büyük ölümlere yol açabilir. Nanopartiküller, aşı dağıtımı olarak ilaç yönetiminde kapsamlı bir etkiye sahiptir ve bu nedenle çiftlik balıklarının patojenlerden kaynaklanan hastalıklara karşı güçlendirilmesini garanti altına alır (Dar ve ark., 2020). Nanobiyoteknolojinin, geleneksel aşılama uygulamaları sonrasında organizmada oluşabilecek biyolojik, biyofiziksel ve biyomedikal sorunların üstesinden gelebilecek yeni nesil ve daha etkili aşıların geliştirilmesine olanak sağladığı bildirilmektedir (Dönmez, 2023). Uygun bir nanoparçacık içeren bir veya bir grup antijen ile tasarlanmış aşılar nanoaşılar olarak tanımlanmaktadır. Nanoaşılar, bağışıklık sistemi aracılığıyla vücudun enfekte olan bölgesi üzerinde etki yaparak bu bölgede enfeksiyon yayılımını engelleme stratejisi ile çalışmaktadırlar (Vinay ve ark., 2018). Aşılama, hastalıklarla mücadele edecek tekniklerden biridir. Aşılar, kitosan ve polilaktidikoglikotidik asit (PLGA) gibi nano partikül taşıyıcıları, hafif inflamatuar indükleyicilerle birlikte balıklara ve kabuklulara bakteri ve virüslere karşı daha yüksek düzeyde koruma sağlayabilir (Rajeshkumar ve ark., 2009). Aljinat mikropartiküller, kitosan ve polilaktidkoglikolid gibi nanoparçacıkların su ürünleri yetiştiriciliğinde aşılarda yaygın olarak kullanıldığı bildirilmiştir (Dadar ve ark., 2017, Dönmez, 2023). Ayrıca sindirime ve bozulmaya dayanıklı, sudaki balıkların hücrelerinde emilen kısa DNA şeritleri içeren nanokapsüller kullanılarak balıkların toplu aşılanması da yapılabilir. Çiftlik balıklarının aşılanmasında nanopartiküllerin kullanılması benzersiz bir işleme tekniği olarak kabul edilmektedir. Son on yılda nanopartiküllerin kullanımı balık aşılaması için çok önemli hale gelmiştir. Bu partiküller, aşı dağıtımında kullanıldıkları için ilaç uygulamasında birçok avantaja sahiptir ve bu nedenle çiftlik balıklarının patojenik hastalıklara karşı korunmasını sağlar (Dar ve ark., 2020).

Kırmızı tilapya *(Oreochromis sp.)* balığında *Aeromonas veronii*'ye karşı umut verici daldırma aşısı olarak kitosan polimer temelli nanoaşılar araştırılmıştır. Araştırma sonucunda kitosan polimer bazlı partikülün nanoaşıların hedef mukozal membrana yönelik etkinliğini artırabildiği ve kırmızı tilapya balığında *A. veronii* enfeksiyonuna karşı korumayı geliştirebileceği bildirilmiştir (Sukkarun ve ark., 2022). Bir başka çalışmada, Asya levreğinin (*Lates calcarifer*) iki bileşenli nanoaşı emdirilmiş fingerlinglerinin streptokokkoz ve columnaris hastalıklarını önlemek için oral güçlendirici etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar, nanoaşı ile aşılanan balıkların ön böbreği ve dalağındaki toplam IgM konsantrasyonunu kontrol grubuna göre önemli ölçüde artırdığını göstermiştir (Vanichavetin ve ark., 2024).

## 3.2. Su ürünleri işleme teknolojisi alanında nanoteknoloji

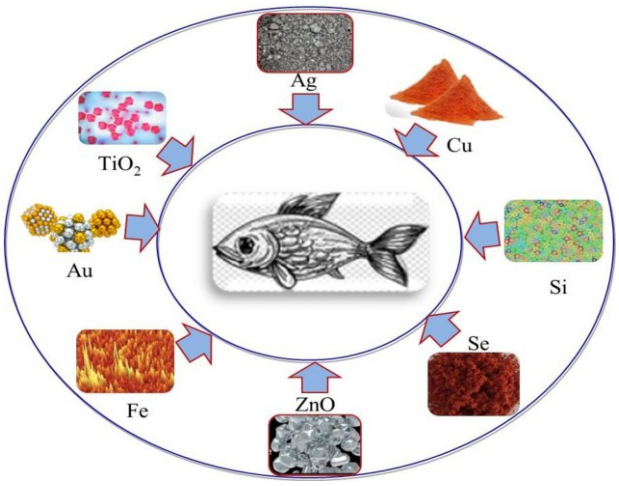
Nanoteknoloji, steril paketleme, kusursuz tatlandırma ve yüksek kaliteli ürünler sağlamak için balık işleme endüstrisinde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Ayrıca, balıkçılık atıklarının optimum kullanımı için biyo-nano-mühendislik teknikleri ve yeşil nanopartiküllerin uygulanması, hasat sonrası uygulamalarda umut verici bir döneme işaret etmektedir (Narsale ve ark., 2024). Su ürünleri işleme alanında nanoteknoloji, korunma etkinliğini ve verimliliğini artırma, patojenleri tespit etme, ürün kalitesini kontrol etme ve raf ömrünü uzatma yolları sunmaktadır. Yerleşik düzenleyici çerçeveler ve standartlarla uyumlu olarak yeni, yenilikçi ve çevresel açıdan sürdürülebilir koruma tekniklerini benimsemek, sağlıklı ve bozulmamış su ürünlerinin üretimini, işlenmesini teşvik etmek ve böylece tüketici sağlığını ve refahını korumak için önemli bir teknolojidir (Rabiepour ve ark., 2024). Nanoteknoloji, balık paketleme tekniklerinin iyileştirilmesi, kalitenin, tadın, dokunun ve lezzetin artırılmasına katkı sağlar (Ogunkalu, 2019).

Su ürünleri işleme teknolojisi ile ilgili bazı nanoteknolojik araştırmalar Çizelge 2'de özetlenmiştir.

Çizelge 2. Su ürünlerinde işleme teknolojisinde nanoteknolojik araştırmalar

| **Su Ürünü/Tür** | **Nanoteknolojik Uygulama** | **Araştırma içeriği** | **Araştırma sonucu** | **Kaynak** |
|---|---|---|---|---|
| Karides (*Penaeus semisulcatus)* | Nanogümüş ve nanokil kompozitler | Nanokil ve nanogümüşün karidese aşılanan gıda patojenleri üzerindeki etkisi | Nanogümüş ve nanokil kompozitlerinin antibakteriyel etkisi kanıtlanmıştır | Paidari & Ahari (2021) |
| Gökkuşağı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) | Yeşil kimyon ekstraktı (YKE) ile kitosan nano kaplama | Alabalık filetosunun raf ömrü ve kalitesi üzerine etkisi | YKE ve kitosan kaplamalar alabalıkların kimyasal, antimikrobiyal ve duyusal özelliklerini geliştirmiştir | Zamani ve ark. (2022) |
| Somon | Zencefil yağı nanoemülsiyonu, baneh sakızı, kitosan, propolis ekstratı | Taze somon filetolarının raf ömrü üzerine etkisi | TBA ve TVBN değerlerini azaltmada çok az etkili olmasına rağmen, belirli bakteriler ve ph, peroksit değeri ve duyusal özellikler üzerinde olumlu etkiler göstermiştir. | Jahangiri ve ark. (2022) |
| Tilapya balık sosisi | Kitosan/nisin nanokapsülasyonu | Tilapia balık sosisinde kalite korumada sinerjik etkiler | Balık sosisleri kitosan/nisin nanokapsülasyonu ile etkili şekilde korunmuştur. | Kazemzadeh ve ark. (2022) |
| Levrek (*Dicentrachus labrax*) | Kuşburnu yağı nanoemülsiyonu | Levrek filetoları üzerine kuşburnu yağı nanoemülsiyonunun fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik etkileri | Kuşburnu nanoemülsiyonu fiziksel ve kimyasal olarak filetoları önemli derecede etkilememiş ancak renk ve bazı mikrobiyolojik değerler üzerine etkili olmuştur | Çorapcı (2022) |
| Mercan (*Pagrus major)* | Kitosan nanopartikül, Pickering nanoemülsiyon, antosiyanidin | Kitosan nanopartikül esaslı yenilebilir kompozit film geliştirilmesi ve mercan filetolarının paketlenmesinde uygulanması | Raf ömrü uzamış, antosiyanidin içeren grup daha etkili sonuçlar vermiştir | Zhao ve ark. (2022) |
| Pasifik beyaz karidesi *(Litopenaeus vannamei)* | Kitosan kaplı *Ulva intestinalis* sülfatlanmış polisakkarit nanolipozomu | Karidesin buz içinde depolanmasında melanozise etkisi | Kalite ve raf ömrünü artırmıştır. | Kamali ve ark. (2023) |
| Gökkuşağı alabalığı (*Oncorhynchus mykiss*) | Zein nanofiber | Defne içeren zein nanofiber kaplama ve yağsız fritözde pişirmenin alabalığın kalitesi üzerine etkisi | Duyusal ve mikrobiyolojik açıdan defne, zein nanofiber kaplama ve yağsız fritözün kombine etkisi olumlu sonuçlar vermiştir. | Ceylan ve ark. (2024) |
| Karides (*Macrobrachium equidens*) | Kitosan, yeşil aktif kaplama, tarçın yağı nanoemülsiyonu | Kurutulmuş karidesin raf ömrü ve kalitesine kitosan, yeşil aktif kaplama, tarçın yağı nanoemülsiyonunun etkisi | Kaplamanın su geçirgenliği sınırlandırılmış, karidesin lipid oksidasyonu azalmış, tekstürel özellikler iyileştirilmiştir | Jitpasutham ve ark. (2024) |
| Gökkuşağı alabalığı | Nane esansiyel yağı yüklü katı lipit nanopartiküller (PEO-SLN) içeren jelatin kaplama | Kimyasal ve duyusal kaliteye etkisi | Oksidatif stabilite ve duyusal kalite PEO-SLN ile artarak raf ömrü uzamıştır. | Safaeian Laein ve ark. (2024) |

Su ürünleri endüstrisinde uygulanan çeşitli nanopartiküller Şekil 2'de gösterilmiştir. Yeni nanomateryaller içeren biyopolimer filmler, su ürünlerinin kalitesini etkili bir şekilde korumak için yenilebilir kaplamalar olarak hizmet edebilir. Nanotüpler, nanojeller, işlevselleştirilmiş nanokristaller yağlı balık örneklerini oksidasyona karşı korumadaki etkinliklerini göstermiş ve spesifik antimikrobiyal aktiviteleri ile pratik faydalarını ortaya koymuşlardır. Nanoetozomlar ile örneklendirilen nanoyapılı lipid taşıyıcılar ve nanofitozomlar, nanoemülsiyonlara uygulanabilir alternatifler olarak kabul edilmektedir. Nanoteknolojik işlemlerin termal çözdürme veya termal olmayan uygulamalarla kombinasyonunun kaliteyi artırdığı deneysel olarak kanıtlanmıştır (Çetinkaya & Wijaya, 2024).




Şekil 2. Su ürünleri endüstrisinde uygulanan çeşitli nanopartiküller (Ahmed ve ark., 2024).

Nano boyutlu kitin ve kitin malzemelerinin, taze yakalanmış karideslerin raf ömrünü iyileştirmek ve kaliteyi korumak için gıda katkı maddesi olarak kullanımı ilk kez Chantarasataporn ve ark. (2013) tarafından bildirilmiştir. Çalışmada su ürünleri katkısı olarak su bazlı nano boyutlu kitin ve kitosan Pasifik beyaz karideste *(Litopenaeus vannamei)* araştırılmıştır. Kitin nanokristalleri, kitosan nanokristalleri ve oligokitosan nanokristalleri içeren solüsyonlar karideslere uygulanmıştır. Araştırma sonucunda %0.25 kitosan, %2.5 NaCl ve %1 $NaHCO_3$ içeren gruptaki karideslerin pişirme veriminin %18, ağırlığının %14 arttığı ve pişirme kaybının ise %16 azaldığı bildirilmiştir. Nano boyutlu kitin ve kitin materyallerinin gıda katkısı olarak taze karideslerde raf ömrünü geliştirdiği ve kaliteyi koruduğu görülmüştür. Bir başka çalışmada Abdollahi ve ark. (2014) fonksiyonel biyonanokompozit olarak kitosan biyopolimeri, nanokil ve biberiye esansiyel yağı kombinasyonunun +4°C'de sazan balığının raf ömrüne etkisini araştırmışlardır. Araştırma sonucunda kitosan, kil ve biberiye esansiyel yağından oluşan biyonanokompozit sazan filetolarının kabul edilebilirliği 8 gün artırmıştır. Ayrıca kaplama sayesinde yağ oksidasyonu gecikmiş, bakteriyel bozulma inhibe edilmiştir. Kaplamanın duyusal özellikleri olumsuz etkilemediği de ayrıca belirtilmiştir.

Mavi yüzgeçli orkinos (*Thunnus thynnus*) filetolarının +2C°'deki muhafazasında soy protein izolatı, montmorillonit ve karanfil esansiyel yağı bazlı aktif nanokompozit filmler araştırılmıştır. Çalışma sonucunda 10 g montmorillonit/100 g soy protein izolatı ve karanfil esansiyel yağı uygulananan aktif nanokompozit filmlerin soğukta muhafaza sırasında orkinos filetolarının kalitesini artırdığı bildirilmiştir. Gıda ambalajı olarak aktif nanokompozit filmlerin kullanımı uygun görülmüştür (Echeverría ve ark., 2018). Paidari & Ahari (2021) karidesleri gıda patojenleri (*Vibrio parahaemolyticus, Staphylococcus aureus* ve *Escherichia Coli)* ile aşılamışlar ve nanogümüş ve nanokil içeren nanokompozit materyaller ile paketlemişlerdir. Çalışma sonucunda nanogümüş ve nanokil kompozitlerin bahsi geçen her üç tür üzerinde de antibakteriyel etkisi kanıtlanmıştır. Nanokompozitlerde gümüş ve kil nanopartiküllerinin uygulanmasının mikrobiyal yükü azaltmak ve kolay bozulabilir gıda ürünlerinin raf ömrünü uzatmak için umut verici bir yöntem olduğu belirtilmiştir. Bununla beraber, nanokompozitlerin etkinliğinin raf ömrü süresinden sonra azaldığı ve patojenik bakterilerin yeniden üremesine neden olduğu belirtilmiştir.

Kendiliğinden oluşan tarçın yağı nanoemülsiyonu ve kitosan ile yeşil aktif kaplamanın kurutulmuş karides (*Macrobrachium equidens*) kalitesi ve raf ömrü üzerine etkisi araştırılmıştır. Buna

göre kitosan yeşil aktif film ve tarçın yağı nanoemülsiyonunun birlikte kullanımının sadece kitosan yeşil aktif filme göre su geçirgenliğini daha iyi sınırlandırdığı, kurutulmuş karidesin lipid oksidasyonunu azalttığı bildirilmiştir. Ayrıca kendiliğinden oluşan tarçın yağı nanoemülsiyonu kitosanın fonksiyonel özelliklerini geliştirmiştir. Kitosan yeşil aktif film ve tarçın yağı nanoemülsiyonunun kitosanla birleştirilmesi tekstürel özelliklerin kalitesini korumuş ve örneklerin sertlik değerlerini azaltmıştır (Jitpasutham ve ark., 2024). Bir başka çalışmada yeşil kimyon ekstraktı ile kitosan nano kaplama gökkuşağı alabalığı filetosunun raf ömrü ve kalitesi üzerinde denenmiştir. Çalışma sonucunda kitosan nanokaplamalara yeşil kimyon özütü eklenmesi kaplamaların kimyasal, antimikrobiyal ve duyusal özelliklerini geliştirmiştir. Nanokitosan kaplamalara %1 ve %2 kimyon ekstratı eklendikten sonra gökkuşağı alabalığı filetolarının kalitesinin daha iyi korunduğu belirlenmiştir (Zamani ve ark., 2022).

Jahangiri ve ark. (2022) kitosan (%0-%2), baneh sakızı (%0, %1, %2), propolis ekstratı (%0, %1, %2), ve zencefil yağı (%0, 0.5, 1) nanoemülsiyonunun taze somon filetolarının raf ömrü üzerine etkilerini araştırmışlardır. Araştırma sonucunda kaplamanın depolama süresince toplam bakteri sayısı, psikrofilik bakteriler, koliformlar ve Pseudomonas sayılarını azaltmada önemli derecede etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca, kaplanmış örnekler kaplanmamış örneklere göre daha düşük pH ve peroksit değerleri göstermiştir. Bununla beraber, kaplamanın tiyobarbitürik asit (TBA) ve toplam uçucu azotu (TVBN) azaltma üzerinde çok az etkisi olduğu ifade edilmiştir. Baneh sakızı ile kitosan kaplamanın duyusal özellikleri koruyabileceği veya iyileştirebileceği ve soğutulmuş balığın raf ömrünü uzatabileceği bildirilmiştir. Bir başka çalışmada, Çorapcı (2022) iki farklı oranda kuşburnu yağı içeren, kuşburnu yağı nanoemülsiyonunun levrek balığı filetolarının fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik kalitesi üzerine etkilerini araştırmıştır. Buna göre filetoların fiziksel ve kimyasal özellikleri önemli derecede değişmezken, renk değerleri önemli derecede etkilenmiştir. Bununla birlikte, yüksek miktarda kuşburnu yağı içeren nanoemülsiyonun levrek filetolarının mikrobiyolojik raf ömrü üzerinde kısmi bir olumlu etkisi olduğu görülmüştür.

Kazemzadeh ve ark. (2022) kitosan/nisin nanokapsülasyonunun fizikokimyasal değerlendirmeleri ve tilapya balık sosisinde kalite korumada sinerjik etkileri üzerine çalışmışlardır. Çalışma sonucunda, nisin yüklü kitosanın, balık sosisinin raf ömrünü uzatmak için ticari bir katkı maddesi olarak kullanılabileceği, nisin/kitosan nanopartiküllerinin lipid ve proteinlerin korunması üzerinde önemli biyokimyasal etkiler gösterdiği ve kitosanın, gıda matrisine kontrol altında nisin salan güçlü bir kapsül duvarı olabileceği bildirilmiştir. Bir diğer çalışmada Zhao ve ark. (2022) kitosan nanopartikül esaslı yenilebilir kompozit film geliştirilmesi ve taze mercan filetolarının paketlenmesinde uygulanmasını araştırmışlardır. Balıklar üç yenilebilir film F1: kolajen proteini/kitosan nanopartikülleri/antosiyanidin film (CN-A), F2: %1 C-PEO pickering nanoemülsiyon/kitosan nanopartikül filmi (CN-CPN) ve F3: %1 C-PEO Pickering emülsiyonu/kitosan nanopartikülleri/antosiyanidin filmi (CNCPN-A) ile paketlenmişler ve etkileri incelenmiştir. Kontrol grubunda örneklerin 6. gün civarında bozulduğu yenilebilir filme sarılan gruplarda ise filetoların raf ömrünün 6-8 güne uzadığı bildirilmiştir. Antosiyanidin içeren filmin TVBN, TBA mikrobiyolojik analiz indekslerinde diğer gruplardan daha iyi olduğu görülmüştür. Bu durumun bitki uçucu yağ bileşiği antosiyanidin yenilebilir filminin mikroorganizmaların büyümesini ve çoğalmasını engellemesi ile ilişkili olduğu ifade edilmiştir.

Ceylan ve ark. (2024) defne içeren zein nanofiber kaplama ve yağsız fritözde (air fryer) pişirmenin soğukta depolanan gökkuşağı alabalığı filetolarının kalite özellikleri üzerine kombine etkisini araştırmışlardır. Filetoların kalite özellikleri 4°C'de 10 gün boyunca oksidatif ve mikrobiyolojik stabilite, renk ve duyusal parametreler açısından izlenmiştir. Çalışmada zein nanofiber kaplama ve yağsız fritözde pişirme (LZn) kombinasyonu kontrol grubuna kıyasla %45.21 oranında mikrobiyal inhibisyon sağlamış, duyusal kabul edilebilirlik kriterlerinden koku parametresi özellikle LZn grubunda önemli ölçüde tercih sebebi olmuştur. Bir başka çalışmada Safaeian Laein ve ark. (2024) nane esansiyel yağı yüklü katı lipit nanopartiküller (PEO-SLN) içeren jelatin kaplama kullanarak alabalık filetosunun kalitesinin artırılması üzerine çalışmışlardır. 12 günlük soğuk depolama süresinde kimyasal ve duyusal parametreler incelenmiştir. Çalışma sonucunda alabalık filetosunun oksidatif stabilitesi nane yağı içeren jelatin yüklü katı lipid nanopartikülleri ile artırılmış, ayrıca duyusal kalite artırılarak raf ömrünün uzadığı bildirilmiştir. *Ulva intestinalis* sülfatlı polisakkarit nanolipozomu içeren kitosan kaplamanın, Pasifik beyaz karidesinin kalitesi ile melanozis üzerindeki etkisi buzda depolama süresince incelenmiştir. Çalışma sonucunda nanolipozom kitosan kaplamanın psikrofilik bakteri sayısı, tiyobarbitürik asit değerleri, serbest yağ asitleri ve peroksit değerlerini azalttığı, duyusal puanları ise

yükselttiği bildirilmiştir. Ayrıca *Ulva intestinalis*'in kitosan kaplamada bulunması karidesteki polifenol oksidaz enzimini inhibe ederek karidesin kalitesi ve raf ömrünü artırmıştır (Kamali ve ark., 2023).

## 4. Sonuç

Son yıllarda su ürünleri yetiştiriciliği ile ilgili çalışma alanlarında balık beslemede kullanılan yemlerde çeşitli nanopartiküllerin kullanımına yönelik büyük bir ilgi söz konusudur. Çinko, demir, selenyum, gümüş vb. nanopartiküllerin su ürünlerinin büyüme performansı, bağışıklık, stres ve genel sağlıkları üzerine olumlu etkileri görülmüştür. Çeşitli bitkisel katkılar ya da esansiyel yağlar ile kitosan, nanokil, nisin, zein içeren nanoenkapsülasyonlar, nanofiberler, nanoemülsiyonlar ya da nanokompozitler su ürünlerinin muhafazasında öne çıkan içeriklerden bazılarıdır. Nanoteknolojik yöntemlerle elde edilen içerikler su ürünlerinin duyusal ve kimyasal kalitesini iyileştirmekte aynı zamanda ürünün raf ömrünün uzatılmasına katkı sağlamaktadır.

Gıda ve su ürünleri sektöründe nanoteknolojinin sunduğu yenilikçi çözümleri ve bu çözümlerin hem sektörel hem de çevresel etkilerini araştırmak sağlık alanında ve tüketici güvenirliğini kazanmak açısından oldukça önemlidir. Ayrıca ulusal ve uluslararası düzeyde endüstriyel uygulamaların her geçen gün artmasıyla birlikte nanoteknolojinin ticari potansiyeli de artmaktadır.

Gelecekteki çalışmalar, nanoteknolojik ilerlemeleri; sürdürülebilirlik, enerji tasarrufu sağlama, atık yönetimi süreçlerini iyileştirme potansiyeline ve insan sağlığı odaklı yaklaşımları birleştiren konulardaki gelişmelere odaklanabilir. Nanoteknolojinin su ürünleri endüstrisine dahil edilmesiyle daha güvenli tekniklerle, yeniliği, sürdürülebilirliği, güvenirliği sağlama konusunda büyük kolaylıklar sağlayacağı öngörülmektedir. Bununla beraber, nanoteknolojinin sağlıklı gıda üretiminde büyük bir potansiyele sahip olmasına karşın sağlığa etkileri konusunda daha fazla araştırma yapılmasına ve yasal düzenlemeler getirilmesine ihtiyaç vardır. Konu ile ilgili eksikliklerin giderilmesi ile nanoteknoloji gıda ve su ürünleri sektörüne önemli yenilikler ve iyileştirmeler sunabilir.

## Kaynakça

Abdel-Maqsoud, N. M., Elshaghabee, F. M., Metwally, A. M., & Anis, S. M. (2021). Impact of nano-stabilizers on the technological, texture and rheological properties of ice cream. *Egyptian Journal of Chemistry, 65*(6), 283–291. https://doi.org/10.21608/ejchem.2021.102692.4761

Abdollahi, M., Rezaei, M., & Farzi, G. (2014). Influence of chitosan/clay functional bionanocomposite activated with rosemary essential oil on the shelf life of fresh silver carp. *International Journal of Food Science and Technology*, *49*, 811–818. https://doi.org/10.1111/ijfs.12369

Abedi-Firoozjah, R., Alizadeh-Sani, M., Zare, L., Rostami, O., Salim, S. A., Assadpour, E., Azizi-Lalabadi, M., Zhang, F., Lin, X., & Jafari, S. M. (2024). State-of-the-art nanosensors and kits for the detection of antibiotic residues in milk and dairy products. *Advances in Colloid and Interface Science, 328*, 103164. https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103164

Adeyemi, J. O., & Fawole, O. A. (2023). Metal-based nanoparticles in food packaging and coating technologies: a review. *Biomolecules*, *13*(7), 1092. https://doi.org/10.3390/biom13071092

Adeyeye, S. A. O., Babu, A. S., Guruprasath, N., & Ganesh, P. S. (2023). Starch nanocrystal and its food packaging applications. *Current Research in Nutrition and Food Science Journal, 11*(1), 01–21. https://doi.org/10.12944/CRNFSJ.11.1.1

Aguilar, F., Crebelli, R., Di Domenico, A., Dusemund, B., Frutos, M. J., Galtier, P., Gott, D., Gundert-Remy, U., Lambr´ e, C., Leblanc, J.-C., Lindtner, O., Moldeus, P., Mortensen, A., Mosesso, P., Oskarsson, A., Parent-Massin, D., Stankovic, I., Waalkens-Berendsen, I., Woutersen, R. A., Wright, M., Maged, Y., Stadler, J., & Tobback, P. (2015). Scientific opinion on the re-evaluation of iron oxides and hydroxides (E 172) as food additives. *EFSA Journal, 13,* 4317. https://doi.org/10.2903/j.efsa.2015.4317

Aguilar-Perez, K. M., Ruiz-Pulido, G., Medina, D. I., Parra-Saldivar, R., & Iqbal, H. M. (2023). Insight of nanotechnological processing for nano-fortified functional foods and nutraceutical—opportunities, challenges, and future scope in food for better health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 63*(20), 4618–4635. https://doi.org/10.1080/10408398.2021.2004994

Ahankari, S. S., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2023). *Nanomaterials from Renewable Resources For Emerging Applications,* CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781003245261

Ahmad, N., Hussain, S. M., Azam, S. M., Shahzad, M. M., Noureen, A., Yaqoob, R., Lateef, M., Yawer, A., Riaz, D., Usman, A., Faizan, M., Hassan, S., Ishtiaq, A., Riaz, P., Ali, A., Amin, F., Imran, M., Kausar, R., Ahmed, M., . . . & Ahmad, S. (2022). Effects of Se nanoparticles supplementation on growth performance, hematological parameters and nutrient digestibility of Labeo rohita fingerling fed sunflower meal based diet. *Brazilian Journal of Biology*, *84,* e253555. https://doi.org/10.1590/1519-6984.253555

Ahmed, T., Ali, S., Ahamed, T., Suralya, S., & Haq, M. (2024). Exploring the aspects of the application of nanotechnology system in aquaculture: a systematic review. *Aquaculture International*, *32,* 4177–4206. https://doi.org/10.1007/s10499-023-01370-7

Akter, N., Alam, M. J., Jewel, M. A. S., Ayenuddin, M., Haque, S. K., & Akter, S. (2018). Evaluation of dietary metallic iron nanoparticles as feed additive for growth and physiology of Bagridae catfish *Clarias batrachus* (Linnaeus, 1758). *International Journal of Fisheries and Aquatic Studies, 6*(3), 371–377.

Altaf, A., Usmani, Z., Dar, A. H., & Dash, K. K. (2022). A comprehensive review of polysaccharide-based bionanocomposites for food packaging applications. *Discover Food*, *2*(1), 10. https://doi.org/10.1007/s44187-022-00011-x

Aramli, M. S., Moghanlou, K. S., & Imani, A. (2023). Effect of dietary antioxidant supplements (selenium forms, alpha-tocopherol, and coenzyme Q10) on growth performance, immunity, and physiological responses in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) using orthogonal array design. *Fish & Shellfish Immunology, 134,* 108615. https://doi.org/10.1016/j.fsi.2023.108615

Asha, V., & Sivaranjana, P. (2023). Development of biodegradable films using nanocellulose for food packaging application–review. *Azerbaijan Chemical Journal, 1*, 30–54. https://doi.org/10.32737/0005-2531-2023-1-30-54

Ashfaq, A., Khursheed, N., Fatima, S., Anjum, Z., & Younis, K. (2022). Application of nanotechnology in food packaging: pros and Cons. *Journal of Agricultural and Food Research, 7*, 100270. https://doi.org/10.1016/j.jafr.2022.100270

Bashar, A., Hasan, N. A., Haque, M. M., Rohani, M. F., & Hossain, M. S. (2021). Effects of dietary silica nanoparticle on growth performance, protein digestibility, hematology, digestive morphology, and muscle composition of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus*. *Frontiers in Marine Science, 8*, 1–14. https://doi.org/10.3389/fmars.2021.706179

Bayda, S., Adeel, M., Tuccinardi, T., Cordani, M., & Rizzolio, F. (2020). The history of nanoscience and nanotechnology: from chemical–physical applications to nanomedicine. *Molecules, 25*, 112. https://doi.org/10.3390/molecules25010112

Blaznik, U., Krušič, S., Hribar, M., Kušar, A., Žmitek, K., & Pravst, I. (2021). Use of food additive titanium dioxide (E171) before the introduction of regulatory restrictions due to concern for genotoxicity. *Foods*, *10*, 1910. https://doi.org/10.3390/foods10081910.

Bratovcic, A. (2020). Nanomaterials in food processing and packaging, its toxicity and food labeling. *Acta Scientific Nutritional Health, 4*(9), 7-13. https://doi.org/10.31080/asnh.2020.04.0745

Can, E., Kizak, V., Kayim, M., Seyhaneyıldız Can, Ş., Kutlu, B., Ateş, M., Kocabaş, M., & Demirtaş, N. (2011). Nanotechnological applications in aquaculture-seafood industries and adverse effects of nanoparticles on environment. *Journal of Materials Science and Engineering*, *5*, 605–609.

Ceylan, Z., Meral, R., Alav, A., Berat Torusdağ, G., Bildik, F., & Altay, F. (2024). Combined effects of zein nanofber coating containing laurel (*Laurus nobilis*) and air fryer cooking on quality properties of fish fillets during cold storage. *ACS Omega, 9,* 8940−8946. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c06318

Chantarasataporn, P., Yoksan, R., Visessanguan, W., & Chirachanchai, S. (2013). Water-based nano-sized chitin and chitosan as seafood additive through a case study of Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*). *Food Hydrocolloids, 32*(2), 341-348. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.01.011

Chaudhry, Q., Scotter, M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A., Castle, L., Aitken, R., & Watkins, R. (2008). Food additives and contaminants applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives and. Contaminants: Part A, 25*(3), 241–258. https://doi.org/10.1080/02652030701744538

Çetinkaya, T., & Wijaya, W. (2024). Advanced nanomaterials for enhancing the shelf life and quality of seafood products. *Food Bioscience*, *59*, 104018. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.104018

Çorapcı, B. (2022). The effect of rosehip seed oil nanoemulsion on some physical, chemical, and microbiological properties of sea bass fillets stored at 4±1 C. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, *31*(7), 672–685. https://doi.org/10.1080/10498850.2022.2094207

Dadar, M., Dhama, K., Vakharia, V. N., Hoseinifar, S. H., Karthik, K., Tiwari, R., Khandia, R., Munjal, A., Salgado-Miranda, C., & Joshi, S. K. (2017) Advances in aquaculture vaccines against fish pathogens: global status and current trends. *Reviews in Fisheries Science and Aquaculture, 25*(3), 184-217. https://doi.org/10.1080/23308249.2016.1261277

Dar, A. H., Rashid, N., Majid, I., Hussain, S., & Dar, M. A. (2020). Nanotechnology interventions in aquaculture and seafood preservation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *60*, 11, 1912–1921. https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1617232

Dash, K. K., Deka, P., Bangar, S. P., Chaudhary, V., Trif, M., & Rusu, A. (2022). Applications of inorganic nanoparticles in food packaging: a comprehensive review. *Polymers*, *14*, 521. https://doi.org/10.3390/polym14030521

De Sousa, M. S., Schlogl, A. E., Estanislau, F. R., Souza, V. G. L., Dos Reis Coimbra, J. S., & Santos, I. J. B. (2023). Nanotechnology in packaging for food industry: past, present, and future. *Coatings*, *13*(8), 1411. https://doi.org/10.3390/coatings13081411

Demirci, A., Ocak, E., & Ceylan, Z. (2024). A new nanobiotechnology material for yogurt samples: Characterized nanotubes-*Streptococcus thermophilus* and *Lactobacillus delbrueckii bulgaricus. Food Bioscience, 59,* 104178. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.104178

Dghais, S., Jemaa, M. B., Chouchen, M., Jallouli, S., Ksouri, R., & Falleh, H. (2023). Nano-emulsification of cinnamon and curcuma essential oils for the quality ımprovement of minced meat beef. *Foods, 12*, 235. https://doi.org/10.3390/foods12020235

Dobrochna, A., Jerzy, Ś., Teresa, O., Magda, F., Małgorzata, R., Yuichiro, M., & Kacper, M. (2018). Effect of copper and silver nanoparticles on trunk muscles in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum, 1792. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 18*(6), 781–788. https://doi.org/10.4194/1303-2712-v18_6_04

Dönmez, A. E. (2023). Su ürünleri aşılarında nanoparçacıklar. *Etlik Veteriner Mikrobiyoloji Dergisi,* 34(1), 121-128. https://doi.org/doi:org/10.35864/evmd.1216431

Duncan, T. V. (2011). Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors, *Journal of Colloid and Interface Science, 363*(1), 1–24. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.017

Echeverría, I., López-Caballero, M. E., Gómez-Guillén, M. C., Mauri, A. N., & Montero, M. P., (2018). Active nanocomposite films based on soy proteins-montmorillonite- clove essential oil for the preservation of refrigerated bluefin tuna (*Thunnus thynnus*) fillets. *International Journal of Food Microbiology*, *266*, 142–149. https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2017.10.003

Ekin, M. M., Kutlu, N., Meral, R., Ceylan, Z., & Cavidoğlu, İ. (2021). A novel nanotechnological strategy for obtaining fat-reduced cookies in bakery industry: Revealing of sensory, physical properties, and fatty acid profile of cookies prepared with oil-based nanoemulsions. *Food Bioscience*, *42*, 101184. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101184

Elabd, H., Youssuf, H., Mahboub, H. H., Salem, S. M. R., Husseiny, W. A., Khalid, A., El Desouky, H. & S., Faggio, C. (2022). Growth, hemato-biochemical, immune-antioxidant response, and gene expression in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) received nano iron oxide incorporated diets. *Fish and Shellfish Immunology*, *128*, 574–581. https://doi.org/10.1016/j.fsi.2022.07.051

ETC (Action Group on Erosion, Technology and Concentration). (2003). Down on the Farm: The Impact of Nanoscale Technologies on Food and Agriculture. Erişim Tarihi: 20.12.2024. http://www.etcgroup.org/en/materials/publications.html?pub_id=80

Farkas, J., Christian, P., Urrea, J. A. G., Roos, N., Hassellov, M., Tollefsen, K. E., & Thomas, K. V. (2010). Effects of silver and gold nanoparticles on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Aquatic Toxicology, 96*(1), 44–52. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2009.09.016

Ghasemi, M. A. G., Hamishehkar, H., Javadi, A., Homayouni- Rad, A., & Jafarizadeh-Malmiri, H. (2024). Natural-based edible nanocomposite coating for beef meat packaging. *Food Chemistry, 435,* 137582. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137582

Haghighat-Kharazi, S., Reza Kasaai, M., Milani, J. M., & Khajeh, K. (2020). Antistaling properties of encapsulated maltogenic amylase in gluten-free bread. *Food Science and Nutrition, 8*(11), 5888–5897. https://doi.org/10.1002/fsn3.1865

Hetzer, B., Graf, V., Walz, E., & Greiner, R. (2022). Characterisation of iron oxide-containing pearlescent pigments used as food colourants: nano-labelling required in the EU? *Food Additive Contaminants* : Part A, *39*, 1933–1941. https://doi.org/10.1080/19440049.2022.2134592

Hisham, F., Akmal, M. M., Ahmad, F., Ahmad, K., & Samat, N. (2024). Biopolymer chitosan: potential sources, extraction methods, and emerging applications, *Ain Shams Engineering Journal, 15*(2), https://doi.org/10.1016/j.asej.2023.102424

Hussain, S. M, Ahmad, N., Rasul, A., Shahzad, M. M., Latif, M., Ul Hassan Arsalan, M. Z., Umair, M., & Shafqat, H. H. (2019). Efficacy of nano-Cr particles supplemented sunflower meal based diets on growth performance, digestibility and hematology of *Catla catla* fingerlings. *Pakistan Journal of Zoology*, *51*(5), 1942–1952. https://doi.org/10.17582/journal.pjz/2019.51.5.1943.1952

Jadhav, R., Pawar, P., Choudhari, V., Topare, N., Raut-Jadhav, S., Bokil, S., & Khan, A. (2023). An overview of antimicrobial nanoparticles for food preservation. *Materials Today Proceedings, 72*(1), 204–216. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.045

Jafarizadeh-Malmiri, H., Sayyar, Z., Anarjan, N., & Berenjian, A. (2019). Nano-additives for Food Industries. In: *Nanobiotechnology in food: Concepts, applications and perspectives*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05846-3_4

Jahangiri, R., Hamedi, H., & Ahari, H. (2022). The effect of edible coating of chitosan and Baneh gum (*Pistacia atlantica*) containing propolis extract and ginger nanoemulsion (*Zingiber officinale*) on fresh salmon quality. *Food & Health*, *5*(2), 7-14. https://doi.org/10.30495/fh.2022.67998.1109

Jayaweera, Y., Undugoda, L., Sandaruwan, C., & Priyadarshana, G. (2023). Nanotechnology trends in food processing and food packaging. *Nanoscience and Nanotechnology Asia*, *13*(1), 26–40. https://doi.org/10.2174/2210681213666230227111805

Jitpasutham, S., Sinsomsak, W., Chuesiang, P., Ryu, V., & Siripatrawan, U. (2024). Green active coating from chitosan incorporated with spontaneous cinnamon oil nanoemulsion: Effects on dried shrimp quality and shelf life. *International Journal of Biological Macromolecules, 262*, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129711.

Johari, S. A., Kalbassi, M. R., Soltani, M., & Yu, I. J. (2015). Study of fungicidal properties of colloidal silver nanoparticles (AgNPs) on trout egg pathogen, Saprolegnia sp. *International Journal of Aquatic Biology, 3*, 191–198. https://doi.org/10.22034/ijab.v3i3.97

Kakaei, S., & Shahbazi, Y. (2016). Effect of chitosan-gelatin film incorporated with ethanolic red grape seed extract and *Ziziphora clinopodioides* essential oil on survival of *Listeria monocytogenes* and chemical, microbial and sensory properties of minced trout fillet. *LWT-Food Science and Technology, 72*, 432-438. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.05.021

Kamali, M., Shabanpour, B., Pourashouri, P., & Kordjazi, M. (2023). Effect of chitosan-coated *Ulva intestinalis* sulfated polysaccharide nanoliposome on melanosis and quality of Pacific white shrimp during ice storage. *International Journal of Biological Macromolecules, 230*, https://doi.org/10.1016/J. IJBIOMAC.2023.123275

Karami, N., Kamkar, A., Shahbazi, Y., & Misaghi, A. (2019). Edible films based on chitosan-flaxseed mucilage: In vitro antimicrobial and antioxidant properties and their application on survival of food-borne pathogenic bacteria in raw minced trout fillets. *Pharmaceutical and Biomedical Research*, *5*(2), 10–16. https://doi.org/10.18502/PBR.V5I2.1580

Kazemzadeh, S., Abed-Elmdoust, A., Mirvaghefi, A., Hosseni, S. V., & Abdollahikhameneh, H. (2022). Physicochemical evaluations of chitosan/nisin nanocapsulation and its synergistic effects in quality preservation in tilapia fish sausage. *Journal of Food Processing and Preservation, 46.* https://doi.org/10.1111/jfpp.16355

Khan, S. K., Dutta, J., Ahmad, I., & Rather, M. A. (2024). Nanotechnology in aquaculture: Transforming the future of food security. *Food Chemistry: X, 24,* 101974. https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101974

Kumar, C. V., Karthick, V., Kumar, V. G., Inbakandan, D., Rene, E. R., Uma Suganya, K. U., Embrandiri, A., Stalin Dhas, T., Ravi, M., & Sowmiya, P. (2022). The impact of engineered

nanomaterials on the environment: Release mechanism, toxicity, transformation, and remediation. *Environmental Research, 212,* 113202. https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113202

Kumar Gupta, R., Abd El Gawad, F., A. E. Ali, E., Karunanithi, S., Yugiani, P., & Prakash Srivastav, P. (2024). Nanotechnology: Current applications and future scope in food packaging systems, *Measurement: Food*, *13*, 100131. https://doi.org/10.1016/j.meafoo.2023.100131

McClements, D. J., & Öztürk, B. (2021). Utilization of nanotechnology to ımprove the handling, storage and biocompatibility of bioactive lipids in food applications. *Foods, 10*(2), 365. https://doi.org/10.3390/foods10020365

Medina-Reyes, E. I., Rodríguez-Ibarra, C., D´eciga-Alcaraz, A., Díaz-Urbina, D., Chirino, Y. I., & Pedraza-Chaverri, J. (2020). Food additives containing nanoparticles induce gastrotoxicity, hepatotoxicity and alterations in animal behavior: the unknown role of oxidative stress. *Food and Chemical Toxicology, 146*, 111814. https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111814

Melini, V., & Melini, F. (2018). Strategies to extend bread and GF bread shelf-life: From Sourdough to antimicrobial active packaging and nanotechnology. *Fermentation*, *4*(1), 9. https://doi.org/10.3390/fermentation4010009

Meral, R., Ekin, M. M., Kutlu, N., & Erim Köse, Y. (2022). The nanoemulsions: A new design and fat-reducing strategy for the bakery industry. Their effects on some quality attributes of fat-reduced cakes, *Journal of Food Processing Preservation, 46*(12), e17160. https://doi.org/10.1111/jfpp.17160

Mohammadi Sadati, S. M., Shahgholian-Ghahfarrokhi, N., Shahrousvand, E., Mohammadi-Rovshandeh, J., & Shahrousvand, M. (2022). Edible chitosan/cellulose nanofiber nanocomposite films for potential use as food packaging. *Materials Technology, 37*(10), 1276–1288. https://doi.org/10.1080/10667857.2021.1934367

Narsale, S. A., Debbarma, S., Prakash, P., Sheikh, S., Shinde, S., & Baidya, S. (2024). Exploring the potential of nanotechnology in fisheries and aquaculture: Opportunities and implications. *Journal of Advances in Biology & Biotechnology, 27*(3), 1–17. https://doi.org/10.9734/jabb/2024/v27i3716

Nasr-Eldahan, S., Nabil-Adam, A., Shreadah, M. A., Maher, A. M., & Ali, T. E. S. (2021) A review article on nanotechnology in aquaculturesustainability as a novel tool in fish disease control. *Aquaculture International, 29,* 1459-1480. https://doi.org/10.1007/s10499-021-00677-7

Nema, N. K., Rajan, N., Sabu, S., Khamborkar, S. D., Sarojam, S., Sajan, L. C., Babu, M., Peter, A., Chacko, B. K., & Jacob, V. (2022). Use of nanotechnology for the improvement of sensory attributes of foods. In *Application of nanotechnology in food science, processing and packaging,* Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-98820-3_3

NNCI (National Nanotechnology Coordinated Infrastructure). (2025). What is Nano? Erişim Tarihi: 06.01.2025. https://nnci.net/what-nano

Ogunkalu, O. A. (2019). Utilization of nanotechnology in aquaculture and seafood sectors. *Eurasian Journal of Food Science and Technology*, *3*(1), 26-33.

Ojagh, S. M., Rezaei, M., Razavi, S. H., & Hosseini, S. M. H. (2010). Effect of chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout. *Food Chemistry, 120*, 193-198. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.10.006

Paidari, S., & Ahari, H. (2021). The effects of nanosilver and nanoclay nanocomposites on shrimp (*Penaeus semisulcatus)* samples inoculated to food pathogens. *Journal of Food Measurement and Characterization*, *15*, 3195–3206. https://doi.org/10.1007/s11694-021-00905-x

Popoola, O. M., Behera, B. K., & Kumar, V. (2023). Dietary silver nanoparticles as immunostimulant on rohu (*Labeorohita*): effects on the growth, cellular ultrastructure, immune-gene expression, and survival against *Aeromonas hydrophila*. *Fish Shellfish Immunology Reports, 4*, https://doi.org/10.1016/j.fsirep.2022.100080

Priyadarshi, R., Roy, S., Ghosh, T., Biswas, D., & Rhim, J. W. (2022). Antimicrobial nanofillers reinforced biopolymer composite films for active food packaging applications-a review. *Sustainable Materials and Technologies, 32*, e00353. https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00353

Rabiepour, A., Zahmatkesh, F., & Babakhani, A. (2024). Preservation techniques to ıncrease the shelf life of seafood products: An overview. *Journal of Food Engineering and Technology, 13*(1), 1-24. https://doi.org/10.32732/jfet.2024.13.1.1

Rajan, M. R., & Rohini, R. (2021). Impact of different quantity of zinc oxide nanoparticles on growth and hematology of mrigal *Cirrhinus mrigala*. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology, 6*(1),62–71. https://doi.org/10.22090/jwent.2021.01.006

Rajeshkumar, S., Venkatesan, C., Sarathi, M., Sarathbabu, V., Thomas, J., Anver Basha, K., & Hameed, A. S. S. (2009). Oral delivery of DNA construct using chitosan nanoparticles to protect the shrimp from white spot syndrome virus (WSSV). *Fish & Shellfish Immunology*, *26,* 429–437. https://doi.org/10.1016/j.fsi.2009.01.003

Ranjha, M. M. A. N., Shafique, B., Rehman, A., Mehmood, A., Ali, A., Zahra, S. M., Roobab, U., Singh, A., Ibrahim, S. A., & Siddiqui, S. A. (2022). Biocompatible nanomaterials in food science, technology, and nutrient drug delivery: recent developments and applications. *Frontiers in Nutrition*, *8*, 778155. https://doi.org/10.3389/fnut.2021.778155

Rather, M. A., Sharma, R., Aklakur, M., Ahmad, S., Kumar, N., Khan, M., & Ramya, V. L. (2011). Nanotechnology: A novel tool for aquaculture and fisheries development. A prospective mini-review. *Fisheries and Aquaculture Journal, 16*(1–5), 3.

Rezaei, S., Mohammadiazarm, H., Keyvanshokooh, S., Pasha-Zanoosi, H., & Sharif- Kanani, H. (2024). Nutritional nano-selenium inclusion in fishmeal-free plant-based diets enhances stress resistance and post-stress recovery of common carp (*Cyprinus carpio*). *Aquaculture Reports, 38*, 102298. https://doi.org/10.1016/j.aqrep.2024.102298

Ropers, M. H., Terrisse, H., Mercier-Bonin, M., & Humbert, B. (2017). *Titanium dioxide as food additive, application of titanium dioxide*. IntechOpen.

Roy, S., & Rhim, J. W. (2021). Fabrication of chitosan-based functional nanocomposite films: effect of quercetin-loaded chitosan nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, *121,* 107065. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107065

Safaeian Laein, S., Khanzadi, S., Hashemi, M., Gheybi, F., & Azizzadeh, M. (2024). Improving quality of trout fillet using gelatin coating-contain peppermint essential oil loaded solid lipid nanoparticles (PEO-SLN). *Journal of Food Measurement and Characterization, 18,* 345-356. https://doi.org/10.1007/s11694-023-02157-3

Saremi, N., Keyvanshokooh, S., Mousavi, S. M., & Mohammadiazarm, H. (2024). Synergistic effects of dietary selenium nanoparticles and vitamin C improve growth performance, immune response, and antioxidant status of juvenile common carp (*Cyprinus carpio*). *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, *86*, 127530. https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2024.127530

Sheteiwy, M. S., Shaghaleh, H., Hamoud, Y. A., Holford, P., Shao, H., Qi, W., Hashmi, M. Z., & Wu, T. (2021). Zinc oxide nanoparticles: potential effects on soil properties, crop production, food processing, and food quality, *Environmental Science and Pollution Research*, *28,* 36942–36966. https://doi.org/10.1007/s11356-021-14542-w

Silva, M. M., Reboredo, F. H., & Lidon, F. C. (2022). Food colour additives: a synoptical overview on their chemical properties, applications in food products, and health side effects. *Foods*, *11*, 379. https://doi.org/10.3390/FOODS11030379

Slepickova Kasalkova, N., Slepicka, P., & Svorcík, V. (2021). Carbon nanostructures, nanolayers, and their composites. *Nanomaterials*, *11*(9), 2368. https://doi.org/10.3390/nano11092368

Sukkarun, P., Kitiyodom, S., Yostawornkul, J., Chaiin, P., Yata, T., Rodkhum, C., Boonrungsiman, S., & Pirarat, N. (2022). Chitosan-polymer based nanovaccine as promising immersion vaccine against *Aeromonas veronii* challenge in red tilapia *(Oreochromis sp.)*. *Fish and Shellfish Immunology*, *129*, 30–35. https://doi.org/10.1016/j.fsi.2022.08.035

T.C. Resmî Gazete (2023). *Türk Gıda Kodeksi Gıda Katkı Maddeleri Yönetmeliği*. Tarih: 13.10.2023, 32338. https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2023/10/20231013M1-1.htm

Tayel, A. A., El-madawy, K. M., Moussa, S. H., & Assas, M. A. (2024). Application of *Cystoseira myrica* phycosynthesized selenium nanoparticles incorporated with nano- chitosan to control aflatoxigenic fungi in fish feed. *Journal of the Science of Food and Agriculture,* https://doi.org/10.1002/JSFA.13604

Thiruvengadam, M., Rajakumar, G., & Chung, I. M. (2018). Nanotechnology: Current uses and future applications in the food industry. *3 Biotech, 8*(1), 74. https://doi.org/10.1007/s13205-018-1104-7

Torres-Giner, S., Chiralt, A., Gonzalez-Martinez, C., Baghi, F., Gharsallaoui, A., Dumas, E., & Ghnimi, S. (2022). Advancements in biodegradable active films for food packaging: effects of nano/microcapsule incorporation. *Foods, 11*(5), 760. https://doi.org/10.3390/FOODS11050760

Vanichavetin, K., Uchuwittayakul, A., Namdee, K., & Srisapoome, P. (2024). Oral booster effects of bivalent nanovaccine-primed fingerlings of Asian seabass (*Lates calcarifer*, Bloch 1790) to prevent streptococcosis and columnaris diseases. *Aquaculture, 592,* 741165. https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2024.741165

Venkatesan, R., Sivaprakash, P., Kim, I., Eldesoky, G. E., & Kim, S. C. (2023). Tannic acid as a crosslinking agent in poly (butylene adipate-co-terephthalate) composite films enhanced with carbon nanoparticles: processing, characterization, and antimicrobial activities for food packaging. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 11*(4), https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110194

Vinay, T. N., Bhat, S., Gon Choudhury, T., Paria, A., Jung, M. H., Shivani Kallappa, G., & Jung, S. J. (2018). Recent advances in application of nanoparticles in fish vaccine delivery. *Reviews in Fisheries Science and Aquaculture, 26*(1), 29-41. https://doi.org/10.1080/23308249.2017.1334625

Wang, Y., & Luo, Y. (2023). Colloidal nanoparticles prepared from zein and casein: interactions, characterizations and emerging food applications, *Food Science and Human Wellness*, *12*(2), 337–350. https://doi.org/10.1016/j.fshw.2022.07.036

Yang, H., Li, G., Jiang, G., Zhang, Z., & Hao, Z. (2023). Heterogeneous selective oxidation over supported metal catalysts: from nanoparticles to single atoms. *Applied Catalysis B: Environmental, 325*, 122384. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122384

Yousif, E. S. I., Yaseen, A. A., Abdel Fatah, A. F. A., Shouk, A. H. A., Gadlla, M. G., & Mohammad, A. (2019). Egyptian balady bread quality as affected by functional nano powders of some food ındustry by-products. *Egyptian Journal of Food Science, 47*(2), 213–226, https://doi.org/10.21608/ejfs.2019.17570.1022

Zamani, F., Khoshkhoo, Z., Hosseini, S. E., Basti, A. A. Z., & Azizi, M. H. (2022). Chitosan nano-coating incorporated with green cumin (*Cuminum cyminum*) extracts: an active packaging for rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) preservation. *Journal of Food Measurement and Characterization*, *16*, 1228–1240. https://doi.org/10.1007/s11694-021-01278-x

Zhao, R., Guan, W., Zheng, P., Tian, F., Zhang, Z., Sun, Z., & Cai, L. (2022). Development of edible composite film based on chitosan nanoparticles and their application in packaging of fresh red sea bream fillets. *Food Control*, *132*, 108545. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108545

Zhou, X., Wang, Y., Gu, Q., & Li, W. (2009). Effects of different dietary selenium sources (selenium nanoparticle and selenomethionine) on growth performance, muscle composition and glutathione peroxidase enzyme activity of crucian carp (*Carassius auratus gibelio*). *Aquaculture, 291*(1-2), 78-81. https://doi.org/10.1016/j.aquaculture.2009.03.007




Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi / *Journal of the Institute of Natural & Applied Sciences*