



**MUNZUR**  
ÜNİVERSİTESİ  
2008

ISSN: 2149-0910  
VOLUME: 10 ISSUE: 1  
YEAR:2024

# INTERNATIONAL JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCES



0428 213 17 94

ijpas@munzur.edu.tr

www.munzur.edu.tr

MUNZUR UNIVERSITY  
INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES  
INTERNATIONAL JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCES  
ISSN: 2149-0910

*IJPAS is a peer reviewed journal.*

*Published biannually.*

*<http://dergipark.gov.tr/ijpas>*

**Owner**

Prof. Dr. Kenan PEKER

*Rector*

**Editors**

Prof. Dr. Altuğ KAZAR, Munzur University, Tunceli, Turkey

*Institute of Graduate Studies*

*[altugkazar@munzur.edu.tr](mailto:altugkazar@munzur.edu.tr)*

Assist. Prof. Dr. Hilal ARSLANOĞLU IŞIK, Munzur University, Tunceli, Turkey

*[hilalarсланoglu@munzur.edu.tr](mailto:hilalarсланoglu@munzur.edu.tr)*

**Associate Editor**

Assist. Prof. Dr. Bilgin ZENGİN, Munzur University, Tunceli, Turkey

*[bilginzengin@munzur.edu.tr](mailto:bilginzengin@munzur.edu.tr)*



This journal is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License.  
This journal is covered by **TR Index, Eurasian Scientific Journal Index, COSMOS IF, Index Copernicus, Sparc Indexing, Scientific Indexing Services, DOAJ** database systems.

## Editorial Board

Prof. Dr. Kenan PEKER	Munzur University, Tunceli, Turkey
Prof. Dr. Ali Fuat GUNERI	Yildiz Technical University, Istanbul, Turkey
Prof. Dr. Hasan AKGUL	Akdeniz University, Antalya, Turkey
Prof. Dr. Mustafa DORUCU	Firat University, Tunceli, Turkey
Prof. Dr. Seyit Ahmet OYMAK	Marmara University, Istanbul, Turkey
Prof. Dr. Numan YILDIRIM	Munzur University, Tunceli, Turkey
Prof. Dr. Nuran CIKCIKOGLU YILDIRIM	Munzur University, Tunceli, Turkey
Prof. Dr. Timar ADRIAN	University of Oradea, Oradea, Romania
Prof. Dr. Valentim NUNES	Instituto Politecnico de Tomar, Tomar, Portuguese
Prof. Dr. Zakia HAMMOUCH	University of Moulay Ismail Errachidia, Morocco
Prof. Dr. Eren OZCEYLAN	Gaziantep University, Gaziantep, Turkey
Prof. Dr. Muharrem INCE	Munzur University, Tunceli, Turkey
Prof. Dr. Nevin TURAN OZEK	Mus Alparslan University, Mus, Turkey
Assoc. Prof. Dr. Abdelhadi Abdel WAHAB	University of Arabian Gulf, Kingdom of Bahrain
Assoc. Prof. Dr. Ebru KUYUMCU SAVAN	Inonu University, Malatya, Turkey
Assoc. Prof. Dr. Erkan CELIK	Istanbul University, Istanbul, Turkey
Assoc. Prof. Dr. Hüseyin SEVIK	Mersin University, Mersin, Turkey
Assoc. Prof. Dr. Erdem ISIK	Munzur University, Tunceli, Turkey
Assoc. Prof. Dr. Zeki OMAC	Munzur University, Tunceli, Turkey
Dr. Nuruol Syuhadaa MOHD	Malaya University, Kuala Lumpur, Malaysia

## Advisory Board

Prof. Dr. Alev TASKIN GUMUS	Yildiz Technical University, Istanbul, Turkey
Prof. Dr. Hikmet GECKIL	Inonu University, Malatya, Turkey
Prof. Dr. Timar ADRIAN	University of Oradea, Oradea, Romania
Prof. Dr. Vedat UYAK	İstanbul Technical University, İstanbul, Turkey
Prof. Dr. Valentim NUNES	Instituto Politecnico de Tomar, Tomar, Portuguese
Prof. Dr. Yakup DEMIR	Firat University, Elazig, Turkey
Prof. Dr. M. Zafer KOYLU	Dicle University, Diyarbakir, Turkey
Prof. Dr. Zakia HAMMOUCH	University of Moulay Ismail Errachidia, Morocco
Prof. Dr. Sevcen KURUM	Firat University, Elazig, Turkey
Assoc. Prof. Dr. Abdelhadi Abdel WAHAB	University of Arabian Gulf, Kingdom of Bahrain

## CONTENTS

### *Research Articles*

Nuclear Magnetic Resonance and Quantum Chemical Calculations of Ca <sup>+2</sup> Doped Norepinephrine Molecule by Using DFT and HF Methods Ca <sup>+2</sup> Katkılı Norepinefrin Molekülünün DFT ve HF Yöntemleri Kullanılarak Nükleer Manyetik Rezonans ve Kuantum Kimyasal Hesaplamaları <b>Mücahit YILMAZ, Mehmet Hanifi KEBİROĞLU</b> .....	1-11
Yapay Sinir Ağları ve Uyarlanabilir Sinirsel Bulanık Çıkarım Sistemi ile Hava Tahmini Weather Forecast with Artificial Neural Networks and Adaptive Neural Fuzzy Inference System <b>Turgut DOĞAN</b> .....	12-24
Bazı Türk Linyitlerinin Termal Analiz Yöntemiyle Kinetik Olarak Değerlendirilmesi Kinetic Evaluation of Some Turkish Lignites by Thermal Analysis Method <b>Aydan AKSOĞAN KORKMAZ, Yeliz TOPTAŞ</b> .....	25-36
A Research on Electrode Applications: Synthesis of Nickel-Doped Graphene Oxide Elektrot Uygulamaları Üzerine Bir Araştırma: Nikel Katkılı Grafen Oksit Sentezi <b>Harun KAYA</b> .....	37-46
The Investigation of Efficiency of Pheophorbide-A Mediated Sonodynamic Therapy on Prostate Cancer 3d Cell Culture Model 3 Boyutlu Prostat Kanseri Hücre Modelinde Fiyorbid-A Aracılı Sonodinamik Tedavinin Etkinliğinin Araştırılması <b>Mehran AKSEL, Ömer ERDOĞAN, Mehmet BİLGİN</b> .....	47-56
Nutrient quality of the fillet and gonads of the European flounder ( <i>Platichthys flesus</i> ) in the Southern Black Sea Güney Karadeniz'deki Avrupa pisi balığı ( <i>Platichthys flesus</i> ) filetosu ve gonadlarının besin kalitesi <b>Seval DERNEKBAŞI, Mehmet Emin ERDEM, İsmihan KARAYÜCEL</b> .....	57-71
Plastik Enjeksiyon Yöntemi ile Fındık Kabuğu ve Pirina Katkılı Biyokompozitlerin Üretimi Production of Biocomposites with Hazelnut Shell and Pomace Additives by Plastic Injection Molding <b>Nergizhan ANAÇ, Abdurrahim TEMİZ, Oğuz KOÇAR, Ahmet Serdar GÜLDİBİ...</b>	72-88
Potential Human Health Risk from Toxic/Carcinogenic Arsenic in Ripe and Unripe Tomatoes Grown in Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents Exposed Zone Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi Çıkış Sularına Maruz Kalan Alanda Yetişen Olgun ve Olgunlaşmamış Domateslerde Toksik/Kanserojen Arseniğin Potansiyel İnsan Sağlığı Riski <b>Murat TOPAL, E. Işıl ARSLAN TOPAL, Erdal ÖBEK</b> .....	89-99
Pülümür (Tunceli/Türkiye) Florasına Katkılar Contributions to flora of Pülümür (Tunceli/Turkey) <b>Mehmet Yavuz PAKSOY, İsa BAŞKÖSE</b> .....	100-124

The Effect of The Throat Length and The Hole Diameter in Throat Portion of The Venturi Nozzle on Aeration Efficiency Venturi Ağzılığın Boğaz Bölgesindeki Delik Çapının ve Boğaz Uzunluğunun Havalandırma Verimine Etkisi <b>Şermin KOÇYİĞİT, Muhammet Emin EMİROĞLU</b> .....	125-135
Comparative Investigation of the Color Removal Efficiency of Different Mosses Species from Dye Solutions Farklı Yosun Türlerinin Boya Çözeltilerinden Renk Giderme Etkinliğinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi <b>Salih PAŞA, İbrahim DEMİR, Yasin AYTEPE</b> .....	136-151
Zeytin Kara Suyu, Pirina ve Külünün Kimyasal İçeriği ile Antimikrobiyal Özellikleri Chemical Content and Antimicrobial Properties of Olive Black Water, Pomace and Ash <b>Elif ÖZBAY</b> .....	152-161
Evaluation of YOLOv8 Model Series with HPO for Object Detection in Complex Agriculture Domains Karmaşık Tarım Senaryoları Üzerinde Nesne Tespiti için HPO ile YOLOv8 Model Serisinin Değerlendirilmesi <b>Jale BEKTAŞ</b> .....	162-173
ZnO Katkılı PCL+PVC-N3 Polimerlerinin Yapısal ve Optiksel Özellikleri Structural and Optical Properties of ZnO-doped PCL+PVC-N3 Polymers <b>Handan AYDIN</b> .....	174-189
Depreme Karşı Güçlendirme Gereksinimi Olan Kamu Binaları İçin Önceliklendirme Metodu Önerisi: Critic Yöntemi ve Çok Nitelikli Fayda Teorisi Prioritization Method Recommendation for Public Buildings Requiring Strengthening Against Earthquake: Critic Method and Multi-Attribute Benefit Theory <b>Hakan AKBABA, Halil NOHUTCU</b> .....	190-201
The Group and Phase Velocity of the Ordinary Wave in the Ionosphere; A Complete Solution and Numerical Analysis İyonküredeki Ordinari Dalganın Grup ve Faz Hızı; Tam Çözüm ve Sayısal Analizler <b>Kadri KURT, Melik Buğra YEŞİL, Gülay YILDIZ</b> .....	202-208
Exponential-Quadratic-Logarithmic Composite Function Optimization In Positive Domains: Leveraging Multiplicative Calculus In Gradient Descent Algorithms Pozitif Alanlarda Üstel-İkinci Dereceden Logaritmik Bileşik Fonksiyon Op-timizasyonu: Gradyan İniş Algoritmalarında Çarpımsal Kalkülüsten Yararlanma <b>Erkan KIYMIK, Ali Emre ÖZTÜRK</b> .....	209-227
Bazık Topraklarda Yetişen <i>Alyssum murale</i> ile Bor Akümülayonu Boron Accumulations by <i>Alyssum Murale</i> which Grows in Basic Soils <b>Nevin KONAKCI, Ahmet ŞAŞMAZ</b> .....	228-241
Makine Öğrenimi Teknikleriyle Uyku Bozukluklarına Yönelik Derinlemesine Analiz ve Sınıflandırma In-depth Analysis and Classification of Sleep Disorders with Machine Learning Techniques <b>Yunus Emre GÜR, Bilal SOLAK, Mesut TOĞAÇAR</b> .....	242-260

Tarhana Hamurundan Farklı Formülasyonlarda Hazırlanan Ekmeklerin Duyusal Analizi ve Satın Alma Niyetinin Belirlenmesi Sensory Analysis of Breads Prepared from Tarhana Dough in Different Formulations and Determination of Purchasing Intention <b>Aleyna GÜN, Tolga AKCAN</b> .....	<b>261-275</b>
Growth, Fatty Acid and Amino Acid Composition of <i>Nannochloropsis</i> Sp. (D.J. Hibberd, 1981) Used in The Feeding Trials of Crab <i>Callinectes sapidus</i> Larvae Yengeç, <i>Callinectes sapidus</i> , Larvalarının Beslenme Denemelerinde Kullanılan <i>Nannochloropsis</i> sp. (D.J. Hibberd, 1981)'nin Büyüme, Yağ Asidi ve Amino Asit Kompozisyonu <b>Övgü GENCER</b> .....	<b>276-282</b>
Teleparallel Energy Density within the Framework of Rainbow Gravitation Theory for A Spatial Self-Similar, Local Rotational Symmetric Model Uzaysal Öz-Benzer, Yerel Dönel Simetrik Model için Gökkuşağı Kütleçekim Kuramı Çerçevesinde Teleparalel Enerji Yoğunluğu <b>Sibel KORUNUR, Murat KORUNUR</b> .....	<b>283-289</b>
Subcritical Water Oxidation of Diethyl Phthalate Using H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> as Oxidizing Agents: Application of Box-Behnken Design Oksitleyici Ajan Olarak H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Kullanılarak Dietil Ftalatin Subkritik Su Oksidasyonu: Box-Behnken Tasarımının Uygulanması <b>Özkan GÖRMEZ, Ahmet Murat GİZİR</b> .....	<b>290-289</b>
A Study On Maximal Embedding Dimension Numerical Semigroups Maksimal Gömme Boyutlu Sayısal Yarıgruplar Hakkında Bir Çalışma <b>Sedat İLHAN</b> .....	<b>303-308</b>

Research Article

## Nuclear Magnetic Resonance and Quantum Chemical Calculations of Ca<sup>+2</sup> Doped Norepinephrine Molecule by Using DFT and HF Methods

Mücahit YILMAZ<sup>1,\*</sup> , Mehmet Hanifi KEBİROĞLU<sup>2</sup> 

Received: 16.10.2023

Accepted: 08.05.2024

<sup>1</sup> Fırat University, Faculty of Science, Department of Physics, Elazığ, Türkiye; muyilmaz@firat.edu.tr

<sup>2</sup> Malatya Turgut Özal University, Darende Bekir Ilıcak Vocational School, Department of Opticianry, Malatya, Türkiye; hanifi.kebiroglu@ozal.edu.tr

\*Corresponding Author

**Abstract:** Norepinephrine plays an important role in many processes such as stress response, attention, alertness, blood pressure regulation, neurotransmission and emotional states. In this study, the molecule was optimized in order to get knowledge about the formation of the Ca<sup>+2</sup> doped norepinephrine complex and the functions of norepinephrine in neurotransmission or other cellular processes by interacting with calcium. Quantum mechanical calculations such as FT-IR, Nuclear Magnetic Resonance (NMR), HOMO-LUMO structure with the energy level diagram, UV-visible absorption, The density of states (DOS) of the optimized molecule were performed. The physical and chemical structure characteristics of the norepinephrine molecule and the change of its structural properties by molecular bonding with Ca<sup>+2</sup> were investigated.

**Keywords:** NMR; DFT; HF; FT-IR; UV- Vis

## Ca<sup>+2</sup> Katkılı Norepinefrin Molekülünün DFT ve HF Yöntemleri Kullanılarak Nükleer Manyetik Rezonans ve Kuantum Kimyasal Hesaplamaları

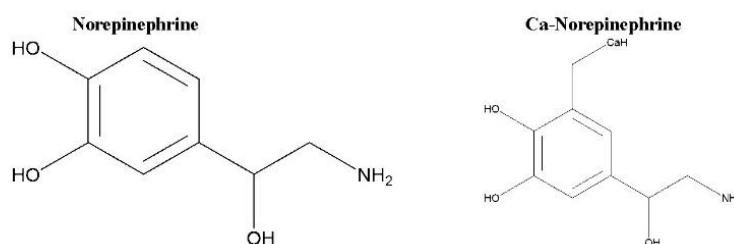
**Özet:** Norepinefrin stres tepkisi, dikkat, uyanıklık, kan basıncının düzenlenmesi, nörotransmisyon ve duygusal durumlar gibi birçok süreçte önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada, Ca<sup>+2</sup> katkılı norepinefrin kompleksinin oluşumu ve norepinefrinin kalsiyum ile etkileşime girerek nörotransmisyon veya diğer hücrel süreçlerdeki işlevleri hakkında bilgi edinmek amacıyla molekül optimize edilmiştir. FT-IR, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), enerji seviyesi diyagramı ile HOMO-LUMO yapısı, UV-görünür emilim, optimize edilmiş molekülün durum yoğunluğu (DOS) gibi kuantum mekaniksel hesaplamalar yapılmıştır. Norepinefrin molekülünün fiziksel ve kimyasal yapı özellikleri ve Ca<sup>+2</sup> ile moleküler bağlanarak yapısal özelliklerinin değişimi incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** NMR; DFT; HF; FT-IR; UV- Vis

## 1. Introduction

Norepinephrine is a hormone that enhances levels of attention and alertness, which improves focus and response abilities. Therefore, norepinephrine levels are thought to be associated with conditions such as sleep patterns, attention disorders, and hyperactivity. It is also a neurotransmitter that helps with memory encoding and maintenance [1]. Especially it plays an important role in the recording of emotionally intense experiences in memory. Norepinephrine regulates transmission between nerve cells. The release of norepinephrine from one particular nerve cell to another can increase or decrease nerve transmission [2]. Norepinephrine increases blood pressure by causing blood vessels to constrict. This effect plays an important role in regulating blood pressure in the body. Epinephrine (adrenaline), a drug used to raise blood pressure, increase heart rate and relieve asthma symptoms, is a synthetic derivative of norepinephrine. A well-balanced level of norepinephrine in the body is important to provide a healthy functioning neurotransmission and a harmonious stress response [3]. However, unbalanced levels of norepinephrine can cause some health problems [4]. For example, low levels of norepinephrine can be associated with depression, fatigue and loss of motivation, while high levels of norepinephrine can be associated with conditions such as anxiety, hypertension (high blood pressure) and panic disorder [4, 5]. Some drugs can affect norepinephrine levels or act on the nervous system by acting on norepinephrine receptors. The study of the physical and chemical structure of this molecule is very important because it is an active component in many drugs and it is very important to study the changes in its structural properties after it bonds with other molecules. Norepinephrine can be considered as a precursor to the dopamine molecule [6]. Norepinephrine is synthesized from dopamine by the enzyme dopamine beta-hydroxylase [7]. Norepinephrine is a molecule known as 4-(2-amino-1-hydroxyethyl) benzene-1,2-diol. Its chemical formula is  $C_8H_{11}NO_3$  and belongs to the catecholamine group [8].

Calcium signals are used in many biological processes such as neurotransmitter release in cells and muscle contractions. Generally,  $Ca^{+2}$  ions play an important role in many biological processes inside and outside the cell. Calcium signals are used in neurotransmitter release and muscle contractions to enable communication between nerve cells [9]. When a calcium (Ca) atom is bound to the norepinephrine molecular structure, a norepinephrine-calcium complex is formed (Fig.1). This complex is a structure formed when the norepinephrine molecule combines with a calcium ion. The norepinephrine-calcium complex may play a potential role in nerve conduction or other cellular processes through the interaction of norepinephrine with calcium.



**Figure 1.** Skeletal formula of norepinephrine and Ca doped norepinephrine by ChemOffice drawing

In this study, Stuttgart/Dresden (SDD) was selected as the most optimal basis set for the norepinephrine molecule using the DFT method. The LanL2MB complex best represented the basis set for this method. The aim is to study the structural state of calcium in the complex by molecular bonding of the norepinephrine molecule with  $Ca^{+2}$ .

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Calculation Method

The GaussView 6.0.16 program was used to plot the molecules of norepinephrine and  $Ca^{+2}$  doped norepinephrine [10]. The Gaussian 09: AS64L-G09RevD.01 program was used for all calculations [11].



Calculations were made with the DFT and HF approach. In the norepinephrine molecule, SDD was chosen as the most suitable basis set using the DFT method. The HF approach was used for Ca<sup>+2</sup> doped norepinephrine. The complex represented the most optimal basis set LanL2MB. Quantum chemical descriptors such as hardness, softness, chemical potential, and electronegativity were made using the DFT method for the norepinephrine molecule and the HF approach for the Ca-doped norepinephrine complex. To examine the band structure of the norepinephrine and Ca-doped norepinephrine optimized data, density of state (DOS) cards were examined with the GaussSum 3.0 tool [12]. Molecular trajectory data were mixed with Gauss's HOMO-LUMO diagram curves.

## 2.2. Spectroscopy

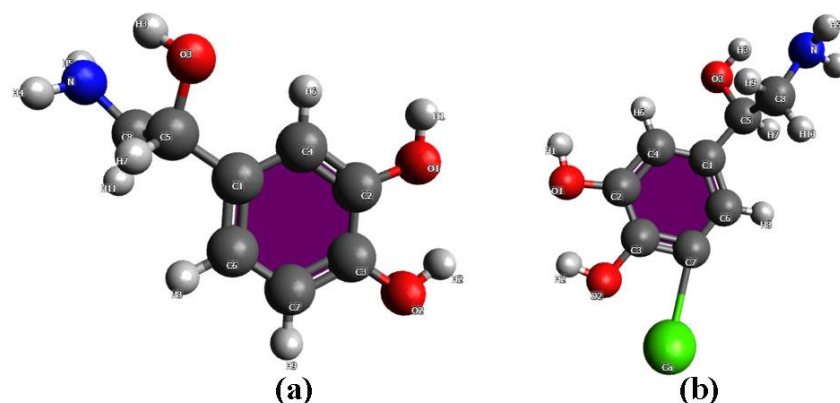
Fourier Transform Infrared (FT-IR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and UV-Visible Spectroscopy were used to obtain information about the structure analysis of norepinephrine and Ca-norepinephrine molecules. FT-IR spectroscopy examines the vibrational energy transitions of molecules. Because the IR spectrum is characteristic of the molecule, it gives important information about the structure. To obtain specific information about norepinephrine and the Ca-doped norepinephrine complex, the frequency, intensity and half-bandwidth changes were analyzed by FT-IR spectroscopy. In accordance with the data obtained, it is possible to have information about the structure analysis and conformations of biologically active molecules. NMR analysis is also needed as FT-IR is not sufficient for precise structure analysis. NMR spectroscopy studies the behavior of nuclei in a magnetic field, obtaining characteristic resonance signals depending on the magnetic character of the atomic nucleus. These signals provide information about the molecule's skeleton. In addition, UV-Visible Spectroscopy is based on the principle of measuring the light transmitted or reflected from the molecule using UV light (200-400 nm) and visible light (400-800 nm). It obtains the spectrum by measuring the light passing through or emitted by the molecule at a specific wavelength.

## 3. Result and Discussion

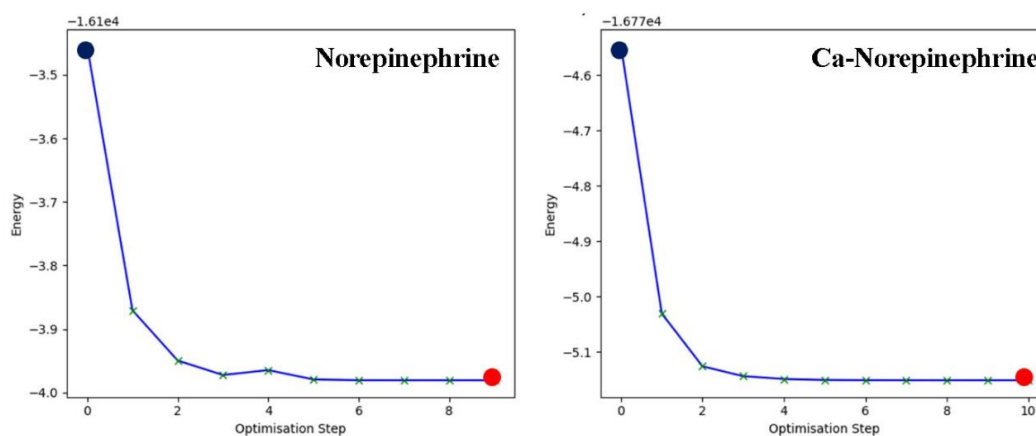
### 3.1. Calculation Method

The norepinephrine molecule for theoretical calculations was optimized using Gaussian 09: AS64L-G09RevD.01 program package [11]. Figure 2 shows the optimized structures of the two molecules. The 9H hydrogen at 7C of the optimized molecule in Figure 2a was removed and the structure of the molecule was optimized by attaching 23Ca atoms to the structure as shown in Figure 2b.

Energy change occurs at each step in the optimization process of molecules. The energy change of the molecules in the process of optimization is shown in Figure 3. In the figure, the beginning is indicated by a blue dot. Each step is marked with green symbols. The red dot represents the end point. As seen in Figure 3, the norepinephrine molecule started at about -3.4 eV and ended at -3.99 eV in 8 optimization steps. In the Ca-doped norepinephrine molecule, the optimization steps started at about -4.5 eV and ended at -5.11 eV in 9 optimization steps.



**Figure 2.** Optimize structure of (a) norepinephrine (b) Ca-norepinephrine



**Figure 3.** Energy change of molecules in the optimization process

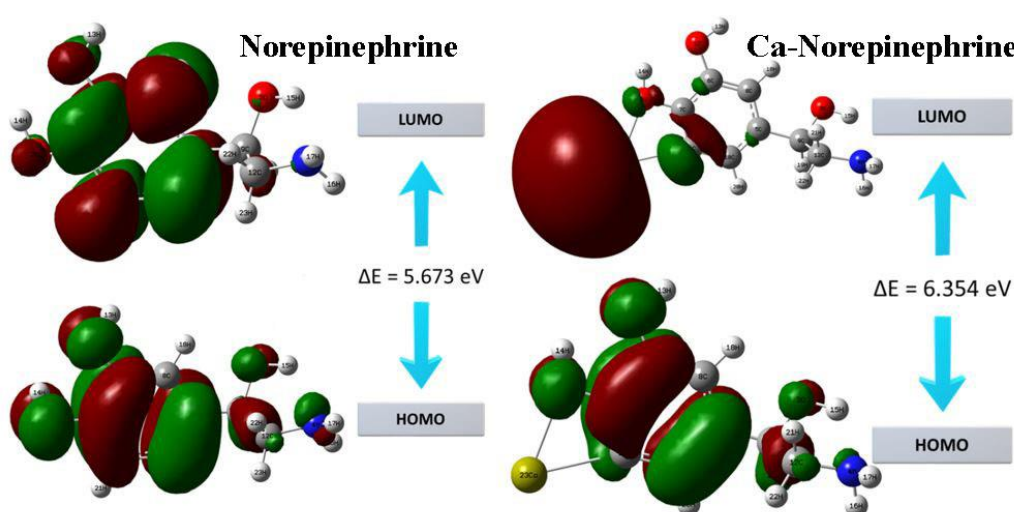
### 3.2. Frontier Molecular Orbital Analysis (FMO)

The  $E_{\text{HOMO}}$  and  $E_{\text{LUMO}}$  energy values of the optimized norepinephrine molecule and Ca-doped norepinephrine complex were calculated using the DFT/B3LYP (SDD) basis set and HF method, respectively, and the Gaussian 09:AS64L-G09RevD.01 program in the LanL2MB set. The parameters of energy difference ( $\Delta E$ ), ionization potential (I), electron affinity (A), electronegativity ( $\chi$ ), chemical hardness ( $\eta$ ), nucleophilicity ( $\epsilon$ ), electrophilicity ( $\omega$ ), dipole moment ( $\mu$ ) and chemical softness ( $\sigma$ ) were calculated from the electron density distribution [13]. The calculated electronic structure values of norepinephrine and Ca-norepinephrine molecules are shown in Table 1.

**Table 1.** Norepinephrine and Ca-doped norepinephrine electronic structure values

Compound	Norepinephrine	Ca-Norepinephrine
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-5.741	-5.082
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-0.068	1.272
$\Delta E$ (eV)	5.673	6.354
$\eta$ (eV)	2.836	3.177
$I$ (eV)	5.741	5.082
$A$ (eV)	0.068	-1.272
$\sigma$ (eV <sup>-1</sup> )	0.352	0.314
$\chi$ (eV)	2.904	1.905
$\mu$ (eV <sup>-1</sup> )	-2.904	-1.905
$\omega$	1.486	1.588
$\varepsilon$	0.672	0.629

The forbidden energy gap can change the energy levels of electrons when a substance is energized, affecting its electronic and electrical properties such as conduction or conductivity. When Ca was bound to the norepinephrine molecule, the difference between the  $\Delta E$  energy range increased by 0.681 eV (Fig. 4). Increasing the forbidden energy range of the molecule reduces the probability of electrons jumping to higher energy levels, as the energy levels of electrons in the molecule have more energy. Ca bonding to the norepinephrine molecule caused changes in the molecular structure, geometry or bond lengths of the molecule.

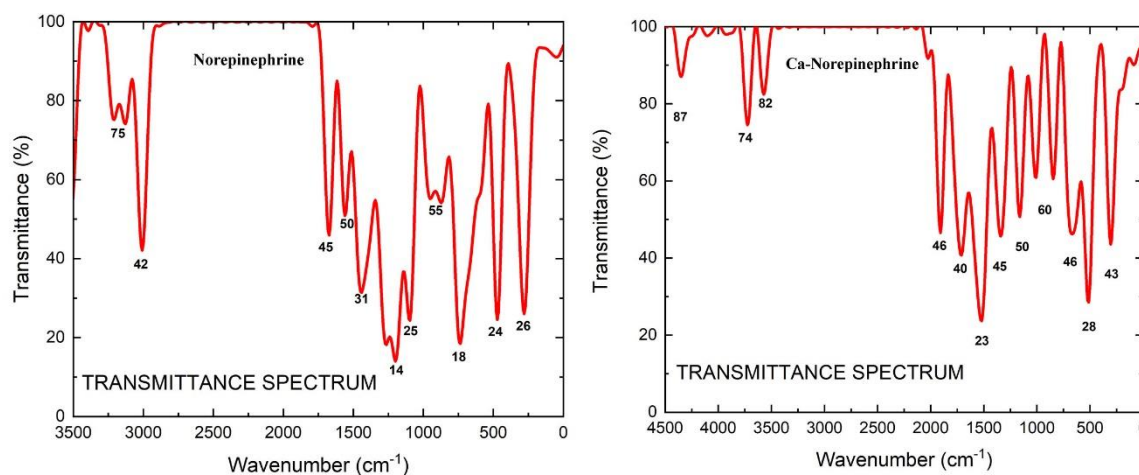


**Figure 4.** HOMO-LUMO structure with the energy level diagram of norepinephrine and Ca doped norepinephrine

### 3.3. Vibrational Spectroscopic Analysis Spectrum

The FT-IR spectrum for the investigated molecule between  $3500\text{ cm}^{-1}$ - $0\text{ cm}^{-1}$  wave number is shown in Figure 5. Spectral and vibrational frequency similarity indicates complex similarity. According to the principles of vibrational spectroscopy, the vibrational frequency of a bond increases as the bond strength increases and the mass of the bond atom decreases. When the absorption peaks for the norepinephrine molecule were analyzed, vibrations were observed between  $3008\text{ cm}^{-1}$ - $1672\text{ cm}^{-1}$ . The transmittance is between 42% and 45%.

When Ca is doped into the molecule, spectra in the range of  $4500\text{ cm}^{-1}$ - $0\text{ cm}^{-1}$  are obtained for FT-IR analysis (Figure 5). The energy range is between  $3563\text{ cm}^{-1}$ - $1908\text{ cm}^{-1}$  wave number. Transmittance is between 82% and 46%. The reason for the increase in the energy range in the Ca doped molecule is that calcium changes the vibration, electron affinity, translation and rotation of the structure due to the binding energy of calcium. An increase in peak intensity was observed as a result of interactions between Ca and the neurotransmitter molecule due to complex formation. Relatively shallowly and large wave number peak shifts, on the other hand, imply the production of norepinephrine and Ca doped complexes.

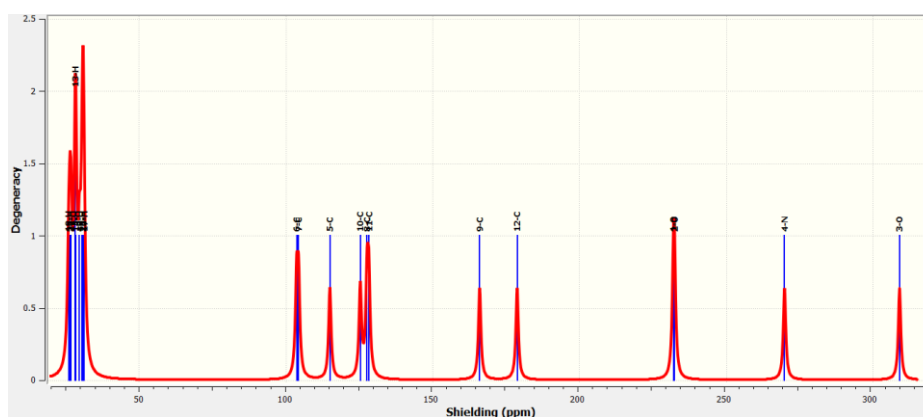


**Figure 5.** Vibrational Spectroscopic Analysis Spectrum of Molecules

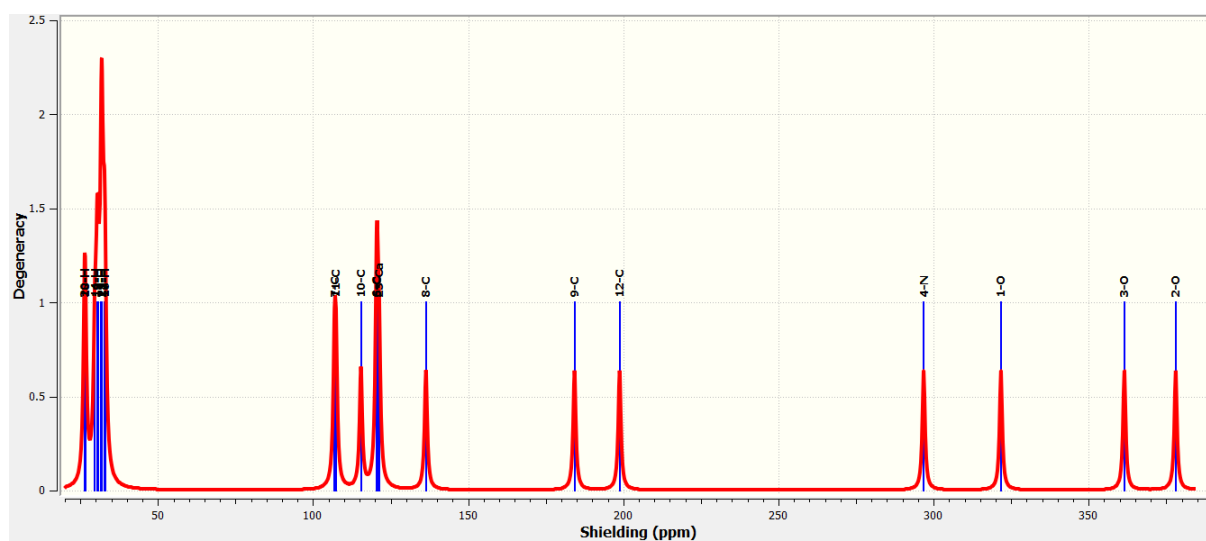
### 3.4. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Due to the fact that hydrogen-containing groups in a molecule can be detected along with the groups adjacent to this group, NMR calculations play an important role in obtaining information about the structure to be examined. In addition, NMR is a very useful method to explain the relationship between molecular structure and electronic properties [14]. By analyzing the behavior of nuclei in a magnetic field, characteristic resonance signals of the nucleus are obtained and it is possible to obtain information about the skeletal structure of the molecule. In this study, NMR chemical shift calculations for molecular structure determination of the pure and doped complexes were performed using Gauge-Including Atomic Orbitals (GIAO) using the DFT method SDD basis set and HF approach LanL2MB basis set, respectively. NMR spectra of both molecules are shown in Fig. 6. The calculated

chemical shift values of the analysed molecules are shown in Table 2. The values given in the table show the results for the positions at which the atoms that make up the molecule shield. When the table and graph are viewed, the sudden peaking in the graph shows where the characteristic feature of the structure located. Norepinephrine shows an sudden peaking of atoms H18, H21, H20, H14, H15, H19, H13, H23, H22, H17, H16. Ca doped norepinephrine shows H20, H18, H14, H13, H19, H15, H21, H22, H17, H16 atoms. Both norepinephrine and Ca-doped norepinephrine have common atoms. But H23 is not present in Ca-doped norepinephrine. The reason is that H23 is replaced by a Ca atom.



(a)



(b)

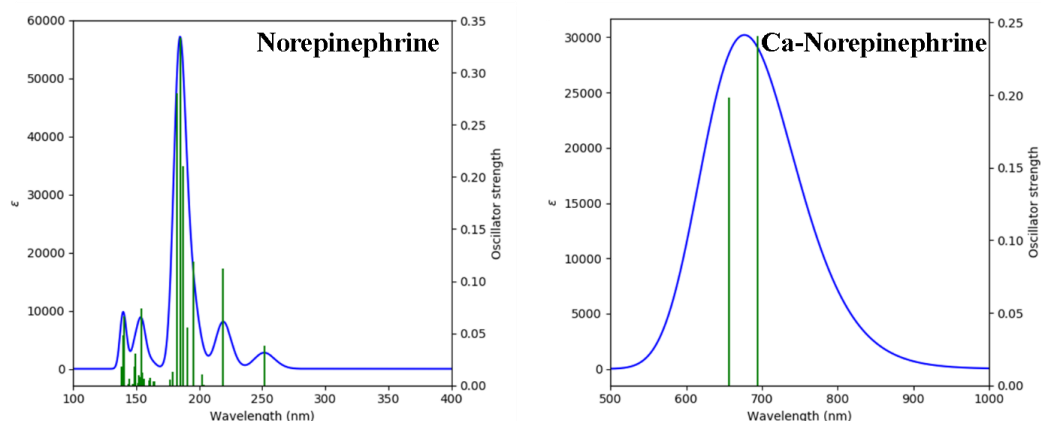
**Figure 6.** NMR spectrum of (a) Norepinefrin (b) Ca-norepinephrine

**Table 2.** Chemical shifts of norepinephrine and Ca-norepinephrine

Norepinephrine		Ca-Norepinephrine	
Method	Shielding (ppm)	Method	Shielding (ppm)
18-H	25.0966	20-H	26.3567
21-H	25.3305	18-H	26.558
20-H	25.9606	14-H	29.6746
14-H	26.8605	13-H	30.3761
15-H	28.1527	19-H	30.7421
19-H	28.5211	15-H	31.7158
13-H	28.9583	21-H	31.8593
23-H	29.903	22-H	32.0086
22-H	30.5651	17-H	32.6892
17-H	31.9338	16-H	32.9837
16-H	32.547	7-C	106.9171
7-C	44.743	11-C	107.4007
6-C	45.6936	10-C	115.4294
5-C	56.1802	6-C	120.4617
10-C	69.0409	5-C	120.6685
11-C	72.5559	23-Ca	121.2953
8-C	78.2376	8-C	136.3823
9-C	113.8041	9-C	184.2692
12-C	136.8239	12-C	198.8041
2-O	217.5328	4-N	296.8148
1-O	222.3375	1-O	321.7163
4-N	234.662	3-O	361.499
3-O	268.2187	2-O	378.042

### 3.5. UV–Visible analysis

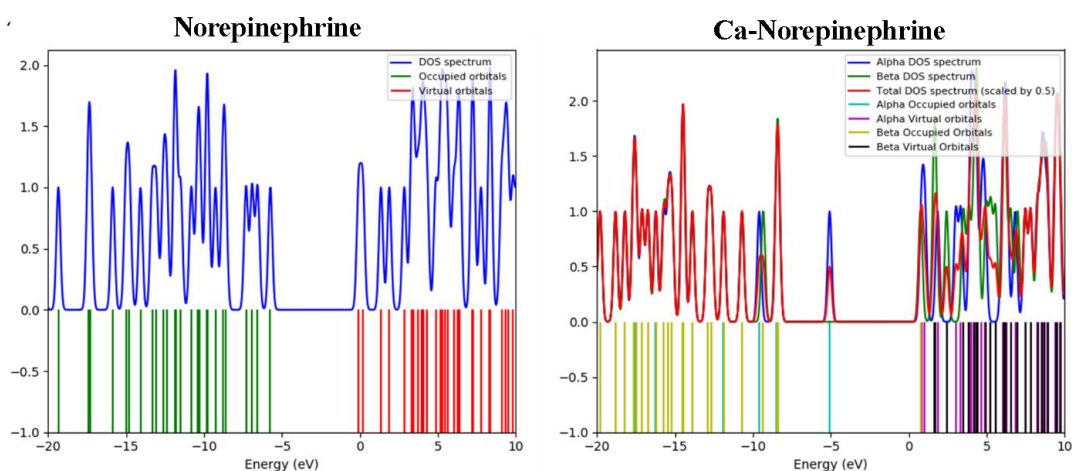
The wavelengths and energy of the light absorbed by the molecule are displayed in the UV absorption spectrum. Electronic absorption spectra in the UV-visible range have been obtained to characterize the compounds. Spectroscopy of UV-visible absorption searches for absorption between 200 nm-800 nm. Absorptions in this range are typically observed for compounds with double bonds or triple bonds (conjugation). At wavelengths less than 200 nm, conjugated aliphatic molecules are absorbed. The air substantially absorbs UV light below this wavelength, which is extremely hazardous for living things [15, 16]. The compounds' UV-visible absorption spectra have been shown in Figure 7. The wavelength of the UV absorption spectrum for norepinephrine is between 100 nm and 400 nm. It peaked at 185 nm, is at a wavelength lower than 200 nm and is dangerous. The wavelength for norepinephrine is between 500 nm and 1000 nm. It is seen to peak at 676 nm. The absorption in the 200 to 800 nm range is between and is molecule containing double bonds or triple bonds (i.e. conjugation).



**Figure 7.** UV-Visible absorption of norepinephrine and Ca-norepinephrine

### 3.6. Density of States (DOS)

The GaussSum program was used to calculate the Density of States (DOS), which displays the appropriate DOS in Figure 8 and provides the molecular orbital contributions of the various basic components for the compound's whole system [17]. The blue and green lines in the DOS spectrum indicate the HOMO and LUMO levels. The boundary trajectories spatial redistribution is a three-dimensional depiction of the local density of states that graphically displays the molecule's electron density [18]. The DOS spectrum can be used to confirm the variation of the HOMO-LUMO range [19]. The number of places that are accessible at a specific energy position is calculated using this spectrum. On the energy axis of the graph, the initial lines from -20 eV to 10 eV are known as occupied, filled and donor orbitals, and from -5 eV to 0 eV as virtual, unfilled and acceptor orbitals. The high density of DOS at a given energy level suggests that a large number of places are open for occupancy. The absence of any states that the system could occupy is shown by the zero density of DOS.



**Figure 8.** The density of states (DOS) with the contribution of norepinephrine and Ca-norepinephrine

#### 4. Conclusion and Discussion

$\Delta E$  (HOMO-LUMO) value increased when Ca-norepinephrine complex formed. This means that the compound generated is highly chemically stable. It suggests that electrons have a reduced ability for transferring to higher energy levels. Because of it will make the interaction of the reactants difficult, the molecule is a hard molecule in terms of chemical reaction. In the binding of the Ca atom to the norepinephrine molecule, NMR did not exhibit a distinguishing feature in the elucidation of the Ca atom. As a result of NMR, Ca behaves like a C atom. The fact that H atoms have only 1 proton and 1 electron spin has no effect as a distinguishing feature. C and O atoms close to the Ca atom change more effectively than others. Frequencies shift towards higher frequencies.

#### Conflict of Interest

The authors report no conflict of interest relevant to this article.

#### Research and Publication Ethics Statement

The authors declare that this study complies with research and publication ethics

#### References

- [1] Silverberg, A. B., Shah, S. D., Haymond, M. W., & Cryer, P. E. (1978). norepinephrine: hormone and neurotransmitter in man. *American Journal of Physiology-Endocrinology and Metabolism*, 234(3), E252.
- [2] Schwarz, L. A., & Luo, L. (2015). Organization of the locus coeruleus-norepinephrine system. *Current Biology*, 25(21), R1051-R1056.
- [3] Moret, C., & Briley, M. (2011). The importance of norepinephrine in depression. *Neuropsychiatric disease and treatment*, 7(sup1), 9-13.
- [4] Ressler, K. J., & Nemeroff, C. B. (1999). Role of norepinephrine in the pathophysiology and treatment of mood disorders. *Biological psychiatry*, 46(9), 1219-1233.
- [5] Goddard, A. W., Ball, S. G., Martinez, J., Robinson, M. J., Yang, C. R., Russell, J. M., & Shekhar, A. (2010). Current perspectives of the roles of the central norepinephrine system in anxiety and depression. *Depression and anxiety*, 27(4), 339-350.
- [6] Nutt, D. J., Baldwin, D. S., & Clayton, A. H. (2006). The role of dopamine and norepinephrine in depression and antidepressant treatment. *Journal of Clinical Psychiatry*, 67(Suppl 6), 3-8.
- [7] Shellenberger, M. K., & Gordon, J. H. (1971). A rapid, simplified procedure for simultaneous assay of norepinephrine, dopamine, and 5-hydroxytryptamine from discrete brain areas. *Analytical Biochemistry*, 39(2), 356-372.
- [8] Turner, M. (1971). Ball and stick models for organic chemistry. *Journal of Chemical Education*, 48(6), 407.
- [9] Paukert, M., Agarwal, A., Cha, J., Doze, V. A., Kang, J. U., & Bergles, D. E. (2014). norepinephrine controls astroglial responsiveness to local circuit activity. *Neuron*, 82(6), 1263-1270.



- [10] Dennington, R., Keith, T. A., & Millam, J. M. (2016). GaussView, version 6.0. 16. Semichem Inc Shawnee Mission KS.
- [11] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... & Cioslowski, J. (2009). Uranyl Extraction by N, N-Dialkylamide Ligands Studied by Static and Dynamic DFT Simulations. In Gaussian 09. Gaussian Inc Wallingford.
- [12] O'boyle, N. M., Tenderholt, A. L., & Langner, K. M. (2008). Cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms. *Journal of computational chemistry*, 29(5), 839-845.
- [13] Kebiroğlu, H. (2023). Investigation of Electronic and Spectroscopic Properties of Ca-Phosphosilicate molecule by Quantum Programming. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 6(1), 77-82.
- [14] Yılmaz, M., & Kebiroglu, H. (2022). Investigation of K-Serotonin Structure Using Nuclear Magnetic Resonance by Quantum Chemical Methods. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 5(2), 49-55.
- [15] Jacquemin, D., Wathelet, V., Perpète, E. A., & Adamo, C. (2009). Extensive TD-DFT benchmark: singlet-excited states of organic molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(9), 2420-2435.
- [16] Head-Gordon, M., Rico, R. J., Oumi, M., & Lee, T. J. (1994). A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions. *Chemical Physics Letters*, 219(1-2), 21-29.
- [17] Pandey, U., Srivastava, M., Singh, R. P., & Yadav, R. A. (2014). DFT study of conformational and vibrational characteristics of 2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazole molecule. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 129, 61-73.
- [18] Xie, B., Wang, Q., Long, X., Hu, S., & Gao, T. (2020). Density Function Theory Study on the Reaction Mechanism of Cerium with Oxygen for Ce-bearing Aerosol Particle Formation. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 35, 501-505.
- [19] Magyar, R. J., Tretiak, S., Gao, Y., Wang, H. L., & Shreve, A. P. (2005). A joint theoretical and experimental study of phenylene-acetylene molecular wires. *Chemical physics letters*, 401(1-3), 149-156.

Araştırma Makalesi

## Yapay Sinir Ağları ve Uyarlanabilir Sinirsel Bulanık Çıkarım Sistemi ile Hava Tahmini

Turgut DOĞAN 

Gönderim: 01.11.2023

Kabul: 11.05.2024

Trakya Üniversitesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Edirne, Türkiye;  
turgutdogan@trakya.edu.tr

**Özet:** Teknolojideki gelişmeler Yapay zekânın birçok araştırma alanında kullanımını arttırmaktadır. Yapay zekâ ve makine öğrenmesi tabanlı araçların tahmin işlevindeki başarısı, araştırmacıları, bu araçları daha yaygın bir biçimde kullanma konusunda cezbetmektedir. Hava tahmini de bahsi geçen araştırma alanlarından biridir. Bu çalışmada belirli bir zaman dilimindeki İzmir'e ait günlük hava verilerinden yola çıkılarak hava tahmini gerçekleştirilmiştir. Tahmin için hem Yapay Sinir Ağları (YSA) hem de Uyarlanabilir Sinirsel Bulanık Çıkarım Sistemi (ANFIS) modelleri kullanılmıştır. Çalışmada maksimum sıcaklık minimum sıcaklık, çiy noktası, yağış miktarı, deniz seviyesindeki basınç, görüş mesafesi, rüzgar hızı, maksimum rüzgar hızı, standart basınç değerlerini içeren toplam 9 girdiye karşılık tek çıktı olan ortalama sıcaklık değeri tahmin edilmiştir. İki modelin test performansı hata karelerinin ortalaması (HKO) ve hata karelerinin ortalamasının karekökü (HKOK) cinsinden elde edilmiş ve birbiriyle karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar hava tahmini işlevinde ANFIS'in YSA'ya göre daha üstün performansa sahip olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** ANFIS; yapay sinir ağları; bulanık mantık; hava tahmini

## Weather Forecast with Artificial Neural Networks and Adaptive Neural Fuzzy Inference System

**Abstract:** Technological developments increase the use of artificial intelligence in many research areas. The success of artificial intelligence and machine learning-based tools in predictive function is attracting researchers to preferring these tools more widely. The weather forecasting is also one of the important above-mentioned research areas. In this study, a weather forecast was done based on the daily weather data of Izmir in a certain time. Artificial Neural Networks (ANN) and Adaptive Neural Fuzzy Inference System (ANFIS) models were used for prediction. In the study, the average temperature value, which is the only output, was estimated against a total of 9 inputs including maximum temperature, minimum temperature, dew point, amount of precipitation, sea-level pressure, visibility distance, wind speed, maximum wind speed and standard pressure values. The test performance of the two models was obtained in terms of the mean squared errors (HKO) and the square root of the mean squared errors (HKOK) and compared with each other. The obtained results showed that ANFIS has superior performance in weather forecasting function than ANN.

**Keywords:** ANFIS; Artificial neural networks; fuzzy logic; weather forecast

## 1. Giriş

Hava tahmini, atmosfer gözlemlerini, bilgisayar modellerinin farklı kombinasyonlarını ve tahmin üretebilme yeteneğini kullanarak sıcaklığın saptanması biçiminde tanımlanabilir [1]. Hava tahminleri meteoroloji kuruluşları vasıtasıyla toplanan veriler üzerinden ve başka ülkelerin hava tahmini yapan kuruluşlarından elde edilen veriler ışığında gerçekleştirilir. Hava tahminlerinde fizik kuralları ile yıllar boyu elde edilen tecrübelerden de faydalanılır. Bu tahminler yapılırken bir önceki yılın aynı dönemine veya gününe ait en yüksek ve en düşük sıcaklıklar, rüzgar, basınç gibi birçok faktörden yararlanır.

Bilgisayar teknolojilerindeki gelişmeler sayesinde tahmin işlevi için modeller oluşturulabilmekte ve bu modeller bir takım girdiler ve çıktılar öğretilerek eğitilebilmekte ve yeni verilerle tahmin kabiliyetleri test edilebilmektedir. Yapay sinir ağları (YSA) da bu modellerden biridir [2]. Yapay sinir ağları, insan biyolojisine ait sinir sisteminin çalışma biçimini daha basitleştirilmiş bir biçimde simule etmek için tasarlanmış ağ modelleridir [3]. Yapay sinir ağlarının en önemli özelliği belleğe alma ve girdi verileri arasındaki ilişkileri ortaya çıkarma kapasitelerine sahip olmasıdır [4]. Öğrenme ve tahmin işlevi için, eğitim aşamasında verilen örnekler ile kurulan YSA eğitilir ve test aşamasında ise girdi olarak verilen farklı verilerle tahmin yeteneği test edilir [5-7].

Tahmin yeteneği olan bir diğer model ise Adaptif Sinirsel Bulanık Çıkarım Sistemi (Adaptive Neuro Fuzzy Inference System-ANFIS)'dir. ANFIS, yapay Sinir Ağları ve Bulanık Mantık metodlarının beraber kullanılabilirdiği bir yapıya sahiptir [8]. Bu modelde eğitim ve test verileri ayrı ayrı yüklenmekte ve kullanıcının girdiği üyelik fonksiyonu tipi ve sayısı gibi farklı parametrelere ve seçeneklere göre çeşitli sayıda bulanık kurala sahip modeller oluşturulabilmektedir. Oluşturulan model eğitim seti ile eğitilebilmekte ve test seti ile tahmin kabiliyeti test edilebilmektedir [9-11].

Yapay sinir ağları ve bu ağların bulanık mantık tekniklerinin kombinasyonundan oluşan ANFIS tabanlı modellerin tahmin konusundaki kabiliyetleri; bilimsel araştırmacıları, söz konusu araçları zorlu ve çeşitli tahmin işlevlerinde yaygın olarak kullanma konusunda teşvik etmektedir. Makine öğrenmesi ve Yapay Zekâ gibi popüler araştırma disiplinlerindeki bilimsel araştırmalarda da yaygın bir biçimde tercih diliyor olması, ANFIS ve YSA tabanlı modellerin sadece tahmin işlevi için değil aynı zamanda diğer çözüm aranan birçok bilimsel problem için de kilit rol üstlendiklerini göstermektedir. Bu bağlamda gerçekleştirilen tahmin çalışmalarından biri de Ok ve diğerlerinin ANFIS ile İMKB 100 endeksi tahmini gerçekleştirdiği çalışmadır. Araştırmacılar, bahsi geçen çalışmada mümkün olduğu kadar az girdi ve model karmaşıklığı ile mümkün olan en iyi tahmin sonuçlarının elde etmeye çalışmış ve İMKB 100 endeksinin kısa dönemlik süreler için tahmin edilebilir olduğunu ifade etmişlerdir [12].

Tahmin işlevindeki başarısı bulanık sinirsel teknikleri bünyesinde barındıran ANFIS modelini tez çalışmalarına da dahil etmiş ve bu kapsamda rüzgar hızının ANFIS ve çeşitli girdilerle tahmin edilmesine odaklı yüksek lisans tezi Öğüt tarafından gerçekleştirilmiştir [13]. Çalışmada rüzgâr-hızı, yön ve sıcaklık gibi girdiler ile iki farklı model eğitilerek 48 saatlik zaman dilimi için rüzgar hızları tahmin edilmiş ve tahmin hataları ortalama mutlak hata yüzde hatası (MAPE) ve kuadratik hata (HKOK) hata kriterlerine göre değerlendirilmiştir.

Tıbbi veriler kullanılarak gerçekleştirilen bir başka çalışmada ANFIS ile kanser hastalığı için risk analizi gerçekleştirilmiştir [14]. Çalışmada üç tip kanser hastalığı için (kolon, akciğer, meme kanseri) ANFIS'in de içerisinde olduğu toplam üç farklı bulanık sinir ağları tabanlı model ile kanser riskinin analizinin gerçekleştirilebilir olduğu vurgulanmıştır.

Hava tahmini ile hidrolojinin önemli parametrelerinden biri olan buharlaşma tahmini, bir başka akademik çalışmada Gümüş ve arkadaşları tarafından YSA, ANFIS ve Gen Ekspresyon Programlama (GEP) yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir [15]. Çalışmada basınç, sıcaklık ve rüzgar hızı gibi 6 farklı girdi verilerek eğitilen modeller içerisinde ANFIS'in diğer yöntemlere nazaran daha iyi tahmin sonuçlarına sahip olduğu belirtilmiştir. İklim değişiklikleri ve küresel ısınmaya sebep olduğu belirtilen en önemli unsurlardan biri olan karbondioksit salınımının ANFIS ile tahmin edildiği bir başka çalışmada, Sel ve Tekgün 2021, 2022 ve 2023 yılları için Türkiye karbon salınımının yüksek oranda başarıyla ( $R^2=0,99$ ) tahmin edildiğini belirtmişlerdir [16].

ANFIS'in yapı analizi amacıyla kullanıldığı bir başka çalışmada Saltan ve Alaefary yol üst yapıların dayanaklıklarını başka bir deyişle kalan ömürlerini tahmin etmeye çalışmışlardır [17]. Tabaka kalınlığı ve sayısı gibi 4 farklı girdi ile eğitilen modelden test aşamasında elde edilen sonuçlar; gerçekleşen ile tahmin edilen kalan ömürler arasında yüksek bir ilişki (0,909) olduğunu göstermiştir. Yine inşaat mühendisliği ile yakından ilgili girdilerin kullanıldığı bir başka çalışmada pirinç kabuğu ikame edilmiş çimento hamurları için priz sürelerini belirlemek için ANFIS kullanılmıştır [18]. Çalışmada üçgen ve gauss üyelik fonksiyonlarının tercih edildiği modellerle gerçeğine yakın tahminlerde bulunabildiği vurgulanmıştır.

Hava tahmininde önemli bir yeri olan çiğ noktası sıcaklığı, YSA'ların kullanıldığı yakın zamanda gerçekleştirilmiş bilimsel bir araştırma çalışmasında Can ve Şahin tarafından tahmin edilmeye çalışılmıştır [19]. Özellikle tarım uygulamaları için son derece önemli olan söz konusu parametrenin uygun girdilerle eğitilen ve kurulan YSA modelleri ile başarılı bir biçimde kabul edilebilir hata değerleriyle tahmin edilebilir olduğu ifade edilmiştir. Güncel bir diğer çalışmada ise, İnan, ANFIS, YSA ve Gauss Süreç Regresyonunu (GSR) gemilerin sefer esnasındaki performanslarını modellemek için kullanmış olup, YSA metodunun yakıt harcaması ve seyir süreleri konusunda daha yüksek başarıya sahip sonuçlar ürettiğini göstermiştir [20].

Bu çalışmada İzmir'e ait 4 yıllık hava tahmini verileri kullanılarak hem Yapay sinir ağları hem de ANFIS ile ortalama sıcaklık değerlerini tahmin edebilme yetisine sahip 2 ayrı model geliştirilmiş ve her iki modelin tahmin yeteneği çeşitli hata kriterlerine göre karşılaştırılmıştır. Bu amaçla, bu bölümde literatürde yer alan konu ile alakalı çalışmalar özetlenmiş olup ikinci bölümde ise kullanılan yöntem ve tahmin işlevi için kurulan modeller ayrıntılarıyla ifade edilmiştir. Kurulan modellerden elde edilen bulgular, karşılaştırmalı olarak üçüncü bölümde sunulmuş olup, son olarak dördüncü bölümde ise elde edilen bulguların genel bir bakış açısıyla yorumlanması gerçekleştirilmiştir.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Veri Seti

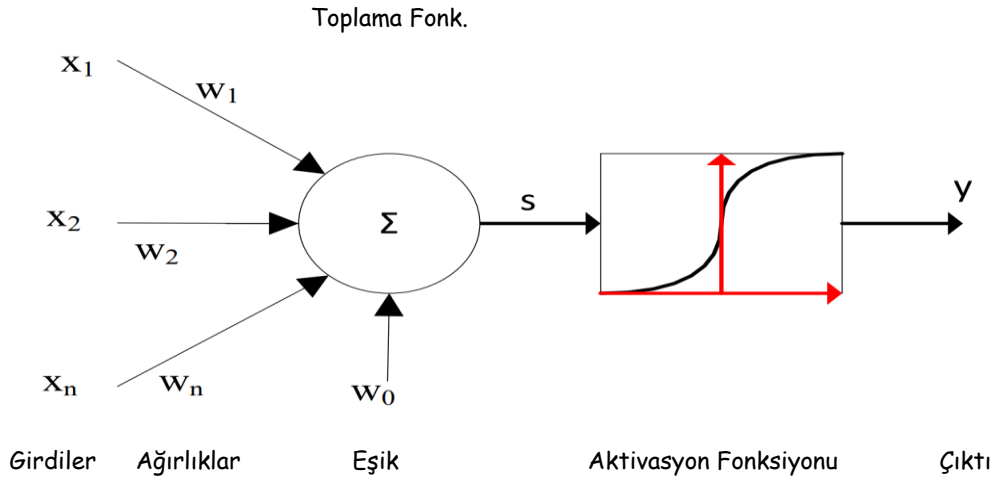
Çalışmada kullanılan veriler İzmir'e ait 1 Ocak 1997 ile 31 Aralık 2000 tarih aralığındaki günlük bazdaki 4 yıllık bir zaman dilimini kapsayan hava durumu verileridir [21]. Veri setinde her biri 10 öznitelikten oluşan 1461 adet örnek mevcuttur. Her bir örnek için öznitelikler sırasıyla, maksimum sıcaklık, minimum sıcaklık, çiğ noktası, yağış miktarı, deniz seviyesindeki basınç, görüş mesafesi, rüzgar hızı, maksimum rüzgar hızı, standart basınç değerleri ve bu girdilere göre değişen değerler alan ortalama sıcaklık değeridir. Bahsi geçen özniteliklerin alt ve üst değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Kullanılan veri setinin özellikleri

Öznitelikler	Alt Değeri	Üst Değeri
Maksimum Sıcaklık (°C)	25.88	40.55
Minimum Sıcaklık (°C)	- 9	2.61
Çiğ Noktası (°F)	13.6	64.4
Yağış Miktarı (kg/m <sup>2</sup> )	0	7.6
Deniz Seviyesi Basıncı (InHg)	29.26	30.48
Görüş Mesafesi (km)	2.3	10.1
Rüzgar Hızı (m/sn)	0.92	29.1
Maksimum Rüzgar Hızı (m/sn)	4.72	68.8
Standart Basınç (InHg)	16.11	55.24
Ortalama Sıcaklık (°C)	- 1.44	32.16

## 2.2. Yapay Sinir Ağları

Yapay ağları, yapay sinir hücrelerinin farklı katmanlar içinde birbirleriyle paralel bağlantılar kuracak bir şekilde bir araya gelmeleriyle oluşurlar. Şekil 1’de tek katmanlı bir sinir hücresi örneği gösterilmektedir [22].

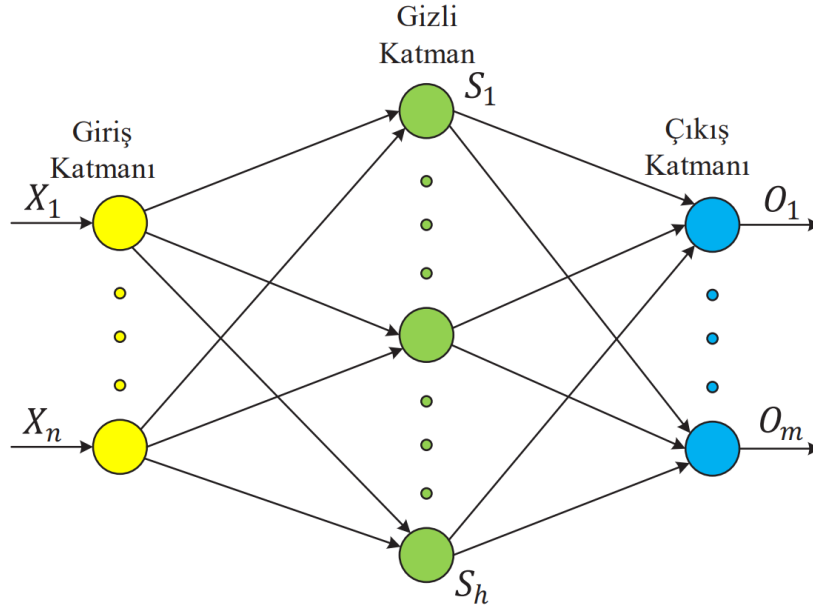
**Şekil 1.** Yapay Sinir Ağı Modeli

Burada  $x_i$  değerleri girdileri göstermektedir. Sistem girdileri toplanmakta aktivasyon fonksiyonu ile belirli aralıklara sahip çıkış değerlerine çevrilmektedir.  $w_{ij}$  değerleri ise sistem öğrenmesini tamlandığında güncellenebilen ağırlık değerleridir. Söz konusu ağırlıklar, girdi seti veya kendinden önceki herhangi bir katmandaki bir diğer işlem terimi üzerindeki etkisini ifade eden değerlerdir. Girdilerin her biri, söz konusu girdiyi işlem terimine bağlayan çeşitli ağırlık değeriyle çarpılarak, toplam fonksiyonu vasıtasıyla birleştirilir [23].

Yapay sinir ağlarında çok çeşitli ağ modelleri ve yapıları mevcuttur. Perceptron, Çok Katmanlı Algılayıcı (ÇKA), SOM, ART gibi YSA modelleri farklı amaçlara hizmet edebilecek biçimde geliştiri-

rilmiş olup, literatürde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu modeller içinde en popüler olanlardan biri de, bu çalışmada da kullanılan çok katmanlı ileri beslemeli yapay sinir ağlarıdır (Çok Katmanlı Algılayıcı - ÇKA).

ÇKA sinir ağlarında hücreler katmanlar biçiminde organize edilmiştir. İlk katman girdi katmanı olarak ifade edilir. Bu katmanda çözülmesi istenen probleme ait veriler YSA'ya aktarılır. Girdi ile çıktı katmanlarının arasındaki katmana gizli katman adı verilmektedir. Bir ÇKA ağında birden çok gizli katman yer alabilir. Şekil 2'de genel bir ÇKA ağı yapı bakımından gösterilmektedir [24].



Şekil 2. Çok katmanlı ileri beslemeli algılayıcı

Yapay bir sinir ağı “ileri beslemeli” ve “geri beslemeli” olmak üzere hücrelerinin bağlanma biçimlerine göre iki mimari yapı altında sınıflandırılmaktadır [25].

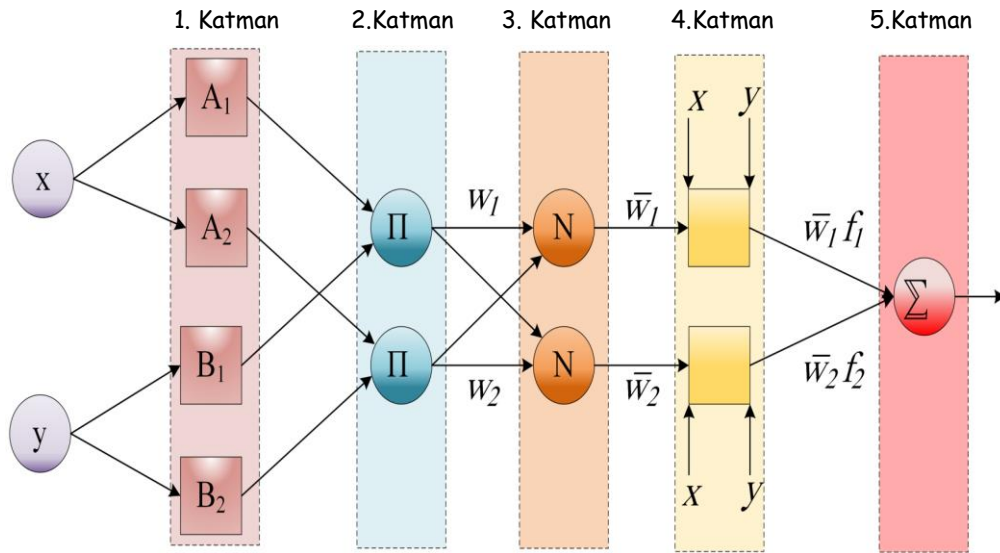
**İleri beslemeli ağlar:** Bu ağ yapısında sinir ağına sunulan veriler, sadece girdi birimlerden çıktı birimlere doğru yani ileri doğru akar. Bu yapıda nöronlar katmanlar halindedir. Bir katmandaki sinir hücrelerinin çıktıları bir sonraki katmana ağırlıklar vasıtasıyla girdi olarak verilmektedir. Aynı katmandaki sinir hücreleri arasında veya bir önceki katmana yönelme imkânı, yani geri besleme devinimi mevcut değildir. Uygulamalarda genelde bu tip ağlar tercih edilmektedir.

**Geri beslemeli ağlar:** Veri akışının geriye doğru gerçekleştiği yapıdır. En az bir adet geri besleme devinimine sahiptir. Geri besleme, aynı katmanda yer alan sinir hücreleri arasında veya farklı katmanlar üzerindeki sinir hücreleri arasında da bulunabilmektedir.

### 2.3. Uyarlanabilir Sinirsel Bulanık Çıkarım Sistemi (ANFIS)

ANFIS, Jang adlı bir araştırmacı tarafından (1993) Takagi-Sugeno bulanık modeli [26] temel alınarak geliştirilmiştir. ANFIS yapı itibariyle, girdi/çıkı veri setlerini eğitim ve test kümeleri halinde ayrı ayrı yükleyebileceğiniz ve üyelik fonksiyonlarının sayısını ve çeşidini model üzerinde seçebileceğiniz bir yapıya sahiptir. Bu seçimler model üzerindeki kural sayısının belirlenmesini

sağlamaktadır. Eğitim ve test aşamasında gösterilen hata değerleri sistem çıktısı ile gerçek çıktı arasındaki farkın kareleri toplamının karekökünü ifade etmektedir. Diğer bir deyişle aldığımız hata değerleri HKOK değerleridir. Bu hata değeri ile kurulan modelin performansı değerlendirilebilmektedir. Ayrıca test aşamasında model üzerindeki grafiksel kısım ile sistem çıktıları ve gerçek çıktı değerleri grafiksel olarak da gösterilebilmektedir.



Şekil 3. Adaptif Sinirsel Bulanık Çıkarım Sistemi

ANFIS, 5 farklı katmanı içermektedir. 5 katmanı içeren bu yapı şekil 3’de gösterilmektedir [27]. Bu yapıdaki katmanları aşağıdaki gibi özetleyebiliriz [12] :

**1. Katman:** Girdi katmanıdır. Bu katmanda her düğümden elde edilen girdi değerleri diğer katmanlara aktarılır.

**2. Katman:** Bulanıklaştırma katmanıdır. Üyelik fonksiyonları bu katman içerisinde yer alır. Bu katmanda her bir düğümün çıktısı, girdi değerleri ile tercih edilen üyelik fonksiyonunu temel alan üyelik derecelerinden oluşmaktadır.

**3. Katman:** Kural katmanı olarak ifade edilir. Bir önceki katmanda her bir girdi için seçilen üyelik fonksiyonu sayısına bağlı olacak sayıda kural oluşturulur. Yani bu katmanda yer alan her bir düğüm, Sugeno bulanık mantık çıkarım sistemini temel alarak oluşturulan kuralları ve kural sayısını temsil etmektedir.

**4. Katman:** Normalizasyon katmanı olarak görev yapar. Bu katmanda yer alan her düğüm, kural katmanından gelen bütün düğümleri girdi değeri olarak görmekte olup, ağda mevcut olan her bir kuralın normalleştirilmiş ağırlık derecesini hesaplama işlevine sahiptir.

**5. Katman:** Birleştirme (Toplama) katmanıdır. Her bir düğümün çıktı değerleri toplanarak ANFIS modelinin gerçek değerine ulaşılır.

ANFIS modelinde öğrenme algoritması, karma bir yapıya sahiptir. Hatanın geri yayılımına dayalıdır. Öğrenme işlevi iki adımda gerçekleştirilir. İlk adımda giriş örnekleri elde edilir ve başlangıç parametreleri sabit değerler olarak alınıp en küçük hata kareleri ortalaması yöntemiyle en iyi ikincil parametreler bulunur. İkinci adımda ise girdi örnekleri yeniden elde edilip başlangıç parametreleri gradient descent yöntemiyle değiştirilir. Bu döngü daha sonra yinelenir [28].

## 2.4. Ön İşleme (Normalizasyon)

Kullanılacak veri setindeki her bir özneliğin değer değişim aralığı diğerlerinden farklı olduğundan, hatayı minimize etmek amacıyla veri kümesindeki tüm değerler deneyler gerçekleştirilmeden önce normalize edilmiştir. Normalizasyon için Min-Max yöntemi kullanılmış olup bu yöntemde minimum değer her bir öznelik değer kümesi içindeki en düşüğünü, maksimum ise en yüksekini ifade etmekte olup, işlem sonucunda söz konusu değerler 0 ile 1 aralığına indirgenmektedir [29]. Verilerin %70'i (1022 örnek) eğitim, %30'u (439 örnek) ise test için kullanılmıştır.

## 3. Bulgular ve Tartışma

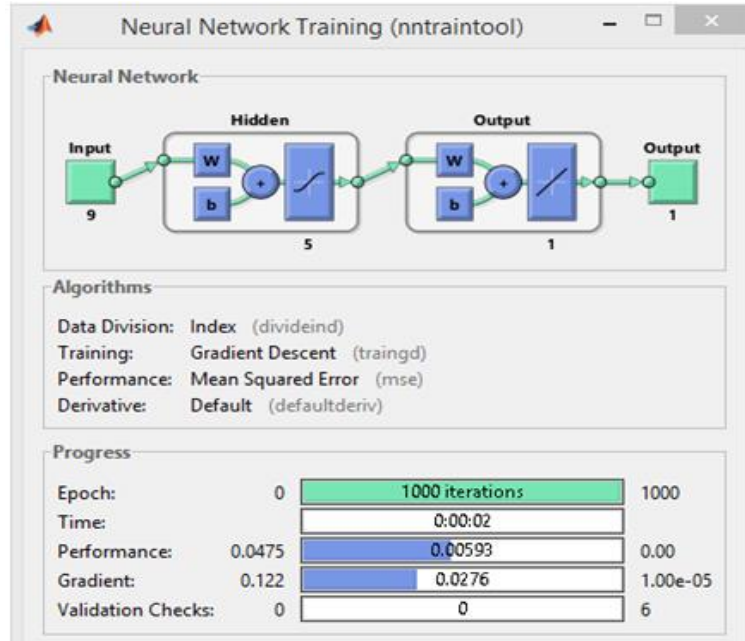
Oluşturulan modelde gizli katmanda kullanılan nöron sayıları her seferinde değiştirilerek test işlemi gerçekleştirilmiş ve en az hata kareleri ortalamasını (HKO) veren model belirlenmiştir. Bu saptama esnasında nöron sayıları farklı her bir model için gerçekleştirilen deneylerden elde edilen eğitim ve test hataları değerleri Tablo 2'de gösterilmektedir.

**Tablo 2.** Çeşitli nöron sayısına sahip YSA'lar ile elde edilen sonuçlar

Deney No	Nöron Sayısı	Devir Sayısı	Eğitim Hatası (HKO)	Test Hatası (HKO)
1	3	1000	0.0130	0.0096
2	5	1000	0.0059	0.0054
3	8	1000	0.0954	0.0083
4	10	1000	0.0126	0.0098
5	15	1000	0.0123	0.0123
6	18	1000	0.0201	0.0178
7	20	1000	0.0147	0.0142

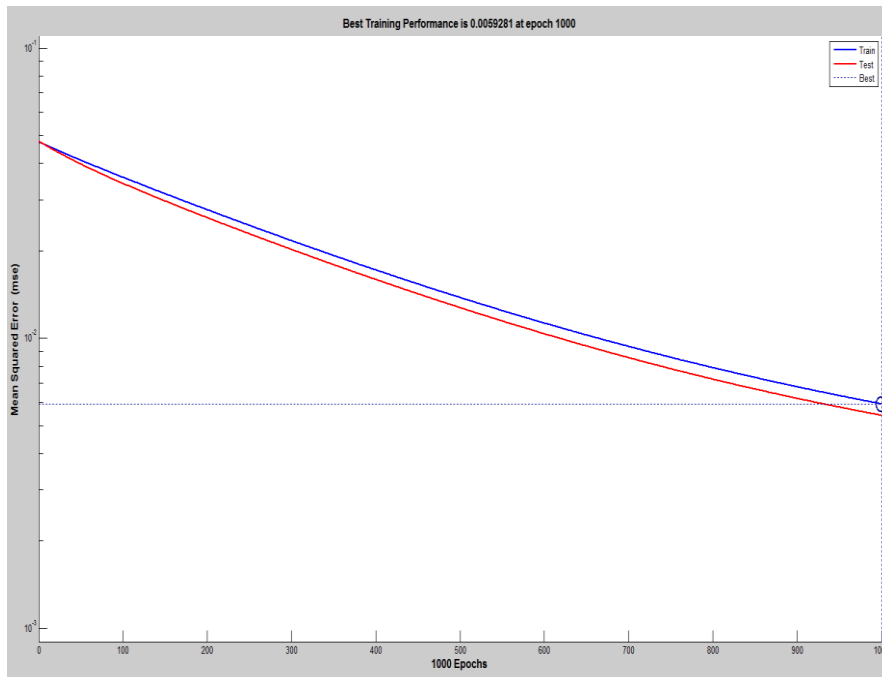
Tablodan da görülebileceği gibi en iyi test sonuçlarını veren model 5 nörona sahiptir. Aşağıda şekil 4'te bu model gösterilmektedir. Eğitim için Gradient Descent algoritması kullanılmış, test performansı için ise HKO (hata kareleri ortalaması) değeri hesaplanmıştır.





Şekil 4. En iyi test sonucunu veren YSA modeli

Aşağıdaki şekilde ise bu modelin deney esnasındaki eğitim ve test performansı HKO değerleri açısından ifade edilmektedir.



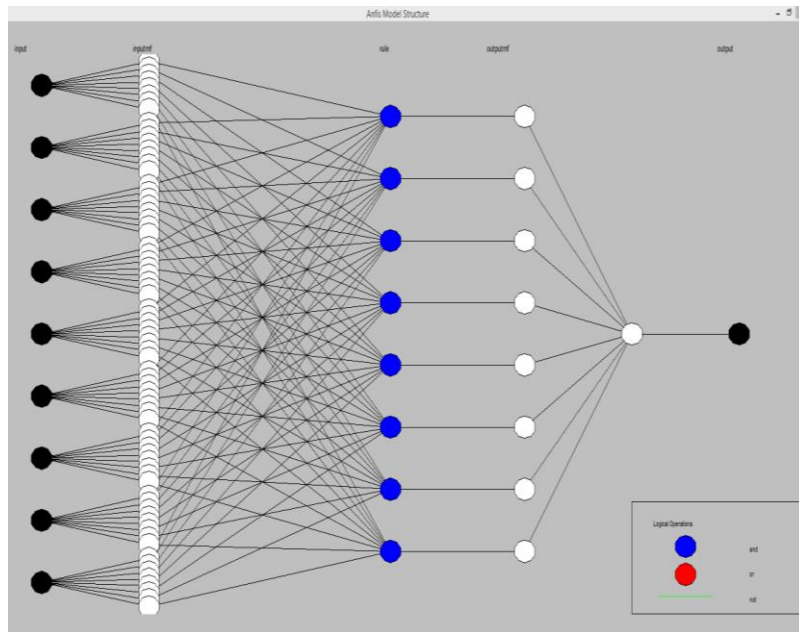
Şekil 5. En iyi test sonuçlarını veren YSA modelinin performansı

ANFIS ile geliştirilen model de girdiler için farklı üyelik fonksiyonlarına sahip dolayısıyla farklı sayıda kurala sahip bir takım deneyler yapılmış ve en iyi test tahmin sonuçlarını veren model seçilmiştir. Tablo 3'de yapılan bu deneylerle ilgili bilgiler yer almaktadır.

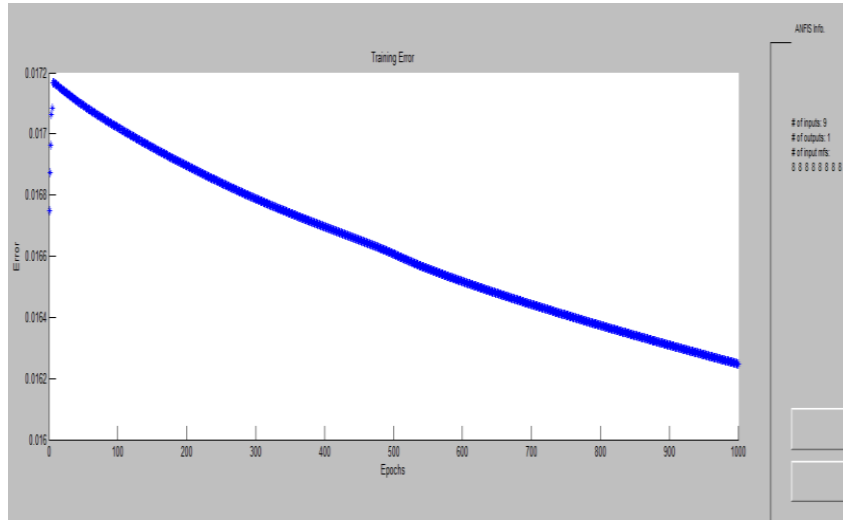
**Tablo 3.** *Çeşitli sayıda üyelik fonksiyonları ve bulanık kurallara sahip ANFIS modelleri ile sonuçlar*

Deney No	Girdi			Eğitim Hatası (HKOK)	Test Hatası (HKOK)
	Başına Üyelik Fonk. Sayısı	Bulanık Kural Sayısı	Devir Sayısı		
1	3	27	1000	0.0186	0.0217
2	4	36	1000	0.0181	0.0213
3	5	45	1000	0.0178	0.0203
4	6	54	1000	0.0170	0.0200
5	7	63	1000	0.0163	0.0200
6	8	72	1000	0.0162	0.0199
7	9	81	1000	0.0161	0.0201
8	10	90	1000	0.0154	0.0203
9	11	99	1000	0.0150	0.0219
10	16	144	1000	0.0132	0.0222

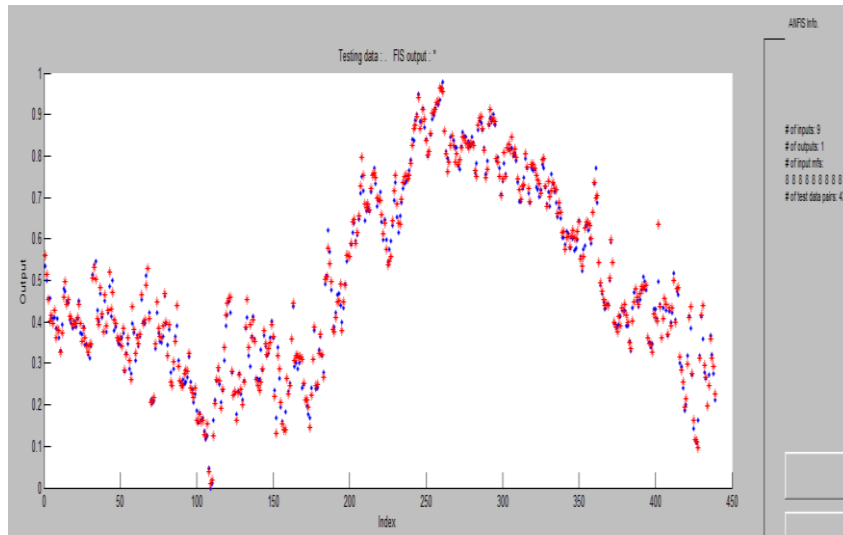
Elde edilen sonuçlara bakıldığında en iyi test performansı gösteren modelin her bir girdi için 8 üyelik fonksiyonu kullanılan model olduğu görülmektedir. Şekil 6'da bu modelin yapısı gösterilmektedir.

**Şekil 6.** En iyi test performansını veren ANFIS modeli

Aşağıdaki şekillerde ise bu modelin eğitim ve test aşamaları gösterilmektedir. Bu aşamalarda dikkat edilmesi gereken nokta elde edilen hata değerlerinin HKOK cinsinden olduğudur.



Şekil 7. En iyi test sonucunu veren ANFIS modelinin eğitim aşaması



Average testing error: 0.019903

Şekil 8. En iyi test sonucunu veren ANFIS modelinin test aşaması

#### 4. Sonuç ve Tartışma

Karşılaştırma için her iki modelde de en iyi test performansını veren modeller kullanılmıştır. Ayrıca karşılaştırma yapabilmek için her iki modelden test aşamasında elde edilen HKOK ve HKO hata değerleri birbirine dönüştürülmüştür.

**Tablo 4.** İki farklı model için tahmin sonuçları

Model	HKO	HKOK
YSA	0.0054	0.0735
ANFIS	0.0004	0.0199

Tabloya bakıldığında ANFIS ile elde edilen tahmin sonuçlarının YSA kullanılan modele göre daha iyi tahmin performansı gösterdiği görülmektedir. Her iki hata türündeki değerler bu değerlendirmeyle desteklemektedir.

Özetleyecek olursak, bu çalışmada hava durumu verilerinden yola çıkılarak ortalama sıcaklık cinsinden hava tahmininde bulunulmuş, bu amaçla YSA modeli ve ANFIS modeli kullanılmış ve kullanılan bu modellerin tahmin sonuçları birbirleriyle kıyaslanmıştır. Günlük bazda 9 adet girdi değişkenine bağlı olarak eğitim ve test işlevleri gerçekleştirilmiş ve en düşük ortalama tahmin hatası ile ANFIS modeli YSA modeline göre daha üstün bir performans sergilemiştir. Sonuç olarak hava tahmininde ANFIS (Uyarlanabilir Sinirsel Bulanık Çıkarım Sistemi) modelinin yüksek tutarlılıkta kısa dönemli olarak öngörülebilir bir niteliğe sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

### **Çıkar Çatışması**

Yazar bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

### **Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı**

Yazar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

### **Kaynaklar**

- [1] Berber, N., Boru, A. (2013). Adaptif ağ yapısına dayalı bulanık çıkarım sistemi ile hava tahmini. *Endüstri Mühendisliği, Gaziantep Üniversitesi, Gaziantep*.
- [2] Tokmak, A., Atalay, İ., Yelgel, Ö. C. (2023). Forecasting Wind Power Generation Using Artificial Neural Network. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 9(1), 7-19.
- [3] Aygören, H., Saritaş, H., and Morali, T. (2012). İMKB 100 endeksinin yapay sinir ağları ve newton nümerik arama modelleri ile tahmini. *Uluslararası Alanya İşletme Fakültesi Dergisi*, 4(1), 73-88.
- [4] Hulya, H., Karakurt, M., Cengiz, H., ve Karcı, A. (2023). GloVe Kelime Gömmeleri ve Sinir Ağları ile Haber Metinlerinin Sınıflandırılması. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 9(1), 175-187.
- [5] Calp, M. H. (2019). İşletmeler için personel yemek talep miktarının yapay sinir ağları kullanılarak tahmin edilmesi. *Politeknik dergisi*, 22(3), 675-686.
- [6] Çınaroğlu, E., ve Tunahan, A. (2020). THY hisse senedi değerinin yapay sinir ağları ile tahmini. *Atatürk Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, 34(1), 1-19.
- [7] Yüksel, R., ve Akkoç, S. (2016). Altın fiyatlarının yapay sinir ağları ile tahmini ve bir uygulama. *Doğuş Üniversitesi Dergisi*, 17(1), 39-50.
- [8] Jang, J. S., (1993). ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference system. *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics*, 23(3), 665-685.

- [9] Bayramoğlu, T., Pabuçcu, H., ve Boz, F. Ç. (2017). Türkiye için anfis modeli ile birincil enerji talep tahmini. *Ege Akademik Bakis*, 17(3), 431-445.
- [10] Dalkırab, F. Y., ve Yıldırım, F. R. (2021). Uçağın trim parametresinin ANFIS kullanılarak tahmin edilmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(1), 54-62.
- [11] Demirci, E. K. (2020). Anfis İle Doğalgaz Talep Tahmini; Türkiye Örneği. *Uluslararası Sosyal Bilimler Akademi Dergisi*(3), 495-511.
- [12] Yeşim, O., Mehmet, A., ve Akçayol, M. A. (2011). Yalın sinirsel bulanık bir model ile imkb 100 endeksi tahmini. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26(4).
- [13] Öğüt, V. (2014). Rüzgar Hızının Sinirsel Bulanık Yöntemle Tahmini İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İnşaat Mühendisliği ABD, Yüksek Lisans Tezi, 117.
- [14] Yılmaz, A. (2015). Sinirsel bulanık mantık modeliyle kanser risk analizi Sakarya Üniversitesi (Turkey)].
- [15] Gümüş, V., Şimşek, O., Soydan, N. G., Aköz, M. S., ve Yenigün, K. (2016). Adana istasyonunda buharlaşmanın farklı yapay zekâ yöntemleri ile tahmini. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 7(2), 309-318.
- [16] Sel, A., Tekgün, B. (2022). ANFIS Yöntemi İle Türkiye Karbondioksit Salınımı Tahmini. *Süleyman Demirel Üniversitesi Vizyoner Dergisi*, 13(34), 486-504.
- [17] Saltan, M., ve Alaefary, F. (2018). Adaptif ağ yapısına dayalı bulanık çıkarım sistemi (anfis) yönteminin esnek yol üstyapılarının yapısal analizinde kullanılabilirliği. *SDU Journal of Engineering Sciences & Design*, 6(3).
- [18] Gülbandılar, E., Koçak, B., Özdemir, İ., ve Koçak, Y. (2023). Portland Çimentosu Priz Sürelerine Pirinç Kabuğu Külü Etkisinin ANFIS ile Tahmini. *Eskişehir Türk Dünyası Uygulama ve Araştırma Merkezi Bilişim Dergisi*, 4(2), 34-42.
- [19] Nazan, C., Şahin, A. Ş. (2021). Yapay sinir ağları metodu ile günlük çiğ noktası sıcaklığı tahmini. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11(4), 1154-1163.
- [20] Timur, İ. (2022) Hava ve Deniz Şartları Dikkate Alınarak Gemi Sefer Performansının Model-lenmesi: Ege Denizi örneği. *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, 34(2), 235-241.
- [21] <http://funapp.cs.bilkent.edu.tr/DataSets/>
- [22] Akmaz, D. (2022). Çok Katmanlı Algılayıcı Algoritması, Korelasyon Tabanlı Özellik Seçme Yöntemi ve Eğri Uydurma Tekniği ile Türkiye' de Toplam Elektrik Tüketiminin Tahmin Edilmesi.

*Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 34(2), 677-686.  
<https://doi.org/10.35234/fumbd.1118732>.

[23] Kaynar, O., Taştan, S. (2009). Zaman serisi analizinde ÇKA yapay sinir ağları ve Arıma modelinin karşılaştırılması, *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*(33), 161-172.

[24] İzci, D. (2021). Geliştirilmiş Atom Arama Optimizasyon Algoritması ile Çok Katmanlı Algılayıcı Eğitimi. *EMO Bilimsel Dergi*, 11(21), 71-79.

[25] Asilkan, Ö., İrnaj, A. G. S. (2009). İkinci el otomobillerin gelecekteki fiyatlarının yapay sinir ağları ile tahmin edilmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 14(2), 375-391.

[26] Takagi, T., and Sugeno, M. (1985). Fuzzy identification of systems and its applications to modeling and control. *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics*(1), 116-132.

[27] AlRassas, A. M., Al-qaness, M. A., Ewees, A. A., Ren, S., Abd Elaziz, M., Damaševičius, R., and Krilavičius, T. (2021). Optimized ANFIS model using Aquila Optimizer for oil production forecasting. *Processes*, 9(7), 1194.

[28] Demuth, H., and Beale, M. Anfis and the ANFIS Editor GUI. Fuzzy logic toolbox for use with MATLAB, User's Guide Version, 4(2), 104-130.

[29] Yavuz, S., Deveci, M. (2012). İstatiksel normalizasyon tekniklerinin yapay sinir ağıın performansına etkisi. *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, (40), 167-187.

Araştırma Makalesi

## Bazı Türk Linyitlerinin Termal Analiz Yöntemiyle Kinetik Olarak Değerlendirilmesi

Aydan AKSOĞAN KORKMAZ<sup>1,\*</sup>, Yeliz TOPTAŞ<sup>2</sup>

Gönderim: 07.11.2023

Kabul: 27.06.2024

<sup>1</sup> Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Hekimhan MYO, Maden Tek. Böl., Malatya, Türkiye; aydan.aksogan@ozal.edu.tr

<sup>2</sup> İnönü Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye; yelizzakbulut@gmail.com

\* Sorumlu Yazar

**Özet:** Bu çalışmada Türkiye'nin; Malatya-Arguvan, Sivas-Kangal, Kahramanmaraş-Elbistan ve Konya-Ermenek linyitlerinin piroliz özellikleri termal analiz yöntemleri ile belirlenmiştir. DTA ve TGA deneyleri, 25 ile 1000°C sıcaklık aralığına kadar, 10 ml dk<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> gazı akış hızında, yaklaşık 10 mg numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TG/DTG termogramları incelendiğinde nem kaybı, uçucu madde çıkışı ve mineral madde bozunmasına bağlı olarak üç farklı bölge olduğu belirlenmiştir. Kinetik parametreleri hesaplamak için Arrhenius ve Coats-Redfern modelleri kullanılmıştır. Kullanılan bu kinetik modeller yardımıyla Arrhenius sabitleri ve görünür aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Her iki kinetik modele göre de en yüksek aktivasyon enerjisi değerleri 3. bölgede hesaplanmıştır. Arrhenius kinetik modeline göre, Konya-Ermenek linyitinin en yüksek aktivasyon enerjisi ve R<sup>2</sup>'ye, Coats-Redfern kinetik modeline göre ise, Sivas-Kangal linyitinin en yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğu belirlenmiştir. Ağırlık kaybı, düşük sıcaklık bölgesinde difüzyon kontrollü, daha yüksek sıcaklık bölgesinde ise kimyasal olarak kontrol edilmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjileri yakınsa, daha yüksek sıcaklık bölgesi için enerjiler önemli ölçüde farklılık göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Aktivasyon enerjisi; Arrhenius; Coats-Redfern; kinetik analiz; linyit

## Kinetic Evaluation of Some Turkish Lignites by Thermal Analysis Method

**Abstract:** In this study, Turkey's; pyrolysis properties of Malatya-Arguvan, Sivas-Kangal, Kahramanmaraş-Elbistan, and Konya-Ermenek lignites were determined by thermal analysis methods. The pyrolysis properties of the samples were determined by thermal analysis methods (DTA and TGA). DTA and TGA experiments were performed using approximately 10 mg of the sample at a flow rate of 10 ml min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> gas up to a temperature range of 25 to 1000°C. When the TG/DTG thermograms were examined, it was determined that there were three different regions depending on moisture loss, volatile matter release and mineral matter degradation. Arrhenius and Coats-Redfern models were used to calculate kinetic parameters. With the help of these kinetic models, Arrhenius constants and apparent activation energies were calculated. The results were evaluated comparatively. According to both kinetic models, the

highest activation energy values were calculated in the 3rd region. It was determined that the Arrhenius kinetic model has the highest activation energy and  $R^2$  for Konya-Ermenek lignite. According to the Coats-Redfern kinetic model, Sivas-Kangal lignite has the highest activation energy. Weight loss was diffusion-controlled in the low temperature region and chemically controlled in the higher temperature region. While the activation energies were close in the low temperature region, the energies for the higher temperature region differed significantly.

**Keywords:** Activation energy; Arrhenius; Coats-Redfern; kinetic analysis; lignite

---

## 1. Giriş

Sanayinin ve teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesiyle birçok endüstri dalında, ulaşım sektöründe, konutlar ve işyerlerinde, enerji ihtiyacı da giderek artmaktadır. Bunun doğal bir sonucu olarak enerji tüketimi de sürekli olarak artmaktadır [1]. Dünyada artan enerji ihtiyacına karşılık petrol ve doğalgaz rezervlerinin kısıtlı olması endişe vericidir. Petrol; başta akaryakıt ve kimya endüstrisinin hammadde kaynağı olurken, doğal gaz; evsel ısınma sanayide enerji ve elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Her iki hammadde dünya genelinde belirli bölgelerde bulunmaktadır. Buna karşın kömürler özellikle linyitler dünya genelinde yaygın olmakla beraber rezerv büyüklüğü açısından belirli coğrafyalarda bulunmaktadır. Linyit, çoğunlukla elektrik üretimi amaçlı termik santrallerinin temel yakıtı durumundadır. Tüm kömür türleri içerisinde linyit kömürünün rezervleri daha fazladır. Bundan dolayı gelecekte de linyit kömürü önemini koruyacaktır. Ülkemiz fosil enerji hammaddesi olarak sadece linyit kömürü potansiyeline sahiptir. Türkiye'deki linyitler, ısıl değerine (kalorifik değer), barındırdığı kül ve nem miktarına göre sınıflandırılır [2-4].

Kömürden enerji üretim verimi, kullanılan yakma sistemine bağlıdır. Uygun olmayan yakma sistemlerinin kullanılması, enerji üretim verimini ciddi oranda düşürmektedir. Bu durum çevre kirliliğine yol açmaktadır. Bu nedenlerden dolayı; çevre dostu, temiz, kolay bulunabilir, yenilenebilir, sürdürülebilir ve ekonomik alternatif enerji kaynaklarının kullanımı giderek önem kazanmaktadır. Ancak alternatif enerji kaynakları, yüksek maliyet ve teknik risklerden dolayı fosil yakıtlarla rekabet mücadelesi vermektedir [5-7]. Bu kapsamda, düşük değerli linyit potansiyelimizin temiz kömür teknolojilerinin geliştirilmesi ile değerlendirilmesi, ülkemizin öncelikli enerji politikaları arasında yer almalıdır.

Bu nedenle linyit potansiyeli açısından Türkiye'nin Malatya-Arguvan, Sivas-Kangal, Kahramanmaraş-Elbistan ve Konya-Ermenek linyitleri hala araştırma konusu olmaktadır. Bahsedilen bölgelerdeki rezerv miktarları oldukça fazladır. Kahramanmaraş'ın Afşin-Elbistan bölgesinde yer alan linyit havzasında 4 431 227 000 ton bilinen rezerv bulunmaktadır. Konya-Ermenek 5 918 000 ton önemli linyit rezervlerine sahiptir. Sivas-Kangal 83 000 000 ton önemli linyit rezervlerine sahiptir [8]. Malatya'da linyit rezervi sınırlı olmasına rağmen, Arguvan ilçesi civarındaki linyit yatakları işletilmeye devam etmektedir [9].

Linyit örneklerinin termal analizi DTA ve TGA yöntemleri ile belirlenebilmektedir [10-17]. Termo-gravimetrik analiz (TGA), özellikle izotermal olmayan koşullar altında genel piroliz sürecini incelemek için hızlı bir nicel yöntemdir ve genel ayrışma reaksiyonları için etkili kinetik parametrelerin tahmin edilmesini sağlar. Bu nedenle bu teknik son yıllarda kömür, petrol şistleri, katran kumları gibi fosil yakıtların piroliz, yanma ve yapısal özelliklerinin araştırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır [18-26]. Kömürün piroliz reaksiyonları sırasında katı, sıvı ve gaz halinde ürünler oluşmakta ve bu reaksiyonlardan bazılarında kayda değer ağırlık ve/veya ısı ve sıcaklık değişiklikleri eşlik etmektedir.

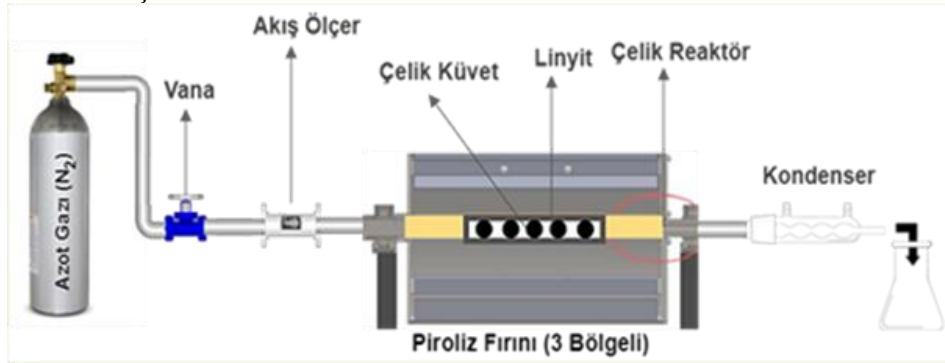
Bu çalışmada, Malatya-Arguvan, Sivas-Kangal, Kahramanmaraş-Elbistan ve Konya-Ermenek linyitlerinin yanma özelliklerinin ve kinetiğinin analizine odaklanılmıştır. Linyit çeşitlerinin yanma davranışlarını ve yanma kinetiğini değerlendirmek için termogravimetrik analiz yapılmıştır. İzotermal olmayan çeşitli kinetik modeller ile kinetik parametreleri hesaplamak mümkündür. Burada Arrhenius ve



Coats-Redfern kinetik modelleri uygulanarak, görünür aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri hesaplanmıştır.

## 2. Materyal ve Metod

Çalışmada kullanılan Arguvan linyiti, Coşkunlar Kömür İşletmesinden; Ermenek linyiti, Konya Linyit İşletmeleri Müdürlüğü'nden; Kangal linyiti Sivas'taki Termik santralden; Elbistan linyiti ise Afşin Termik santralinden temin edilmiştir. Tüm linyitlerin karakteristik özellikleri, elementel analiz, kısa analiz ve termal analiz (DTA-TGA) yöntemleriyle belirlenmiştir. Tüm örneklerin nem içerikleri ASTM D3173'e, kül içeri-kleri ASTM D3174'e, uçucu madde içerikleri ASTM D3175'e göre hesaplanmıştır. Sabit C içeriği ise fark ile bulunmuştur. Kısa analizler 3 kere tekrarlanmış ve bulunan değerlerin ortalaması alınarak, hata payı en aza indirilmiştir. Karbonizasyon deneyleri Şekil 1'de düzeneği verilen Protherm PZF 12/50/700 model üç zonlu borusal fırınla, elementel analizler CHNS-932 (LECO) cihazıyla, termal analizler SHIMADZU DTA-50 ve SHIMADZU TGA-50 cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir. Linyit örnekleri 150 ml dk<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> gazı akışında, 10°C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızı ile 600°C'de 60 dakika pirolize tabi tutulmuştur. Piroliz sıvısı, fırın çıkışına soğutucu bağlanarak çıkan gazın yoğunlaşmasıyla toplanmıştır. Katı ürün, 24 saat sonra fırından alınmış ve karakterizasyon çalışmaları için saklanmıştır.



Şekil 1. Karbonizasyon düzeneği.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Malatya-Arguvan (AR), Sivas-Kangal (KN), Kahramanmaraş-Elbistan (EL) ve Konya-Ermenek (ER) linyitlerinin havada kuru bazda yapılan elementel analiz sonuçları Tablo 1'de, kısa analiz sonuçları ise Tablo 2'de verilmiştir. CHNS analiz sonuçlarına göre (hata payı  $\pm$  % 12) Ermenek linyiti %39.50 C oranı ile en yüksek karbon içeriğine sahiptir. C içeriği yüksek olan linyitler sırasıyla Elbistan, Kangal ve Arguvan linyitleridir. Linyitlerin yapısında düşük oranda N içerdikleri tespit edilmiştir. Linyitler oldukça genç doğal malzeme olduklarından, bunlardaki organik yapısal düzenlenme tamamlanmamıştır. Bunun sonucu olarak azot ve kükürtçe zengindirler. Yapısal düzenlenmenin eksik olması ve bitkisel kökenlerinden dolayı oksijen içeriği de yüksek çıkmaktadır. Bunun sonucu olarak yüzde olarak oksijen oranının fazla olması linyitlerde beklenen bir sonuçtur.

**Tablo 1.** *Linyit türlerinin elementel analiz sonuçları*

%	AR	KN	EL	ER
C	31.80	32.81	34.74	39.50
H	3.54	1.40	4.64	5.31
N	0.66	0.36	0.56	0.91
S	3.88	2.95	5.14	3.93
O*	60.12	62.48	54.92	50.35

\* Farktan hesaplanmıştır.

**Tablo 2.** *Linyit türlerinin kısa analizleri*

İçerik (%)	AR	KN	EL	ER
Nem	7.56	5.33	7.33	18.25
Kül	37.47	43.84	39.74	29.14
Uçucu madde	25.36	31.54	35.45	39.85
Sabit C*	29.61	19.29	17.48	12.76
Toplam S	3.84	2.47	2.87	3.95
Alt ısı değer (kcal kg <sup>-1</sup> )	2546	2841	2861	2031

\*Farktan hesaplanmıştır.

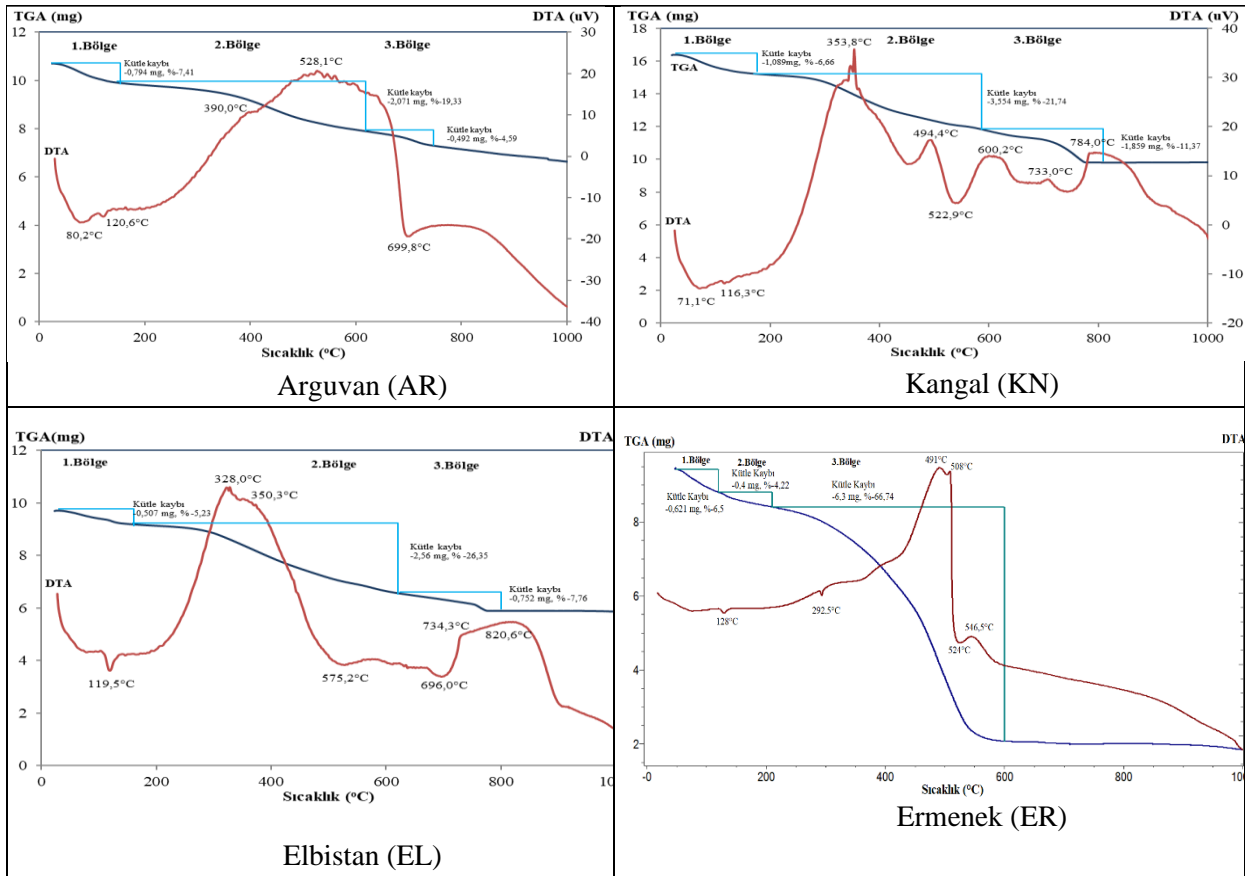
Tablo 2'den Ermenek linyitinin (ER) diğer tüm linyitlerden daha fazla nem içerdiği görülmektedir. Her ne kadar kül içeriği göreceli olarak düşük olsa da (%29.14), yüksek nem içeriğinden dolayı ısı değeri de düşük (2031 kcal/kg) çıkmıştır.

Tüm linyitlerin piroliz özellikleri termal analiz yöntemleri ile belirlenmiştir. Piroliz deneyleri azot (N<sub>2</sub>) gazı ortamında gerçekleştirildiği için, linyitlerin azot ortamındaki termogravimetrik analizleri (DTA-TGA) Şekil 2'de verilmiştir. Linyitlerin termal analizlerinde, kaba ve yapıdaki neme bağlı olan birinci bölge tespit edilmiştir. İkinci ve üçüncü bölge uçucu madde çıkışına ve sabit karbonun yanması sonucu meydana gelmiştir.

Şekil 2'deki AR linyitinin DTA eğrisinde üç belirgin bölge açıkça görülmektedir. DTA spektrumunda 80°C ve 121°C'deki endotermik pik minimum sıcaklıkları yapıdaki serbest nem ve bünye neminin uzaklaşmasına aittir. Numune laboratuvar atmosferinde kurutulduğundan dolayı serbest nem olması beklenen bir sonuçtur. İkinci bölge olarak adlandırılan 210°C'den başlayarak 699.78°C'ye kadar devam eden ekzotermik pik linyit yapısındaki organik materyalin bozunmasına aittir. Geniş pik içerisinde 390°C sıcaklıktaki omuz bu sıcaklığa kadar farklı büyüklükteki makromoleküler organik yapının olduğunu göstermektedir. Ekzotermik pikin 210°C ile başlayan bölgesinde uçucu maddenin yanma başlangıcı söz konusudur. Üçüncü bölge 528°C ve 700°C sıcaklıkları arasındadır. Ekzotermik pikin bu bölgesinde yapısal olarak daha kararlı ve daha büyük makromoleküler grupların yanma reaksiyonu söz konusudur. TGA eğrisi incelendiğinde serbest ve bağlı nem uzaklaşmasındaki kütle kaybı ağırlıkça %7.41, ekzotermik pikin tamamında ağırlıkça %23.72'lik kütle kaybı söz konusudur. İkinci ve üçüncü

bölgede uçucu madde ve katran çıkışı belirlenmiştir. Linyitin kısa analizinden (Tablo 2) hesaplanan uçucu madde miktarı ile (%25.36), DTA'dan elde edilen sonuç (%23.92) kıyaslandığında, birbirleriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

KN linyitinin DTA spektrumunda 71.1 ve 116.3°C'deki endotermik pik minimum sıcaklıkları yapıdaki serbest nem ve bünye neminin uzaklaşmasına aittir. İkinci bölge olarak 200°C sıcaklıkta başlayan 700°C sıcaklıkta tamamlanan ekzotermik bölgede yapıda 3 farklı makromoleküler birimden söz edilebilir. Bu bölge 353.8, 494.4 ve 600.2°C pik maksimumlarına sahiptir. Ekzotermik pikin devamında görülen 750°C pik minimumuna sahip endotermik pikin, kalsit mineralinin bozunmasına ait olduğu düşünülmektedir. TGA eğrisi sonuçları numunenin kısa analiz sonuçları ile uyumludur. Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün miktarı (yaklaşık %18-20) ikinci bölgede görülen ağırlık kaybı (%21.74) ile uyumludur. Aynı şekilde kısa analizden hesaplanan uçucu madde miktarı da (%31.54) DTA'daki (ikinci bölge ve üçüncü bölgenin toplamıyla) hesaplanan uçucu madde miktarıyla (%33.11) uyum içersindedir.



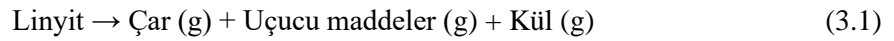
Şekil 2. Linyit örneklerinin termogravimetrik analizleri.

EL linyitine ait termogram eğrisi incelendiğinde yaklaşık 80°C sıcaklıkta oldukça küçük pik serbest neme ve 119°C'de görülen keskin pik bünye nemine bağlı olan endotermik piklerdir. 180°C sıcaklıkta başlayan ve 696°C sıcaklıkta biten ekzotermik pik organik makromolekül yapıların bozunmasına aittir. Söz konusu örnekte 328, 350 ve 600°C pik maksimumlarına sahip ana üç makromolekül birimden söz etmek mümkündür. 328 ve 350.3°C pik maksimumlarına sahip birimler yapıda hakim birimlerdir. Diğerinin yapıdaki oranı oldukça düşüktür. Nitekim söz konusu linyitin alt ısıl değerinin diğer iki linyite göre düşük çıkması bu görüşü desteklemektedir. Uçucu madde çıkışının gözlemlendiği 378°C-571°C'deki pikler ikinci bölgeyi göstermektedir. Kalsit bozunmasının görüldüğü 696°C ve 734°C'ler arasındaki bölge üçüncü bölgeye aittir. Uçucu madde ve katran çıkışının olduğu ikinci bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak %26 olarak belirlenmiştir.

ER linyitine ait DTA eğrisinde 67.5°C ve 120°C pik minimumlarına sahip endotermik pikler serbest ve bağlı nemin uzaklaşmasına aittir. Nemin uzaklaşmasına ait endotermik pikler birinci reaksiyon bölgesini oluşturmaktadır. 210°C sıcaklıkta başlayan ve 600°C sıcaklıkta tamamlanan diğerlerine göre dar ekzotermik pik söz konusu linyitin makromoleküler birimler açısından daha kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Yani makromoleküler birimlerdeki organik yapı çeşitliliği diğer linyitlere göre daha azdır. Uçucu maddenin uzaklaşması ve karbonun yanması ile ikinci reaksiyon bölgesi, kömürdeki minerallerin dekompozisyona uğraması sonucunda ise üçüncü reaksiyon bölgesi oluşmaktadır. En fazla ağırlık kaybının ikinci bölgede olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak buradan anlaşıldığı gibi, kömürün karbonlu kısmının bu bölgede yanmasının gerçekleştiği söylenebilir. Üçüncü reaksiyon bölgesinin sonundaki sıcaklık değeri ise son yanma sıcaklığı olarak adlandırılmaktadır.

Kömür örneklerinin yanma profilleri genellikle iki adet maksimum pik içerirler, birinci maksimum nemin uzaklaşması, ikinci maksimum ise gerçek yanma evresini temsil etmektedir. Tutuşma sıcaklığı ve pik sıcaklığı burada ön plana çıkmaktadır. Tutuşma sıcaklığı birinci pikin minimuma indiği ve ikinci pikin yükselmeye başladığı nokta olarak tanımlanırken; pik sıcaklığı yanma hızının maksimum olduğu sıcaklık olarak tanımlanır. DTA eğrilerinden pik sıcaklıkları; AR için 528.1°C, EL için 328°C, ER için 491°C ve KN için 353.8°C olarak belirlenmiştir. Daha düşük pik sıcaklığına sahip kömürler kolayca tutuşabilir ve yanabilir. Bu sıcaklığın yüksek değerleri kömürün daha az reaktiviteye sahip olduğunu göstermektedir [27]. İncelenen linyitler içerisinde EL'nin pik sıcaklığı değeri (328°C) en düşük olduğundan, kendiliğinden yanmaya daha yatkın; en yüksek pik sıcaklığına sahip olan (528.1°C) AR'nin ise kendiliğinden yanmaya en direçli linyit olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, kimyasal yöntemlerle yapılan analizler sonucu elde edilen değerler ile DTA-TGA yöntemi arasındaki değerler yaklaşık olarak uyumlu sonuçlar vermiştir.

Kinetik parametreleri hesaplamak için kullanılacak matematiksel yaklaşımlar arasında, Arrhenius ve Coats-Redfern kinetik yöntemlerinin iyi bir yaklaşım olduğu geniş çapta araştırılmış [28-31] ve bu çalışmada aktivasyon enerjilerini değerlendirmek için başvurulmuştur. Linyit çeşitlerinin yanma reaksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanabilir.



Deneyel olarak bir reaksiyon için,  $\ln k$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiğin bir doğru oluşturduğu bulunmuştur. Bu durum, biri doğrunun eğimi, diğeri başlangıç ordinatı olmak üzere, iki parametre ile matematiksel olarak ifade edilmektedir [32].

Bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi, reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı olarak hangi düzeyde değiştiğini göstermektedir. Aktivasyon enerjisi, kimyasal bir tepkimenin gerçekleşebilmesi için aşılması gereken enerji değeri olarak da düşünülebilir. Her kimyasal tepkimenin kendine özgü bir aktivasyon enerjisi vardır. Bir tepkimenin aktivasyon enerjisinin yüksek olması, o tepkimenin daha zor başlayacağı anlamına gelmektedir. Aktivasyon enerjisi yüksek olan reaksiyonların hızı yavaştır [33].

Aktivasyon enerjisi değerleri kimyasal bileşim, fiziksel yapı, fizikokimyasal özellikler ve mineral içeriği gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Ayrıca, linyit karmaşık heterojen bir yapıya sahip olduğundan, nominal olarak aynı örnekte bile aynı deneysel sonuçlara ulaşmak mümkün olmayabilir. Düşük aktivasyon enerjisine sahip bir linyit türü, termal işlemlerin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebileceği anlamına gelir. Bu ise, enerji maliyetlerini düşürebilir ve işlemlerin daha ekonomik hale gelmesine katkıda bulunabilir.

Arrhenius eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır [31, 34];

$$\frac{dW}{dt} = kW_n \quad (3.2)$$

$$k = Ar \exp \frac{-E}{RT} \quad (3.3)$$

$$\frac{dW}{dt} = Ar \exp \left( \frac{-E}{RT} \right) W_n \quad (3.4)$$

Birinci derece reaksiyon kinetiği  $n=1$  kabul edildiğinde, eşitlik (3.4) düzenlenerek;

$$\left[ \left( \frac{dW}{dt} \right) \frac{1}{W} \right] = Ar \exp \left( \frac{-E}{RT} \right) \quad (3.5)$$

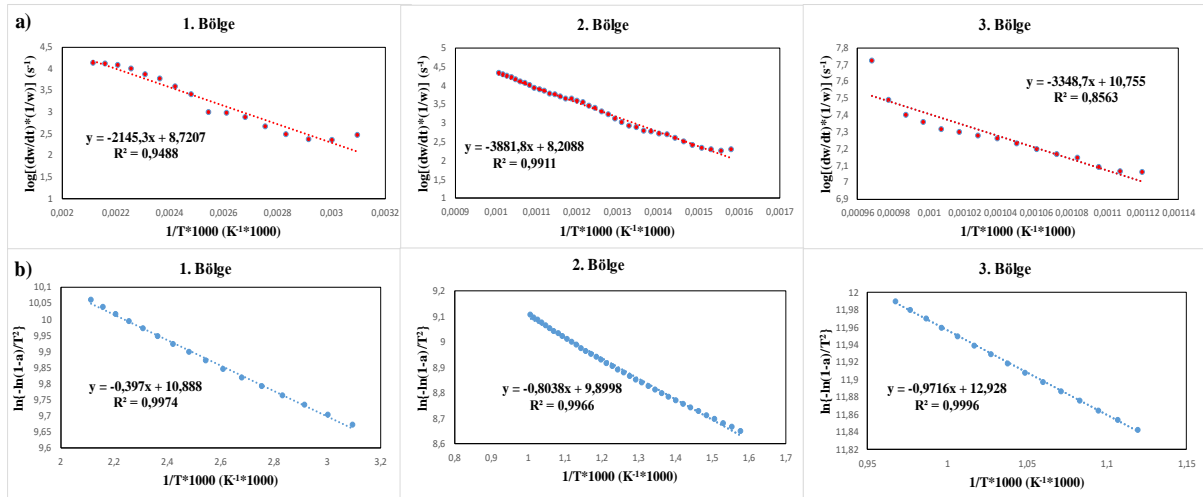
elde edilir. Eşitliğin her iki tarafının logaritması alındığında;

$$\log \left[ \left( \frac{dW}{dt} \right) \frac{1}{W} \right] = \log Ar - \frac{E}{2.303RT} \quad (3.6)$$

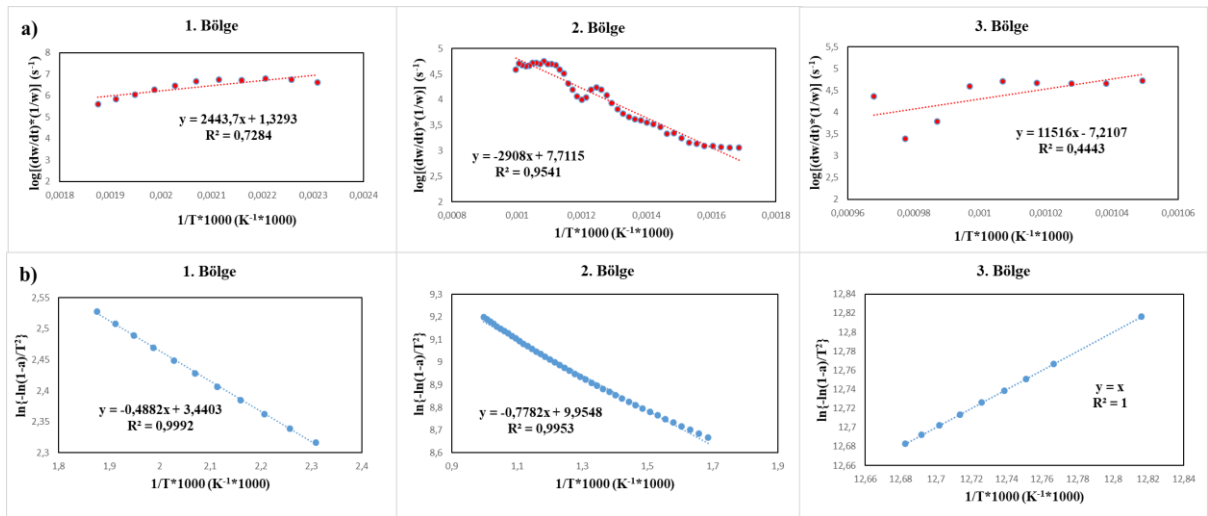
elde edilir. Burada;  $dw/dt$  = Ağırlık kaybı oranı,  $Ar$  = Arrhenius sabiti,  $k$  = Spesifik hız sabiti,  $W$  = Ağırlık,  $n$  = Reaksiyon derecesi,  $E$  = Görünür aktivasyon enerjisi ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $T$  = Mutlak sıcaklık (K),  $R$  = Gaz sabiti.

Arrhenius'un reaksiyon modelinde, örneğin toplam ağırlık kaybı hızını; hız sabiti, örneğin kalan kütle ( $W$ ) ve sıcaklığa ( $T$ ) bağlıdır [32].  $\log[(dw/dt)/W]$ 'ye karşılık  $1/T$ 'ye göre çizilen grafiğin lineer kısmının eğimi  $[-E/2.303R]$ 'ye eşittir. Görünür aktivasyon enerjisi ( $E$ ) böylece hesaplanabilir [35, 36].  $1/T=0$ 'da doğrunun kesim noktasından frekans faktörü olan Arrhenius parametresi ( $Ar$ ) hesaplanır.

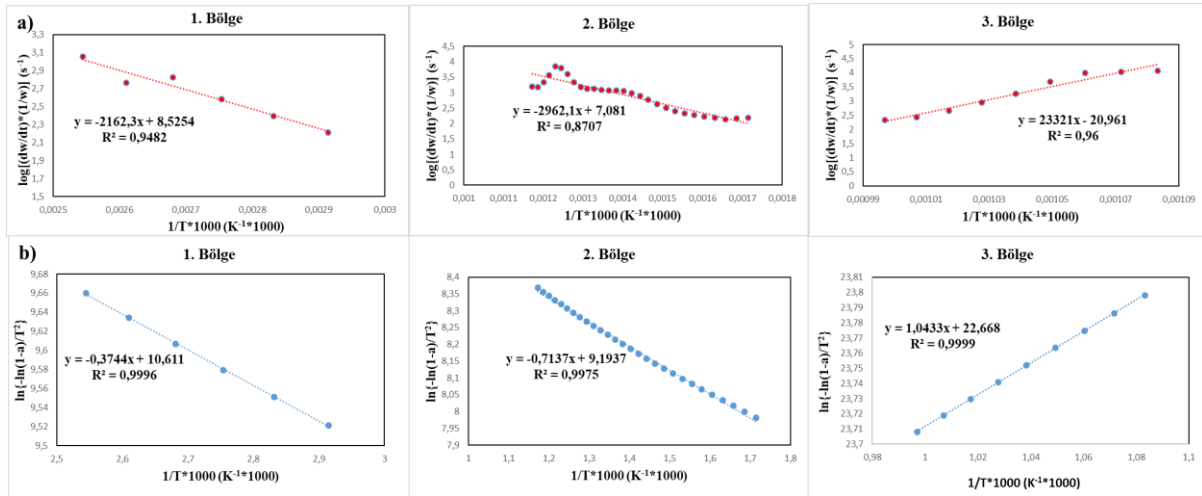
Tüm linyit örneklerine ait Arrhenius ve Coats-Redfern eğrileri Şekil 3-6'da verilmiştir.



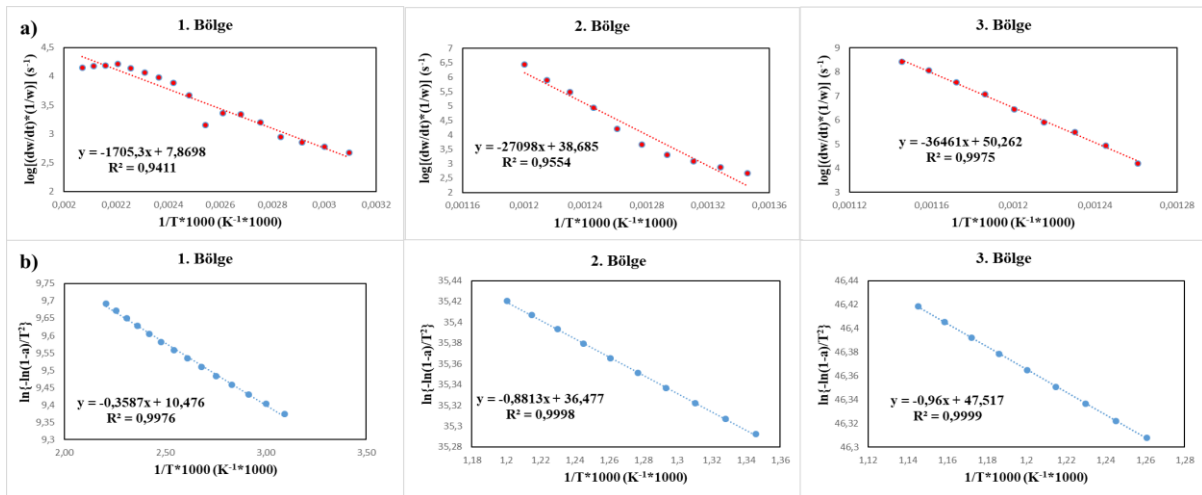
Şekil 3. a) AR linyitinin Arrhenius eğrileri b) AR linyitinin Coats-Redfern eğrileri.



Şekil 4. a) EL linyitinin Arrhenius eğrileri b) EL linyitinin Coats-Redfern eğrileri.



Şekil 5. a) KN linyitinin Arrhenius eğrileri b) KN linyitinin Coats-Redfern eğrileri.



Şekil 6. a) ER linyitinin Arrhenius eğrileri b) ER linyitinin Coats-Redfern eğrileri.

Arrhenius modeline göre hesaplanmış olan aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayısı değerleri ( $R^2$ ), Tablo 3’de verilmiştir. Aktivasyon enerjisi değerleri birinci reaksiyon bölgesinde 32.65-46.79 kJ mol<sup>-1</sup>, ikinci reaksiyon bölgesinde 55.68-518.85 kJ mol<sup>-1</sup> ve üçüncü reaksiyon bölgesinde ise 64.12-698.12 kJ mol<sup>-1</sup> aralığında hesaplanmıştır.

Arrhenius’den başka aktivasyon enerjisi hesabında en çok kullanılan yöntemlerden biri Coats-Redfern modelidir.  $n \neq 1$  için Coats-Redfern eşitliği [37];

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\left(\frac{ArR}{\beta E}\right)\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \left[\frac{E}{RT}\right] \quad (3.7)$$

$\alpha = \frac{(W_o - W_t)}{(W_o - W_f)}$  olmak üzere; Ar = Arrhenius sabiti, E= Aktivasyon enerjisi (kJ mol<sup>-1</sup>),  $\beta$  = Isıtma hızı (°C dk<sup>-1</sup>), n= Reaksiyon derecesi, T = Sıcaklık (K), R = Gaz sabiti,  $\alpha = t$  zamanda reaksiyona giren ağırlık fraksiyonu,  $W_o$  = Başlangıç ağırlığı,  $W_t$  = t zamandaki ağırlık,  $W_f$  = Son ağırlık.

$\ln[(1-(1-\alpha)^{1-n})/T^2 (1-n)]$ 'e karşılık  $1/T$ 'ye göre çizilen grafiğin lineer kısmının eğimi  $(-E/R)$ 'den aktivasyon enerjisi hesaplanabilir [33].  $n=1$  için Coats-Redfern eşitliği [38];

$$\ln \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} = \ln \frac{ArR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (3.8)$$

$n=1$  kabul edilerek Coats-Redfern'e göre hesaplanmış olan aktivasyon enerjileri Tablo 4' de verilmiştir. Coats-Redfern eğrilerine ait  $R^2$  değerleri, birinci reaksiyon bölgesi için 0.997-0.999; ikinci reaksiyon bölgesi için 0.995-0.999 aralığında ve üçüncü reaksiyon bölgesi için ise  $0.999^{-1}$  aralığındadır. Tablo 4'den aktivasyon enerjisi değerlerinin, birinci bölgede  $2.980 \times 10^{-3}$ - $4.059 \times 10^{-3}$  kJ mol<sup>-1</sup>; ikinci bölgede  $5.934 \times 10^{-3}$ - $7.327 \times 10^{-3}$  kJ mol<sup>-1</sup> ve üçüncü bölgede  $7.981 \times 10^{-3}$ - $8.674 \times 10^{-3}$  kJ mol<sup>-1</sup> aralığında olduğu görülmektedir. Her iki modele göre hesaplanmış olan aktivasyon enerjisi değerleri incelendiğinde Coats-Redfern modeli ile hesaplanmış olan değerlerin, Arrhenius modeline göre hesaplanan değerlerden daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 3 ve Tablo 4 incelendiğinde, Arrhenius ve Coats-Redfern kinetik modellerine göre en yüksek aktivasyon enerjisi değerlerinin üçüncü bölgede elde edildiği görülmüştür. Arrhenius'un kinetik modeli ile hesaplanan enerji değerlerinden Konya - Ermenek linyiti  $698.12$  kJ mol<sup>-1</sup> ile en yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir. Arrhenius kinetik modeli, Coats-Redfern kinetik modeline göre oldukça yüksek aktivasyon enerjisi değerlerine sahiptir. Ağırlık kaybının, esas olarak düşük sıcaklık bölgesinde difüzyon kontrollü, ancak daha yüksek sıcaklık bölgesinde kimyasal olarak kontrol edildiği belirlenmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjileri birbirine yakın olsa da, daha yüksek sıcaklık bölgesi için enerjiler önemli ölçüde farklılık göstermiştir.

**Tablo 3.** Arrhenius kinetik modeline göre hesaplanan aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayıları

Arrhenius Kinetik Model						
Aktivasyon Enerjisi (kJ mol <sup>-1</sup> )			R <sup>2</sup>			
Reaksiyon Bölgeleri			Reaksiyon Bölgeleri			
	1	2	3	1	2	3
AR	41.08	74.33	64.12	0.949	0.991	0.856
EL	46.79	55.68	220.50	0.728	0.954	0.444
KN	41.40	56.72	446.53	0.948	0.871	0.960
ER	32.65	518.85	698.12	0.941	0.955	0.998

**Tablo 4.** Coats-Redfern kinetik modeline göre hesaplanan aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayıları

Coats-Redfern Kinetik Model						
Aktivasyon Enerjisi ( $10^{-3}$ kJ mol <sup>-1</sup> )			R <sup>2</sup>			
Reaksiyon Bölgeleri			Reaksiyon Bölgeleri			
	1	2	3	1	2	3
AR	3.301	6.683	8.078	0.997	0.997	0.999
EL	4.059	6.470	8.314	0.999	0.995	1.000
KN	3.164	5.934	8.674	0.999	0.998	0.999
ER	2.980	7.327	7.981	0.998	0.999	0.999

#### 4. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada 4 farklı linyit türünün termal davranışı azot atmosferinde termal analiz yöntemiyle belirlenmiştir. Termogram eğrilerinde tüm linyitler için üç farklı reaksiyon bölgesi belirlenmiştir. Birinci bölge nem kaybına, ikinci ve üçüncü bölgeler ise uçucu madde çıkışı ve sabit karbonun yanmasına bağlı olarak gözlenmiştir.

Aktivasyon enerjisi, preekspansiyon faktör gibi kinetik parametreler TGA verilerinden her bir bölge için Arrhenius ve Coats-Redfern kinetik modelleri kullanılarak belirlenmiştir. Arrhenius'a göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin, Coats-Redfern'e göre hesaplanandan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Her iki modele göre de, en yüksek aktivasyon enerjisi üçüncü bölgede elde edilmiştir. Arrhenius kinetik modeline göre, Konya-Ermenek linyitinin en yüksek aktivasyon enerjisi ( $698.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ve  $R^2$ 'ye (0.998), Coats-Redfern kinetik modeline göre ise Sivas-Kangal linyitinin en yüksek aktivasyon enerjisi ( $8.674 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ve  $R^2$ 'ye (0.999) sahip olduğu belirlenmiştir. Genel olarak tüm linyitler için Arrhenius modelinin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışma, farklı Türk linyitlerinin termal davranışını ve piroliz sürecini kavramaya yardımcı olması ve özellikle yapılan kinetik analiz ile kendiliğinden yanma davranışını kontrol edebilmek açısından önem taşımaktadır.

#### Çıkar Çatışması

Yazarlar bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

#### Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

#### References

- [1] Gör, H. (2022). Doğalgaz tüketiminin elektrik tüketimi üzerindeki etkisinin incelenmesi: Muş ili örneği. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 8(1), 195-203.
- [2] Acikkar, M., ve Sivrikaya, O. (2020). Yıkanmış Türk linyit kömürlerinin üst ısıl değerinin destek vektör regresyonu ile tahmini. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (18), 16-24.
- [3] Aksogan Korkmaz, A., and Ozbas, K. E. (2017). Determination of pyrolysis properties of Sırnak (Avgamasya) asphaltite by thermal analysis methods. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(14), 1511-1517.
- [4] Çakal, G. Ö., Yücel, H., and Gürüz, A. G. (2007). Physical and chemical properties of selected Turkish lignites and their pyrolysis and gasification rates determined by thermogravimetric analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(1), 262-268.
- [5] Guo, F., He, Y., Hassanpour, A., Gardy, J., and Zhong, Z. (2020). Thermogravimetric analysis on the co-combustion of biomass pellets with lignite and bituminous coal. *Energy*, 197, 117147.
- [6] Hayrulloğlu, B. (2012). Çevresel sorunlarla mücadelede karbon vergisi. *Ekonomi Bilimleri Dergisi*, 4(2), 1-11.
- [7] Burnley, S., Phillips, R., Coleman, T., and Rampling, T. (2011). Energy implications of the thermal recovery of biodegradable municipal waste materials in the United Kingdom. *Waste Management*, 31 (9-10), 1949-1959.
- [8] Üçışık, Erbilen, S., ve Şahin, G. (2015). Enerji coğrafyası kapsamında Türkiye'de linyit. *Doğu Coğrafya Dergisi*, 20(33), 135-160.



- [9] Birinci, M., ve Şentürk, K. (2021). Arguvan (Malatya) linyitinden hümik asit ekstraksiyonu ve kömür yıkamanın etkisi. *Journal of the Institute Of Science and Technology*, 11(3), 2133-2141.
- [10] Prabhakaran, S. S., Swaminathan, G., and Joshi, V. V. (2022). Combustion and pyrolysis kinetics of Australian lignite coal and validation by artificial neural networks. *Energy*, 242, 122949.
- [11] Gülsaç, I. I., (2021). Thermochemical conversion behavior of Turkish lignite/poppy capsule pulp blends in N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmospheres. *Gazi University Journal of Science*, 1-1.
- [12] Xu, J., Liu, X., Wu, J., and Zhang, Y. (2022). An effective method to remove organic sulfur in coal: Effects on the physicochemical properties and combustion kinetics. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 41(3), e13779.
- [13] Magalhaes, D., Kazanç, F., Riaza, J., Erensoy, S., Kabaklı, Ö., and Chalmers, H. (2017). Combustion of Turkish lignites and olive residue: Experiments and kinetic modelling. *Fuel*, 203, 868-876.
- [14] Xu, Y., Zhang, Y., Zhang, G., and Guo, Y. (2016). Low temperature pyrolysates distribution and kinetics of Zhaotong lignite. *Energy Conversion and Management*, 114, 11-19.
- [15] Patel, V. R., Patel, R. N., and Rao, V. J. (2013). Kinetic parameter estimation of lignite by thermo-gravimetric analysis. *Procedia Engineering*, 51, 727-734.
- [16] Kök, M., (2007). Non-isothermal DSC and TG/DTG analysis of the combustion of Silopi asp-haltites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88(3), 663-668.
- [17] Kök, M. V., and Okandan, E. (1996). Kinetic analysis of DSC and thermogravimetric data on combustion of lignite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 46(6), 1657-1669.
- [18] Korkmaz, A. A. (2022). Determination of energy value and ash-sulfur content of clean fuel obtained from lignite carbonization at different heating rates. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 44(1), 44-56.
- [19] Kanca, A. (2020). Investigation on pyrolysis and combustion characteristics of low quality lignite, cotton waste, and their blends by TGA-FTIR. *Fuel*, 263, 116517.
- [20] Açıkgöz, Ç., ve Balbay, Ş. (2017). Kimyasal bozundurma prosesiyle atık lastik ve düşük kaliteli linyit karışımından elde edilen katı ürünün karakterizasyonu. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(6), 773-779.
- [21] Kök, M. V., and Özgür, E. (2013). Thermal analysis and kinetics of biomass samples. *Fuel Processing Technology*, 106, 739-743.
- [22] Sait, H. H., Hussain, A., Salema, A. A., and Ani, F. N. (2012). Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 118, 382-389.
- [23] Sebestyén, Z., Lezsóvits, F., Jakab, E., and Várhegyi, G. (2012). Correlation between heating values and thermogravimetric data of sewage sludge, herbaceous crops and wood samples. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(3), 1501-1509.
- [24] Gómez, C. J., Mészáros, E., Jakab, E., Velo, E., and Puigjaner, L. (2007). Thermogravimetry/mass spectrometry study of woody residues and an herbaceous biomass crop using PCA techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(2), 416-426.

- [25] Kk, M. V. (2003). Coal pyrolysis: thermogravimetric study and kinetic analysis. *Energy Sources*, 25(10), 1007-1014.
- [26] Stenseng, M., Zolin, A., Cenni, R., Frandsen, F., Jensen, A., and Dam-Johansen, K. (2001). Thermal analysis in combustion research. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64(3), 1325-1334.
- [27] Naktiyok J., ve zer, A. (2022). Termogravimetrik analiz ile farklı kmrlerin yanma prosesinin incelenmesi. *Kahramanmaraş Stc İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(4), 691-701.
- [28] Elkhalifa, S., Parthasarathy, P., Mackey, H. R., Al-Ansari, T., Elhassan, O., Mansour, S., and McKay, G. (2022). Biochar development from thermal TGA studies of individual food waste vege-tables and their blended systems. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-18.
- [29] Zhuang, C. H., Huangfu, W. H., You, F., Wang, W. D., Zhu, Y. S., and Fu, Z. L. (2023). Evolution and mechanisms of low-temperature oxidation and coal–oxygen coupling processes of a specific low-rank bituminous coal with various microscale particle sizes. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 43(2), 308-328.
- [30] Aıkalm, K., ve Gzke, G. (2021). Kavun ekirdeği pirolizine ait kinetik parametrelerin ve termodinamik özelliklerin belirlenmesi. *Niğde mer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(2), 723-736.
- [31] Lian, W., Wang, J., Wang, G., Gao, D., Li, X., Zhang, Z., and Hou, B. (2020). Investigation on the lignite pyrolysis reaction kinetics based on the general Arrhenius formula. *Fuel*, 268, 117364.
- [32] Yurdakul, S., Gürel, B., Varol, M., Gürbüz, H., and Kurtuluş, K. (2021). Investigation on thermal degradation kinetics and mechanisms of chicken manure, lignite, and their blends by TGA. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-11.
- [33] Aksogan Korkmaz, A., ve Toptaş, Y. (2023). Parıkan bitml şeylinin termal analiz kinetiği ve reaksiyon mekanizması. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 13(4), 1648-1660.
- [34] Yoğurtu, H. (2016). Investigation of drying characteristics of parboiled wheat kernel in a ha-logen lamp dryer and its modelling. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 2(1), 34-39.
- [35] Yan, J., Liu, M., Feng, Z., Bai, Z., Shui, H., Li, Z., and Yan, H. (2020). Study on the pyrolysis kinetics of low-medium rank coals with distributed activation energy model. *Fuel*, 261, 116359.
- [36] De Filippis, P., De Caprariis, B., Scarsella, M., and Verdone, N. (2015). Double distribution activation energy model as suitable tool in explaining biomass and coal pyrolysis behavior. *Energies*, 8(3), 1730-1744.
- [37] Xu, Y., Zhang, Y., Zhang, G., Guo, Y., Zhang, J., and Li, G. (2015). Pyrolysis characteristics and kinetics of two Chinese low-rank coals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122, 975-984.
- [38] Liu, J., Ma, J., Luo, L., Zhang, H., and Jiang, X. (2017). Pyrolysis of superfine pulverized coal. Thermogravimetric analysis. *Energy Conversion and Management*, 154, 491-502.

Research Article

## A Research on Electrode Applications: Synthesis of Nickel-Doped Graphene Oxide

Harun KAYA 

Received: 09.11.2024

Accepted: 25.03.2024

Malatya Turgut Özal University, Faculty of Engineering and Natural Sciences,  
Department of Engineering Basic Sciences, Malatya, Türkiye; harun.kaya@ozal.edu.tr

**Abstract:** In today's technology, carbon-based materials (such as graphene, graphene oxide, carbon nanotubes, etc.) have become one of the most important research areas due to a large number of applications. Graphene oxide (GO) is being investigated in many applications, especially in the energy field. In this study, GO was synthesized by a modified Hummer's method. After the synthesis of GO, nickel addition to the structure was made by the hydrothermal method. The morphological and structural properties of the synthesized GO were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray powder diffraction (XRD) and Brunauer–Emmett–Teller (BET). According to the BET results, the surface areas of untreated GO and Ni-doped graphene oxide after heat treatment at 360°C (Ni-doped GO 360) were calculated as 3.22 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 228 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectively. Electrochemical properties of GO and Ni-doped GO 360 were analyzed using cyclic voltammetry (CV), long term charge/discharge analysis and impedance spectroscopy. At the end of 1000 cycles, it was determined that the Ni-doped GO 360 electrode retained 76% of its initial capacitance.

**Keywords:** Electrochemical properties; electrode; graphene oxide; modified Hummers method

## Elektrot Uygulamaları Üzerine Bir Araştırma: Nikel Katkılı Grafen Oksit Sentezi

**Özet:** Günümüz teknolojisinde karbon bazlı malzemeler (grafen, grafen oksit, karbon nanotüpler vb.) çok sayıda uygulama nedeniyle en önemli araştırma alanlarından biri haline gelmiştir. Grafen oksit (GO), özellikle enerji olmak üzere birçok alanda araştırılmaktadır. Bu çalışmada GO, modifiye Hummers yöntemi ile sentezlenmiştir. GO sentezinden sonra hidrotermal yöntemle yapıya nikel ilavesi yapılmıştır. Sentezlenen GO'nun morfolojik ve yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını toz kırınımı (XRD) ve Brunauer–Emmett–Teller (BET) ile karakterize edilmiştir. BET sonuçlarına göre GO ve Ni katkılı 360°C'de ısıtılmış GO'nun (Ni katkılı GO 360) yüzey alanları sırasıyla 3.22 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ve 228 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. GO ve Ni katkılı GO 360'ın elektrokimyasal özellikleri siklik voltametri (CV), uzun süreli şarj/deşarj analizi ve empedans spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. 1000 döngünün sonunda, Ni katkılı GO 360 elektrodunun başlangıç kapasitesinin % 76'sını koruduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Electrochemical properties; electrode; graphene oxide; modified Hummers method

## 1. Introduction

Graphite crystal, one of the common allotropes of carbon, exhibits a three-dimensional structure by connecting strong covalent bonds of carbon atoms decoupled in hexagonal shape and weak Van Der Walls bonds between the planes. Due to the weak Van Der Walls bonds, the layers can be separated from each other very quickly. Graphite has attracted much attention recently due to its low cost, easy availability, easy conversion of graphene oxide (GO) and its derivatives into composite materials and graphene [1].

GO is a carbon-based material with 2-dimensional, oxygen-containing functional groups, and it can easily transform into graphite oxide from the oxidation of graphite and then graphene oxide by the decomposition of numerous layers [2]. GO has a wide range of applications due to the presence of oxygen-containing functional groups in its structure, the ratio of carbon atoms that hybridize  $sp^2$  to carbon atoms that hybridize  $sp^3$  is controllable, it has adjustable electronic and optical properties, and it has hydrophilic properties [3, 4].

Graphene can be produced from graphite via chemical [5, 6], chemical vapor deposition (CVD) [7, 8], mechanical [9, 10] or electrochemical [11, 12] methods.

The most important disadvantages of GO production methods are toxic and dangerous chemicals and the appearance of many toxic gases in the resulting products. In the studies conducted so far, the Hummers method, which uses a strong oxidizing agent such as  $KMnO_4$  instead of the very dangerous  $ClO_2$  and sodium nitrate instead of nitric acid, which forms a smoky acid vapor and also shortens the reaction time, has been the most advantageous [13]. This method introduced graphite into the oxidation reaction with a mixture of  $KMnO_4$ , concentrated  $H_2SO_4$  and  $NaNO_3$ . The  $Mn_2O_7$  formed here is a natural oxidant species and selectively oxidizes unsaturated aliphatic double bonds on aromatic structures [14]. The disadvantage of this method is the formation of toxic gases such as  $NO_2$  and  $N_2O_4$ . In addition, if the temperature rises above  $95^\circ C$ , there is a risk of explosion of  $KMnO_4$  and it is challenging to remove  $Na^+$  and  $NO_3^-$  ions trapped in the crystal cage from the aqueous solution [15].

Therefore, in subsequent studies, the Hummers method has been modified and ways to reduce these disadvantages have been investigated [16]. In these studies, changes have been made, such as changing the reaction conditions, using  $K_2FeO_4$  instead of  $KMnO_4$ , increasing the amount of concentrated acid instead of  $NaNO_3$ , or using  $H_3PO_4$  in combination with  $H_2SO_4$  [17].

In this study, Ni was doped to the GO structure produced using the modified Hummers method. By applying heat treatment to the obtained structure, it was studied how its electrochemical properties changed. Hence, this study aims to provide a solution to the current energy challenges in today's world.

## 2. Material and Method

GO production from graphite particles was done by the Modified Hummers method. After dissolving 0.1 M  $NiCl_2$  in 80 ml 0.1 g graphene oxide solution which obtained by modified Hummers method and adding it to the teflon-lined reactor, the hydrothermal reaction was carried out in a vacuum oven at  $150^\circ C$  for 2 hours. After 2 hours, the oven was turned off and allowed to cool to room temperature. The sample taken from the hydrothermal reactor was washed several times with pure water and ethanol and then dried at  $70^\circ C$  for 24 hours. To the DTA/TGA analysis (Figure 1) of the Ni-doped sample, heat treatment was carried out at  $360^\circ C$  to obtain the NiO phase. Heat-treated Ni-doped and undoped samples were turned into electrodes to examine their capacitive properties. Nickel Doped and undoped GO structure was used as the active material. It was ground until a homogeneous mixture of active material (90%) and PVDF (10%) was obtained. A certain amount of 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) was added to this mixture and mixed until a slurry structure was formed. This mixture was dropped onto porous Ni with a total mass of 5 mg and dried in a vacuum oven at  $90^\circ C$  and 20 mbar pressure for 24 hours.

The structure obtained after these operations used as a supercapacitor electrode and placed in a three-electrode cell where electrochemical measurements (cyclic voltammogram (CV), galvanostatic charge-discharge measurements (GCD), specific capacitance (Csp) measurements, etc.) performed.

### 3. Results and Discussion

DTA/TGA curves of GO and Ni-doped GO are shown in Figure 1. In Figure 1, weight losses are observed in two regions between 26-280°C and 280-530°C in the GO structure. A 13% mass loss in the first region depends on removing adsorbed water in the structure, and a 45% mass loss in the second region depends on removing unstable and stable functional oxygen groups in the environment [18, 19]. The DTA curves shown by the dashed line also confirm this situation.

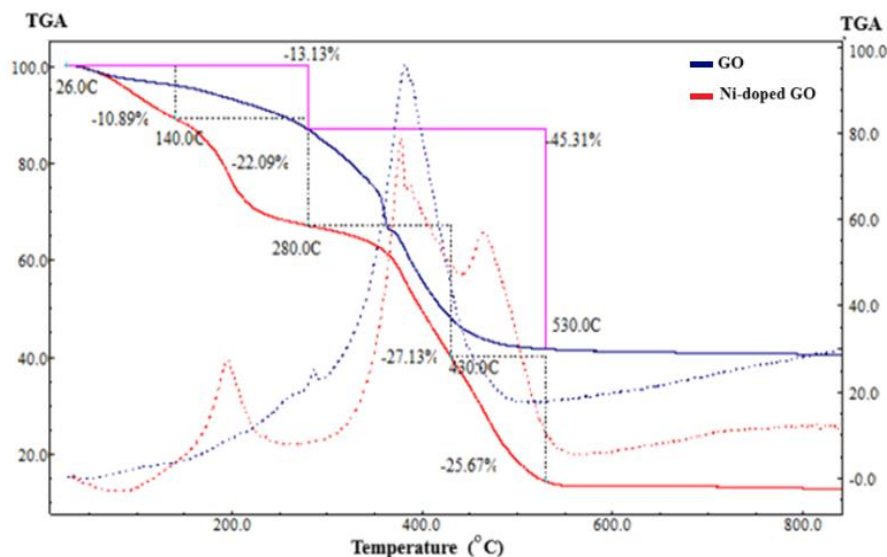


Figure 1. DTA/TGA curves of GO and Ni-doped GO.

The TGA curve shown in red indicates the Ni-doped GO. Mass loss is observed in four different regions. The mass loss occurring in 30-140°C, the first region, is due to the removal of moisture and ethanol in the environment. The second region, between 140-280°C, is caused by the thermal oxidative decaying of Ni(OH)<sub>2</sub> is considered. The third and fourth mass losses, located between 280-530°C, were caused by the environment's decaying of functional oxygen groups.

Figure 2 shows the curves of N<sub>2</sub> adsorption-desorption and change of pore width with pore digestion of the samples. All three examples show type IV isotherm according to the IUPAC classification. Micro and meso pores are located together in the structure.

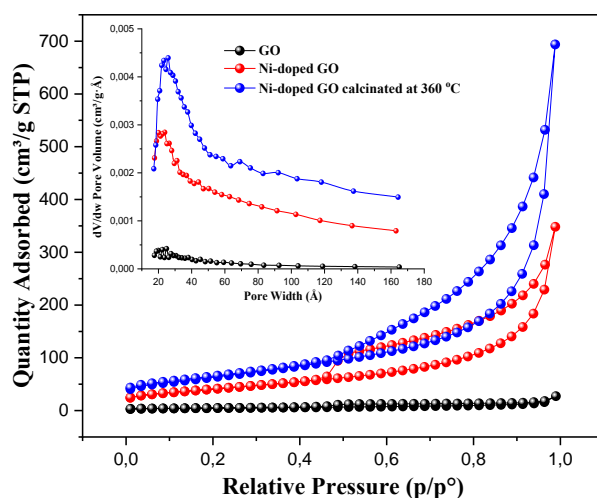
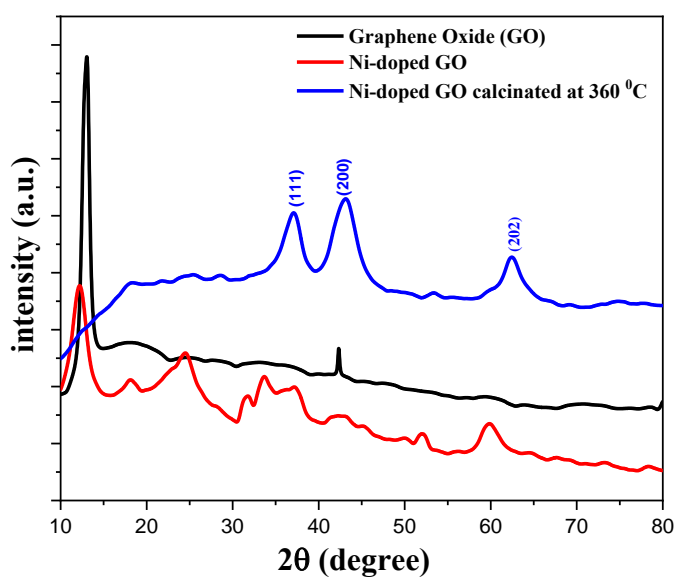


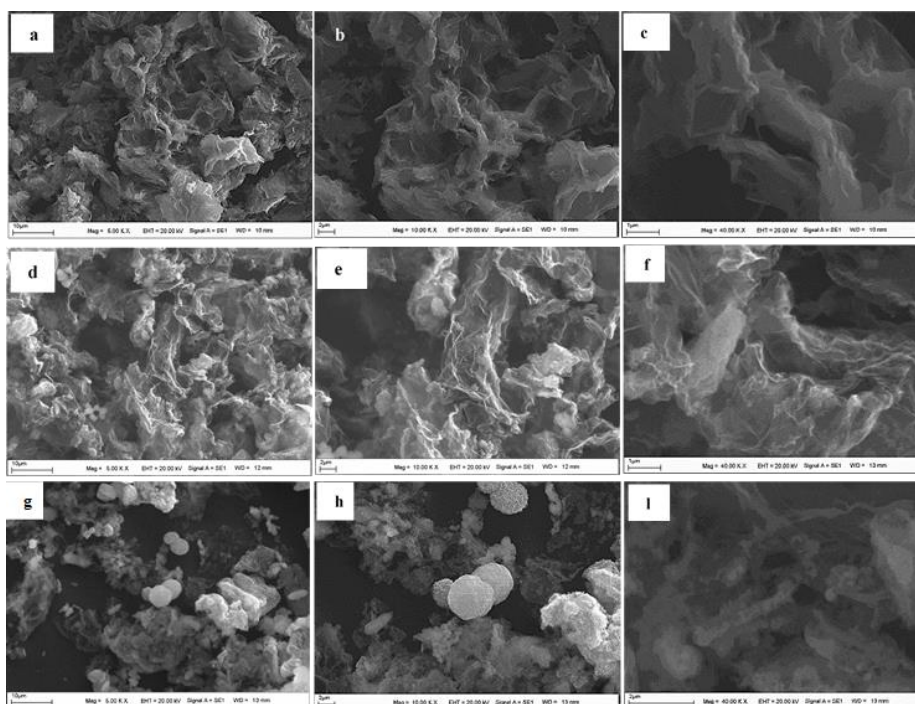
Figure 2. BET isotherm of GO, Ni-doped GO and Ni-doped GO 360. (The graph on the inside shows the pore size distribution.)

Micro and meso pores are located together in the structure. Initially, the pores varying from 2-10 nm had a density, while the pore volume increased due to Ni addition to the structure, and 360°C heat treatment was observed. The surface areas determined according to BET measurements are 3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and 228 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for GO, Ni-doped GO and Ni-doped GO 360, respectively.

Figure 3 shows the XRD spectra of the samples. The obtained spectrum for GO agrees with the literature [20-22]. As a result of the addition of Ni to the structure, peaks belonging to different nickel compounds have been observed. It has been determined that the NiO structure is formed due to applying heat treatment (calcinated) at 360°C.



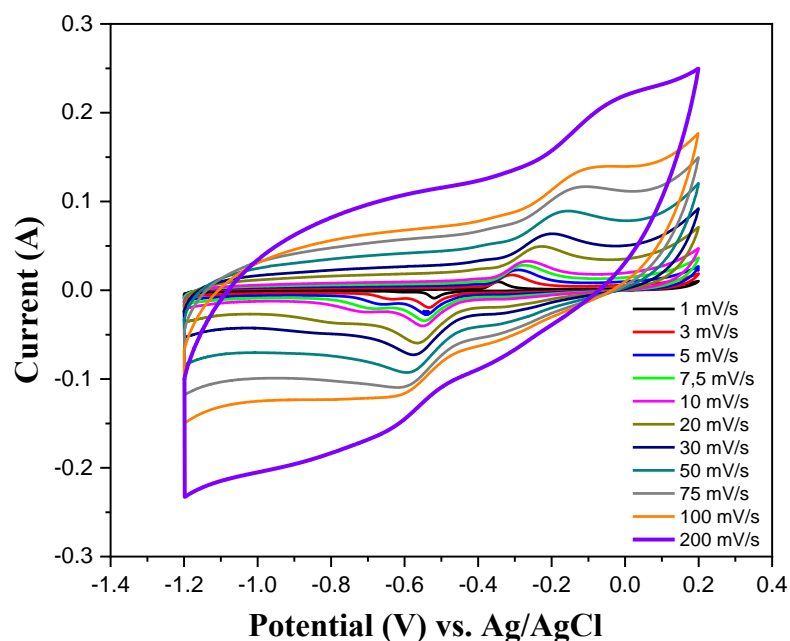
**Figure 3.** XRD spectra of GO, Ni-doped GO and Ni-doped GO 360.



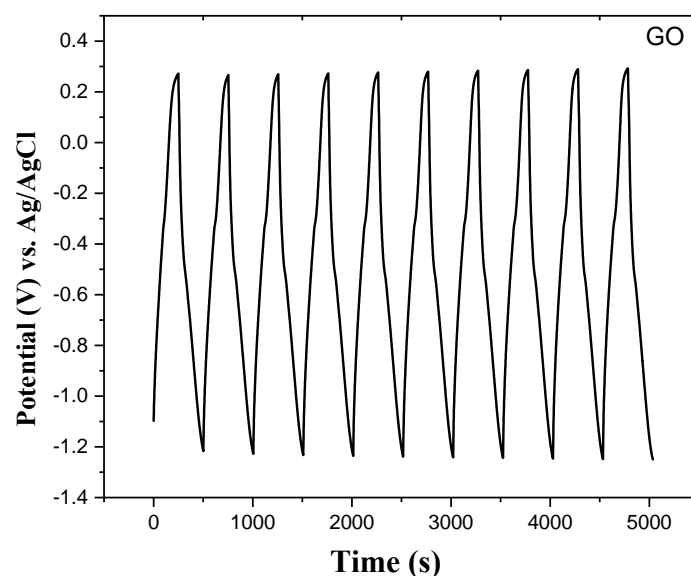
**Figure 4.** SEM images of a-c) GO d-f) Ni-doped GO g-i) Ni-doped GO 360.

GO structures obtained by the modified Hummers method are seen in Figure 4 a-c. The foliar and layered form of GO is visible. In Figure 4 d-f, the Ni-doped GO structure is present. Ni doping has occurred in GO in certain areas and widely. Figure 4 g-l shows the Ni-doped GO structure with heat treatment at 360°C. As a result of heat treatment, it has been observed that the Ni contained in the structure changes its form, and exhibits a leafy and spherical shape. This change in structure confirms the increase in surface area.

GO produced by the modified Hummers method (75%), Carbon Black (15%) and PVDF (10%) were thoroughly ground by mixing in a zirconium mortar for a certain period. Then, it was pressed after adding a certain amount to the Ni foam. The CV curves of the electrode prepared in this way at different scanning speeds in a 6 M KOH solution are given in Figure 5.



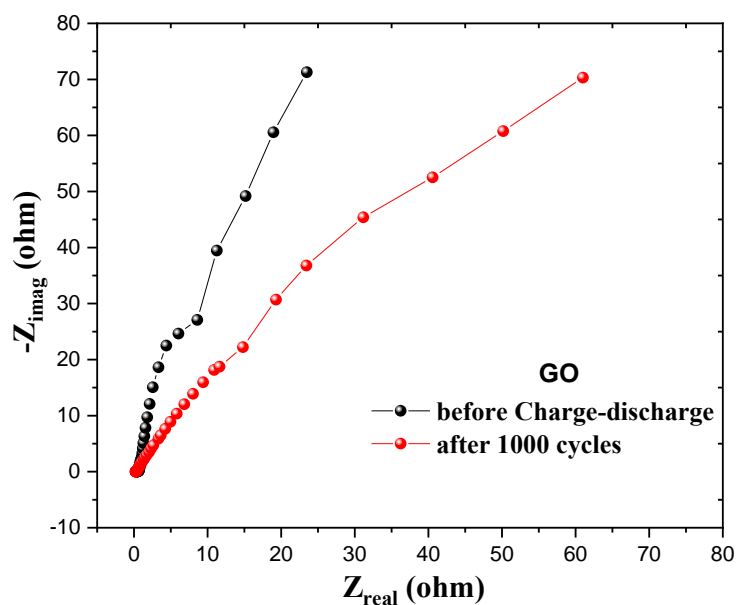
**Figure 5.** CV curves of the GO electrode at different scanning rates.



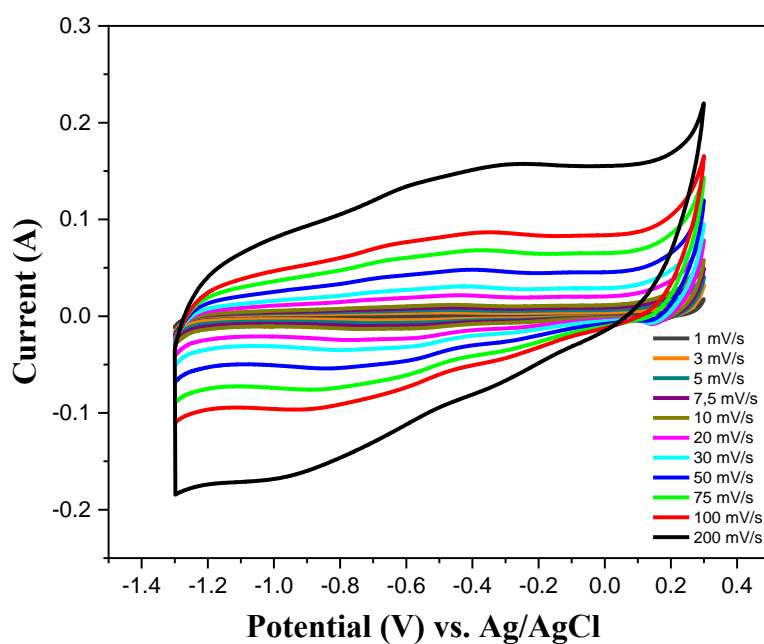
**Figure 6.** The first ten charge-discharge curves of the GO electrode.

Reduction and oxidation peaks around -0.6 and -0.2 are formed as a result of redox reactions between the electrode and the solution. These redox reactions indicate that the resulting electrode has pseudocapacitive behavior [23-25].

Figure 6 is the first ten charge-discharge curves taken in a three-electrode cell within 6 M KOH of the GO electrode. The fact that the curves obtained are in the shape of a sawtooth indicates that this electrode's capacitive behavior is good [26-29].



**Figure 7.** Electrochemical impedance spectroscopy curves at the open circuit potential of the GO electrode.



**Figure 8.** CV curves of the Ni-doped GO electrode at different scanning speeds.



Figure 7 shows the impedance spectra of the same electrode after the first and 1000 cycle charge-discharge process. The fact that the slopes of the curves obtained as a result of electrochemical impedance spectroscopy are more than  $45^\circ$  is associated with the suitable capacitive property of the electrode [30-32]. The slope of the electrochemical impedance curves of the GO electrode used in the study was initially around  $70^\circ$ . This value decreased to around  $47^\circ$  at the end of 1000 cycles. As a result, it was determined that the GO electrode showed capacitive behavior.

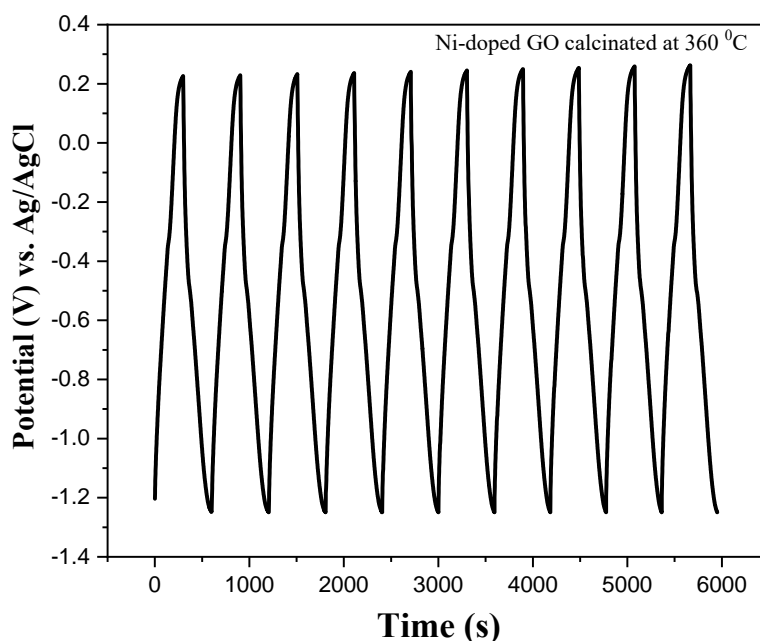
The CV curves of the electrode Ni-doped GO at different scanning speeds in a 6 M KOH solution are given in Figure 8.

The reduction and oxidation peaks observed around -0.6 and -0.2 with the addition of Ni to the structure are not observed. The shape of the curves is quite similar to the rectangular shape observed in ideal capacitors [33-35].

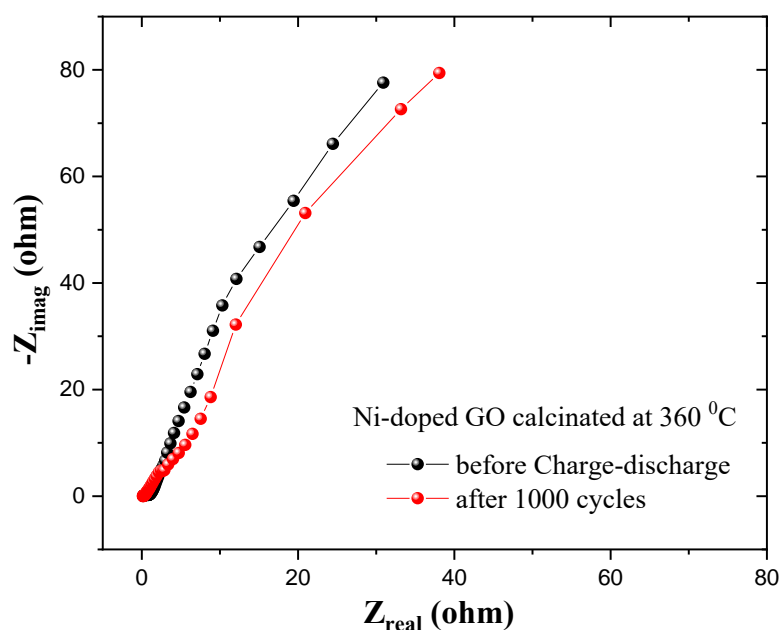
Figure 9 is the first ten charge-discharge curves taken in a three-electrode cell within 6 M KOH of the Ni-doped GO electrode. While the addition of Ni to the structure does not create a difference in the potential value of charge-discharge, it has caused an increase in charge-discharge time.

The electrochemical impedance spectroscopy results are given in Figure 10. The slope of the curve is around  $63^\circ$ . As a result, adding Ni to the structure has improved the capacitive properties of GO electrodes by producing the modified Hummers method.

In Fig 11, the change of the specific capacitance of the GO and Ni-doped GO 360 electrodes with a charge-discharge cycle is given. The charge-discharge tests were performed at  $1 \text{ Ag}^{-1}$  for both electrodes. The specific capacitance of the GO electrode, which was  $181 \text{ Fg}^{-1}$  at the beginning, decreased to  $166 \text{ Fg}^{-1}$  after 1000 cycles of charge-discharge. The initial capacitance of the Ni-doped GO 360 electrode decreased from  $246 \text{ Fg}^{-1}$  to  $187 \text{ Fg}^{-1}$  after 1000 cycles. The addition of Ni to the structure and the application of heat treatment increased the surface area, as well as increased the specific capacitance accurately.



**Figure 9.** The first ten charge-discharge curves of the Ni-doped GO electrode.



**Figure 10.** Electrochemical impedance spectroscopy curves at the open circuit potential of the Ni-doped GO 360 electrode.

#### 4. Conclusion

In this study, nickel was added to the graphene oxide structure obtained by the modified Hummers method and heat treatment was applied at 360°C. It has been determined from XRD that the nickel contained in the structure is transformed into a NiO structure as a result of heat treatment. In addition, the surface area of the structure obtained by nickel doping and heat treatment has increased from 3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> to 228 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. While the specific capacitance of GO produced by Hummer was 166 F/g, it increased to 187 F/g as a result of the addition of Nickel to the structure. However, an increase in specific capacitance has also been observed as a result of nickel doping and heat treatment. After long-term charge-discharge tests, it was found that the Ni-doped GO 360 electrode retained 76% of its initial capacitance.

#### Conflict of Interest

The authors report no conflict of interest relevant to this article.

#### Research and Publication Ethics Statement

The authors declare that this study complies with research and publication ethics

#### References

- [1] Moosa, A., and Abed, M. (2021). Graphene preparation and graphite exfoliation. *Turkish Journal of Chemistry*, 45(3), 493-519.
- [2] Brisebois, P. P., and Siaj, M. (2020). Harvesting graphene oxide—years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(5), 1517-1547.
- [3] Paulchamy, B., Arthi, G., and Lignesh, B. D. (2015). A simple approach to stepwise synthesis of graphene oxide nanomaterial. *J Nanomed Nanotechnol*, 6(1), 1.

- [4] Sun, L., and Fugetsu, B. (2013). Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Materials Letters*, 109, 207-210.
- [5] Lalire, T., Otazaghine, B., Taguet, A., and Longuet, C. (2022). Correlation between multiple chemical modification strategies on graphene or graphite and physical/electrical properties. *FlatChem*, 33, 100376.
- [6] Nimbalkar, A. S., Tiwari, S. K., Ha, S. K., and Hong, C. K. (2020). An efficient water saving step during the production of graphene oxide via chemical exfoliation of graphite. *Materials Today: Proceedings*, 21, 1749-1754.
- [7] Song, Y., Zou, W., Lu, Q., Lin, L., and Liu, Z. (2021). Graphene transfer: Paving the road for applications of chemical vapor deposition graphene. *Small*, 17(48), 2007600.
- [8] Zhang, J., Wang, F., Shenoy, V. B., Tang, M., and Lou, J. (2020). Towards controlled synthesis of 2D crystals by chemical vapor deposition (CVD). *Materials Today*, 40, 132-139.
- [9] Li, C. B., Li, Y. J., Zhao, Q., Luo, Y., Yang, G. Y., Hu, Y., and Jiang, J. J. (2020). Electromagnetic interference shielding of graphene aerogel with layered microstructure fabricated via mechanical compression. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(27), 30686-30694.
- [10] Pastore Carbone, M. G., Manikas, A. C., Souli, I., Pavlou, C., and Galiotis, C. (2019). Mosaic pattern formation in exfoliated graphene by mechanical deformation. *Nature Communications*, 10(1), 1572.
- [11] Salverda, M., Thirupathi, A. R., Pakravan, F., Wood, P. C., and Chen, A. (2022). Electrochemical exfoliation of graphite to graphene-based nanomaterials. *Molecules*, 27(24), 8643.
- [12] Pingale, A. D., Owhal, A., Katarkar, A. S., Belgamwar, S. U., and Rathore, J. S. (2021). Facile synthesis of graphene by ultrasonic-assisted electrochemical exfoliation of graphite. *Materials Today: Proceedings*, 44, 467-472.
- [13] Laçin, Ö., and Dönmez, B. (2021). Modifiye Hummers Yöntemi ile Elde Edilen Grafen Oksit Sentezleri İçin: Kısım3, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (28), 985-989.
- [14] Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., and Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 228-240.
- [15] Lavin-Lopez, M. D. P., Romero, A., Garrido, J., SanchezSilva, L., and Valverde, J. L. (2016). Influence of different improved hummers method modifications on the characteristics of graphite oxide in order to make a more easily scalable method. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(50), 12836-12847.
- [16] Koçak, B., and Çelikkan, H. (2021). A novel and highly sensitive reduced graphene oxide modified electrochemical sensor for the determination of chlorpyrifos in real sample. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 7(1), 1-12.
- [17] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., and Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814.
- [18] Niu, Y., Zhang, Q., Li, Y., Fang, Q., and Zhang, X. (2017). Reduction, dispersity and electrical properties of graphene oxide sheets under low-temperature thermal treatments. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 729-733.

- [19] Wojtoniszak, M., Chen, X., Kalenczuk, R. J., Wajda, A., Łapczuk, J., Kurzewski, M., and Boro-wiak-Palen, E. (2012). Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 89, 79-85.
- [20] Aliyev, E., Filiz, V., Khan, M. M., Lee, Y. J., Abetz, C., and Abetz, V. (2019). Structural char-acterization of graphene oxide: Surface functional groups and fractionated oxidative debris. *Nano-materials*, 9(8), 1180.
- [21] Surekha, G., Krishnaiah, K. V., Ravi, N., and Suvarna, R. P. (2020, March). FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method. *In Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1495, No. 1, p. 012012). IOP Publishing.
- [22] Adel, M., Ahmed, M. A., Elabiad, M. A., and Mohamed, A. A. (2022). Removal of heavy metals and dyes from wastewater using graphene oxide-based nanomaterials: A critical review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 18, 100719.
- [23] Chao, D., and Fan, H. J. (2019). Intercalation pseudocapacitive behavior powers aqueous batter-ies. *Chem*, 5(6), 1359-1361.
- [24] Munteshari, O., Lau, J., Likitchawankun, A., Mei, B. A., Choi, C. S., Butts, D., Dunn, B.S., and Pilon, L. (2019). Thermal signature of ion intercalation and surface redox reactions mechanisms in model pseudocapacitive electrodes. *Electrochimica Acta*, 307, 512-524.
- [25] Jiang, Y., and Liu, J. (2019). Definitions of pseudocapacitive materials: a brief review. *Energy and Environmental Materials*, 2(1), 30-37.
- [26] Surendran, V., Arya, R. S., Vineesh, T. V., Babu, B., and Shaijumon, M. M. (2021). Engineered carbon electrodes for high performance capacitive and hybrid energy storage. *Journal of Energy Stor-age*, 35, 102340.
- [27] Joshi, B., Samuel, E., Kim, Y. I., Yarin, A. L., Swihart, M. T., and Yoon, S. S. (2021). Electro-statically sprayed nanostructured electrodes for energy conversion and storage devices. *Advanced Functional Materials*, 31(14), 2008181.
- [28] Sitaaraman, S. R., Santhosh, R., Kollu, P., Jeong, S. K., Sellappan, R., Raghavan, V., Jacob, C., and Grace, A. N. (2020). Role of graphene in NiSe<sub>2</sub>/graphene composites-Synthesis and testing for electrochemical supercapacitors. *Diamond and Related Materials*, 108, 107983.
- [29] Ahmed, A., Rafat, M., and Ahmed, S. (2020). Activated carbon derived from custard apple shell for efficient supercapacitor. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 11(3), 035013.
- [30] Yavarian, M., Melnik, R., and Mišković, Z. L. (2023). Modeling of charging dynamics in elec-trochemical systems with a graphene electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 946, 117711.
- [31] Tanwar, S., Singh, N., and Sharma, A. L. (2022). Structural and electrochemical performance of carbon coated molybdenum selenide nanocomposite for supercapacitor applications. *Journal of Energy Storage*, 45, 103797.
- [32] Laschuk, N. O., Easton, E. B., and Zenkina, O. V. (2021). Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry. *RSC Advances*, 11(45), 27925-27936.

[33] Yuan, Y., Yuan, W., Wu, Y., Wu, X., Zhang, X., Jiang, S., Zhao, B., Chen, Y., Yang, C., Ding, L., Tang, Z., Xie, Y., and Tang, Y. (2023). High-Performance all-printed flexible micro-supercapacitors with hierarchical encapsulation. *Energy and Environmental Materials*, e12657.

[34] Liang, T., Mao, Z., Li, L., Wang, R., He, B., Gong, Y., Jin, J., Yan, C., and Wang, H. (2022). A mechanically flexible necklace-like architecture for achieving fast charging and high capacity in advanced lithium-ion capacitors. *Small*, 18(27), 2201792.

[35] Gharbi, O., Tran, M. T., Tribollet, B., Turmine, M., and Vivier, V. (2020). Revisiting cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy analysis for capacitance measurements. *Electrochimica Acta*, 343, 136109.

Research Article

## The Investigation of Efficiency of Pheophorbide-A Mediated Sonodynamic Therapy on Prostate Cancer 3d Cell Culture Model

Mehran AKSEL<sup>1,\*</sup> , Ömer ERDOĞAN<sup>2</sup> , Mehmet BİLGİN<sup>1</sup> 

Received: 22.11.2023

Accepted: 02.05.2024

<sup>1</sup> Adnan Menderes University, Faculty of Medicine, Department of Biophysics, Aydın, Türkiye; mehran.aksel@adu.edu.tr; mdbilgin@gmail.com

<sup>2</sup> Gaziantep Islamic Science and Technology University, Faculty of Medicine, Department of Biochemistry, Gaziantep, Türkiye; omer.erdogan@gibtu.edu.tr

\*Corresponding author

**Abstract:** The aim of this study is to investigate the effectiveness of fforbid-a-mediated sonodynamic therapy in a 3D prostate cancer cell model. The effect of fforbid-a-mediated sonodynamic therapy was examined by crystal violet staining in a 3D cell culture model created using human PC3 cells. Furthermore, apoptosis mechanisms were analyzed using Hoechst and propidium iodide staining (HOPI), and the levels of total oxidant (TOS) and total antioxidant (TAS) were assessed biochemically using corresponding kits. Crystal violet staining was employed to assess the effectiveness of sonodynamic therapy facilitated by pheophorbide-a, revealing a substantial 75% reduction in the viability of cancer cells. HOPI staining results indicated that there was no noteworthy increment in the count of apoptotic cells in the control, drug-only, or ultrasound-only groups. However, a remarkable 80% increase in apoptotic cell count was observed following pheophorbide-a-mediated sonodynamic treatment. Additionally, biochemical measurements demonstrated elevated levels of Total Oxidant Status (TOS) and decreased levels of Total Antioxidant Status (TAS) in the treatment groups in comparison to the control groups. Based on the acquired data, it was established that pheophorbide-a-induced sonodynamic therapy for prostate cancer treatment diminishes cell viability by inducing apoptosis through oxidative stress in a 3D cell culture system.

**Keywords:** 3D cell culture model; Pheophorbide-a; sonodynamic therapy; prostate cancer; PC3

### 3 Boyutlu Prostat Kanseri Hücre Modelinde Fforbid-A Aracılı Sonodinamik Tedavinin Etkinliğinin Araştırılması

**Özet:** Bu çalışmanın amacı 3 boyutlu prostat kanseri hücre modelinde fforbid-a aracılı sonodinamik tedavinin etkinliğinin araştırılmasıdır. İnsan PC3 hücreleri kullanılarak oluşturulmuş 3D hücre kültürü modelinde fforbid-a aracılı sonodinamik tedavinin etkisi kristal violet boyama ile incelenmiştir. Ayrıca apoptoz mekanizmaları hoechst ve propidiyum iyodid boyama (HOPI) ile gerçekleştirilmiş, biyokimyasal değerlendirmeler ise total oksidan (TOS) ve total antioksidan (TAS) seviyeleri aynı isimli kitler

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kristal violet boyama sonucunda fiyorbid-a aracılı sonodinamik tedavinin etkinliği incelenmiş ve kanser hücrelerin canlılığında %75 oranında azalma olduğu gözlenmiştir. HOPI boyama sonuçlarına göre kontrol ve sadece ilaç ya da sadece ultrases gruplarında apoptotik hücre sayısında anlamlı bir artış gözlenmemişken, fiyorbid-a aracılı sonodinamik tedavi sonrası apoptotik hücrelerin sayısında %80 oranında artış görülmüştür. Son olarak biyokimyasal ölçümler sonucunda kontrol gruplarına kıyasla tedavi gruplarında TOS seviyelerinde artış, TAS seviyesinde azalma gözlenmiştir. Elde edilen verilerden, prostat kanseri tedavisinde fiyorbid-a aracılı sonodinamik tedavinin hücre canlılığını oksidatif stres üzerinden apoptoza yol açarak azalttığı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** 3D hücre modeli; Fiyorbid-a; Sonodinamik Tedavi; Prostat kanseri; PC3

---

## 1. Introduction

Prostate cancer ranks as the second most prevalent cancer among males, resulting in approximately 1.3 million deaths worldwide [1]. Despite its high incidence, our understanding of its metastasis and pathogenesis remains limited, necessitating the utilization of various investigative approaches. In recent years, alongside traditional two-dimensional (2D) *in vitro* and *in vivo* studies, three-dimensional (3D) cell culture methods have emerged and gained attention as they offer a more comprehensive representation of the disease. The incorporation of 3D cell culture models in cancer research has garnered increasing interest, primarily due to their ability to recreate tissue architecture and the extracellular matrix (ECM), which play significant roles in shaping tumor cell responses to microenvironmental cues [2]. These models hold particular importance in generating scientifically robust data, as they closely mimic *in vivo* conditions. Specifically, 3D cell culture models emulate the ECM of tissues through various techniques, enabling improved representation of cell-cell and cell-matrix interactions compared to conventional 2D cell culture models [3].

The management of prostate cancer typically involves the utilization of treatment modalities such as surgical interventions, radiation therapy, and hormone therapy. Nevertheless, the side effects associated with these interventions have a substantial impact on the patients' quality of life. For this reason, there is a need for different, non-invasive and less toxic alternative treatments to be an alternative to prostate cancer treatment [4,5]. Sonodynamic therapy (SDT) is an emerging and evolving therapeutic approach among alternative modalities, aiming to induce cellular demise through the activation of an ultrasound-responsive agent at specific frequencies [6]. SDT has emerged as a therapeutic strategy that draws its foundation from the fundamental principles of photodynamic therapy (PDT). SDT aims to provoke cell death and/or apoptosis by leveraging the generation of reactive oxygen species (ROS), with a specific emphasis on singlet oxygen. This process occurs through the interaction between photosensitizing agents and light, thereby facilitating the production of ROS [7]. The principal mechanism underlying SDT can be attributed to the non-thermal effect, specifically the phenomenon known as cavitation. Cavitation arises from the generation, expansion, and subsequent collapse of microbubbles within an environment stimulated by ultrasound. Essentially, under the influence of ultrasonic irradiation, certain microbubbles within the liquid medium experience growth and contraction, leading to ultrasonic cavitation. This process ultimately results in the production of free radicals (including H, OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and superoxide) through the breakdown of water molecules [8]. On the other hand, produced free radicals induce apoptotic pathways and cause cells via apoptosis pathway [9–11]. In summary, the aim of this study was to evaluate the efficacy and elucidate the underlying mechanisms of pheophorbide-a-mediated sonodynamic therapy in a three-dimensional (3D) cell culture model of prostate cancer. This study stands as a pioneering investigation in the field, as it represents the first exploration of sonodynamic therapy specifically within the framework of 3D cell culture models.

## 2. Material and Methods

Propidium iodide, Pheophorbide-a and Hoechst 33342 dye were procured from Sigma Aldrich (Taufkirchen, Germany) for experimental purposes. The PC3 cell line, derived from human prostate cancer, was procured from Biologend (San Diego, CA) and ATCC (Manassas, VA) for the purpose of this study.

## 2.1. 2D Cell Culture

In order to examine the influence of pheophorbide-a-mediated sonodynamic therapy on 3D cell culture, RPMI 1640 medium (Sigma-Aldrich, Germany) was used to employed and cultured on prostate cells. The growth medium was composed of 10% FBS (fetal bovine serum, Sigma-Aldrich, Germany), 1% L-glutamine, and 1% streptomycin- penicillin (Sigma-Aldrich, Germany). The cells were initially seeded in a 75 cm<sup>2</sup> flask and maintained at a temperature of 37°C in a humidified incubator with 5% CO<sub>2</sub> in air until they reached an approximate confluence of 80%. Upon reaching this confluence, the cells were harvested to facilitate subsequent experimental procedures.

## 2.2. 3D Cell Culture

Once 1% agarose gel was prepared for 3D cell culture model. For this, 1 gram of agarose was weighed and placed in a 250 mL Erlenmeyer flask. Then, 100 mL of distilled water was added and this mixture was heated in a microwave oven until the agarose dissolved. After the gel-like mixture reached 40 °C, 6-well microplates were covered with agarose, with 2 mL of agarose in each well. Then, the prepared PC3 cells were seeded into the wells as drops with 5000 cells in each well. Commercially available ECM was then seeded according to the kit descriptions.

## 2.3. Pheophorbide-a-mediated Sonodynamic Treatment

Following the preparation of the 3D cell model, the cells were randomly allocated to different experimental groups, including a control group, a pheophorbide-a (Pha) alone group, an ultrasound alone (US) group, and a group receiving combined treatment with Pha and ultrasound (SDT). Subsequently, varying concentrations of Pha (0, 0.1, 0.2, 0.5, 1, and 5 µM) were added to the respective groups, and the cells were incubated for a duration of 4 hours. Following the designated incubation period, the cells underwent ultrasound treatment utilizing a Sonidel SP100 sonoprotator (Sonidel Ltd., Ireland) that operated at an intensity of 0.5 W/cm<sup>2</sup> and frequency of 1.0 MHz. The ultrasound treatment lasted for 60 seconds, resulting in the formation of the SDT and ultrasound-alone groups. Following the treatment, the cells were cultured in fresh medium and allowed to incubate for an additional 24 hours.

## 2.4. Cytotoxicity Tests

The cytotoxicity of Pha-mediated SDT was evaluated using crystal violet staining. Following the treatment period, each well was supplemented with 40 µl of MTT dye and incubated for a duration of 4 hours. Subsequently, the cell medium was aspirated, and 100 µl of dimethyl sulfoxide (DMSO) was added to each well. The spectral absorbance of the specimens was assessed within the 560-620 nm wavelength spectrum employing a plate-reading apparatus (Thermo Multiskan SPECTRUM, Waltham, MA). All trials were iterated thrice, and the mean absorbance value from the triplicate measurements was employed for determining cell viability through the subsequent equation (Equation 1.):

Equation 1:

$$\% \text{ Cell Viability: } (\text{OD}_{\text{control}} - \text{OD}_{\text{sample}}) / (\text{OD}_{\text{control}} - \text{OD}_{\text{blank}})$$

## 2.5. Detection of Cell Apoptosis



The assessment of the apoptotic pathway involved the utilization of staining techniques such as Hoechst 33342 and propidium iodide. Subsequent to the treatments, the cells were collected, and a 50  $\mu$ l cell suspension was combined with a mixture of Hoechst 33342 and propidium iodide (5  $\mu$ l). The mixture was gently mixed and incubated for 1 hour to enable accurate measurement of apoptosis. Following this, a volume of 30  $\mu$ l from the cellular solution was applied onto a slide and examined using a fluorescent microscope (Olympus BX51, Tokyo, Japan) for imaging objectives. The quantification of viable, apoptotic, and necrotic cells was performed utilizing ImageJ software (NIH, MD, USA).

## 2.6. Biochemical Tests

Biochemical analyses were performed to evaluate the Total Antioxidant Status (TAS) and Total Oxidant Status (TOS) utilizing specific assay methods. The TAS level in cell lysates was determined using a commercially available kit from Rel Assay (Rel Assay Kit Diagnostics). Trolox, a water-soluble analog of vitamin E, was utilized as the calibration standard for quantification. The results were expressed as millimoles of Trolox equivalents per liter (mmol Trolox equiv./L). The TOS level in cell lysates was measured using another commercial kit from Rel Assay (Rel Assay Kit Diagnostics), employing hydrogen peroxide as the calibration standard. The results were expressed as micromoles of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> equivalents per liter ( $\mu$ mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> equiv./L).

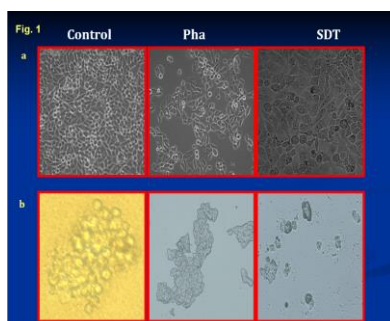
## 2.7 Statistical analysis

Statistical analysis was carried out employing GraphPad Prism software (GraphPad Software, Inc., La Jolla, CA, USA). Disparities in variances were evaluated through one-way analysis of variance (ANOVA), followed by Dunnett's multiple comparison test as a post-hoc analysis. Statistical significance was defined as p-values equal to or less than 0.05. (\*p < 0.05, \*\*p < 0.01, \*\*\*p < 0.001).

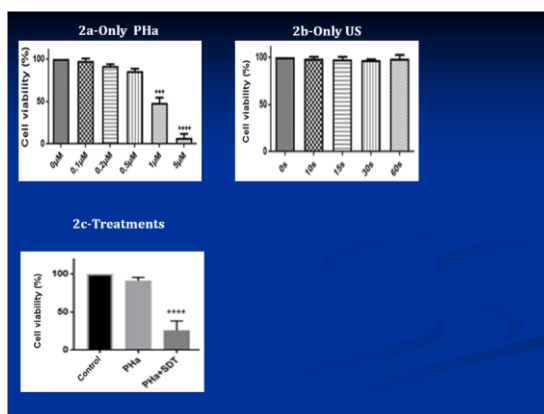
## 3. Results

### 3.1. Cytotoxic Effects of Pheophorbide-a-Mediated Treatments on Prostate Cancer Cells

The cellular morphological changes in control, drug-only, and Pha-mediated SDT groups were examined under light microscopy (Figure-1). The statistically significant reduction in cell count observed within the treatment group is consistent with the results obtained from 3D models (Figure-1b). The cytotoxic impact of pheophorbide-a (Pha)-mediated sonodynamic therapy was evaluated using the MTT assay, and the results showed that the cytotoxic effects of Pha alone and ultrasound alone did not elicit significant outcomes on prostate cells (Figure 2a-2b). Conversely, the combined application of Pha and sonodynamic therapy (Pha-SDT) exhibited a substantial reduction in cell viability, specifically targeting prostate cancer cells (Figure-2c) (p < 0.0001).



**Figure 1.** 2D and 3D morphological images of PC3.

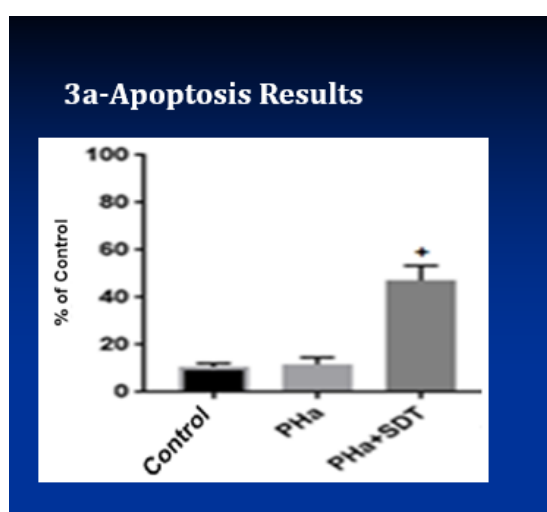


**Figure 2.** The cytotoxic efficacy of a) drug alone, b) US alone, and c) SDT treatments on PC3 cells was evaluated.

The data are presented as the mean  $\pm$  standard error of the mean (SEM). Statistical analysis was performed using the One-Way ANOVA test, followed by Dunnett's multiple comparison test as a post-hoc analysis. P-values equal to or less than 0.05 were considered statistically significant (\* $p < 0.05$ , \*\* $p < 0.01$ , \*\*\* $p < 0.001$ , \*\*\*\* $p < 0.0001$ ) compared to the untreated control group.

### 3.2. Induction of Apoptosis in PC3 Cells Following Treatment

Hoechst 33258 and propidium iodide dyes were utilized for the investigation of the effects of treatments on the apoptosis mechanism and the results are presented in Figure 3. The results illustrate that the groups subjected to SDT, PDT, and Simultaneous Sonodynamic and Photodynamic Therapy (SPDT) exhibited a notable elevation in apoptotic cell populations compared to the other groups ( $p=0.0381$ ) (Figure-3). Remarkably, the SDT group demonstrated the highest increase in apoptotic cells, aligning with the findings obtained from the MTT assay.



**Figure 3.** Apoptosis assessment was conducted by determining the percentage of apoptotic cells in PC3 cells.

The data are presented as the mean  $\pm$  standard error of the mean (SEM). Statistical analysis was performed using the One-Way ANOVA test, followed by Dunnett's multiple comparison test as a post-hoc analysis. P-values equal to or less than 0.05 were considered statistically significant (\* $p < 0.05$ , \*\* $p < 0.01$ , \*\*\* $p < 0.001$ , \*\*\*\* $p < 0.0001$ ) compared to the untreated control group.

### 3.3. Results of Biochemical Analysis Following Treatments

Consistent with prior research, it is well-established that the generation of oxygen species during SDT can elicit necrosis or apoptosis in PC3 cells. The degree of membrane lipid oxidation can be evaluated by measuring the levels of Total Antioxidant Status (TAS) and Total Oxidant Status (TOS). In our study, we observed a decrease in TAS levels across all drug and SDT groups, accompanied by an increase in TOS levels. Notably, cells treated with 1  $\mu\text{M}$  Pha and 1  $\mu\text{M}$  Pha-mediated SDT exhibited a substantial reduction in TAS levels and a pronounced elevation in TOS levels (Table-1).

**Table 1.** *The biochemical findings of the control, drug-alone, and treatment groups were assessed.*

	TAS (mmol Trolox Equiv./L)	TOS ( $\mu\text{mol H}_2\text{O}_2$ Equiv/L)
Control	1.66	2.34
Ultrasound	1.54	6.4
Drug 0.25 $\mu\text{M}$	0.97	8.19
Drug 1 $\mu\text{M}$	1.1	7.8
Drug 0.25 $\mu\text{M}$ + Ultrasound	1.49	9.18
Drug 1 $\mu\text{M}$ + Ultrasound	0.68	9.42

## 4. Discussion

This study represents the inaugural investigation, elucidating the comparative antitumor effect and potential underlying mechanism of Pheo-mediated SDT using a 3D cell model of prostate cancer. In the last days, three-dimensional (3D) cell culture models has a great attention due to its ability to better mimic the in vivo and microenvironment of in vitro cultured cancer models [3,12]. 3D models better than 2D models to show basic properties of cell morphology, cell proliferation, cell differentiation and others [13]. Additionally, 3D models are important for ethical problems of animals using in cancer studies [14]. 3D cancer models are obtain for many cancer types as prostate cancer by using with different procedures [15]. Grayson et al. established that three-dimensional (3D) cultures outperform 2D cell culture models due to their ability to physiologically mimic the intricate cell-cell and cell-matrix interactions observed in solid tumors. Moreover, this approach exhibits high reproducibility, enabling more efficient characterization of drug testing and potentially closing the disparity between in vitro and in vivo experiments. Consequently, these advancements hold promise for the development of patient-specific therapies [16]. Safari et al suggested that human amniotic mesenchymal stromal cells (hAMSCs) were good candidate for inhibition prostate cancer cells in 3D cell culture [17]. In another study, it was shown in

3D cell culture prostate cancer model that androgen receptor and filamin A complex a new suitable marker for prostate diagnosis and treatment [18]. As a result, 3D models are suitable and great potential

for cancer researches. As our knowledge, this is the first study of investigation sonodynamic therapy of 3D cell culture model.

Because of prostate cancer heterogeneous a wide range of treatment models are using in prostate cancer treatment. In clinical settings, localized prostate cancer is typically managed through surgical intervention, brachytherapy, or external beam radiotherapy. Nevertheless, these therapeutic interventions come with diverse adverse effects, including urinary incontinence, erectile dysfunction, and the risk of collateral damage to adjacent organs and healthy tissues [19,20]. Consequently, there has been an increasing focus on the development of alternative therapies, such as sonodynamic therapy, in recent years, aiming to address the limitations associated with the existing treatment modalities for prostate cancer [21–24]. Sonodynamic therapy is a new and minimally invasive anti-cancer therapy that uses synergetic efficiency of therapeutic ultrasound and a chemical agent called sonosensitizer [24]. In addition, using therapeutic ultrasound in sonodynamic therapy provide an advantage in deeper tumor like prostate cancer [25]. The scientific literature contains a limited number of studies exploring the efficacy of SDT mediated by various sonosensitive agents for specific cancer types [26,27]. Pha is used in some SDT studies [6,23,28], However, this study represents the first instance of demonstrating the effectiveness of pheophorbide-a (Pha)-mediated SDT on a three-dimensional (3D) cell model of prostate cancer. Umemura et al. conducted investigations under both in vivo and in vitro conditions, proposing Pha as a promising sensitizer for SDT in cancer treatment. The results of their investigations provided additional evidence demonstrating that pheophorbide-a-mediated SDT induced cellular damage in both in vitro and in vivo sarcoma cell models, thereby underscoring its superior efficacy when compared to hematoporphyrin [7]. In addition, Jin investigated Pha-mediated SDT on mouse squamous cell carcinoma (SCC) model and they found that this modality could be very useful for treatment of non-superficial or nodular tumors [29]. The administration of pheophorbide-a (Pheo) at a concentration of 50 µg/mL has been shown to lack notable cytotoxic effects on normal human umbilical vein endothelial cells (HUVEC) [30]. However, when Pheo concentrations range from 3 to 5 µM, it has been observed to hinder the growth of LNCaP cells [31]. Moreover, Xu et al. [32] have proposed that Pheo exhibits toxicity on LNCaP cell lines at concentrations exceeding 4.8 µM. Consistent with these observations, our assessments of cell viability demonstrate that pheophorbide-a-mediated SDT hinders cell proliferation in PC3 prostate cancer cell lines. This outcome aligns with earlier SDT investigations that utilized distinct cell lines and sensitizers [7,29].

## 5. Conclusion

The primary objective of this study was to explore the potential of pheophorbide-a (Pha)-mediated sonodynamic therapy in a three-dimensional (3D) cell model of prostate cancer. PC3 prostate cancer cell lines were utilized in this investigation, known for their aggressive nature and androgen independence. The findings indicate that Pha-mediated SDT significantly reduced the viability of cancer cells. This effect may be attributed to the generation of oxygen species, which potentially induce apoptosis and influence apoptotic pathways, thereby contributing to the production of apoptotic cells following the treatments. In conclusion, this study highlights the potential of Pha as a promising therapeutic approach when combined with sonodynamic therapy.

## Acknowledgements

This study was supported by the Aydın Adnan Menderes University Scientific Research Fund (grant number TPF-20002).

## Conflict Of Interest Declaration

As the authors of this article, we declare that there is no conflict of interest. Therefore, the content of this study has been presented in a neutral and objective manner.

## Research And Publication Ethics Statement

The authors affirm that this study adheres to the principles of research and publication ethics.

## References

- [1] Siegel, R. L., Miller, K. D. and Jemal, A. (2020), Cancer statistics, 2020. *CA A Cancer J Clin*, 70(1), 7-30.
- [2] Šrajer Gajdošik, M., Hixson, D. C., Brilliant, K. E., Yang, D., De Paepe, M. E., Josić, D., and Mills, D. R. (2018). Soft agar-based selection of spontaneously transformed rat prostate epithelial cells with highly tumorigenic characteristics. *Experimental and molecular pathology*, 105(1), 89–97.
- [3] Abe-Fukasawa, N., Otsuka, K., Aihara, A. et al. (2018). Novel 3D Liquid Cell Culture Method for Anchorage-independent Cell Growth, Cell Imaging and Automated Drug Screening. *Sci Rep* 8, 3627.
- [4] Erdoğan, Ö., Paşa, S., and Cevik, O. (2021). Green Synthesis and Characterization of Anti-cancer Effected Silver Nanoparticles with Silverberry (*Elaeagnus angustifolia*) Fruit Aqueous Extract. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 7(3), 391-400.
- [5] Demir, S., Pekdemir, S., Keser, S., Karatepe, A., Koparir, M. and Karatepe, M. (2021). Antioxidant and antiproliferative properties of some 2-(4h-[1,2,4] Triazol-3-Yl-sulfanyl)-acetamide derivatives. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 7(3), 472-479.
- [6] Umemura, K., Yumita, N., Nishigaki, R., Umemura, S.I. (1996). Sonodynamically induced antitumor effect of pheophorbide a. *Cancer Lett.* 1996, 102, 151-157.
- [7] Yumita, N., Sasaki, K., Umemura, S., and Nishigaki, R. (1996). Sonodynamically induced antitumor effect of a gallium-porphyrin complex, ATX-70. *Japanese journal of cancer research: Gann*, 87(3), 310–316.
- [8] Baker, K. G., Robertson, V. J., and Duck, F. A. (2001). A review of therapeutic ultrasound: biophysical effects. *Physical therapy*, 81(7), 1351–1358.
- [9] Pang X., Xu C., Jiang Y., Xiao Q., Leung A.W. (2016). Natural products in the discovery of novel sonosensitizers. *Pharmacol. Ther.*, 162, 144–151.
- [10] Trendowski, M. (2014). The promise of sonodynamic therapy. *Cancer and Metastasis Reviews*, 33, 143–160.
- [11] Shibaguchi, H., Tsuru, H., Kuroki, M., and Kuroki, M. (2011). Sonodynamic cancer therapy: a non-invasive and repeatable approach using low-intensity ultrasound with a sonosensitizer. *Anticancer research*, 31(7), 2425–2429.
- [12] Patil, S.M. and Kunda, N.K. (2022). Nisin ZP, an Antimicrobial Peptide, Induces Cell Death and Inhibits Non-Small Cell Lung Cancer (NSCLC) Progression in vitro in 2D and 3D Cell Culture. *Pharm Res.*, 39, 2859–2870.
- [13] Jacks, T., and Weinberg, R. A. (2002). Taking the study of cancer cell survival to a new dimension. *Cell*, 111(7), 923–925.
- [14] Breslin, S., O'Driscoll, L. (2013). Three-dimensional cell culture: the missing link in drug discovery. *Drug discovery today*, 18(5-6), 240–249.

- [15] Atat, O. E., Farzaneh, Z., Pourhamzeh, M., Taki, F., Abi-Habib, R., Vosough, M., and El-Sibai, M. (2022). 3D modeling in cancer studies. *Human cell*, 35(1), 23–36.
- [16] Grayson, K. A., Jyotsana, N., Ortiz-Otero, N., King, M. R. (2021). Overcoming TRAIL-resistance by sensitizing prostate cancer 3D spheroids with taxanes. *PLoS One*, 16(3), e0246733.
- [17] Safari, F., Shakery, T. and Sayadamin, N. (2021). Evaluating the effect of secretome of human amniotic mesenchymal stromal cells on apoptosis induction and epithelial-mesenchymal transition inhibition in LNCaP prostate cancer cells based on 2D and 3D cell culture models. *Cell Biochem Funct*, 39(6), 813-820.
- [18] Di Donato, M., Zamagni, A., Galasso, G., Di Zazzo, E., Giovannelli, P., Barone, M.V., Zanoni, M., Gunelli, R., Costantini, M., Auricchio, F., Migliaccio, A., Tesei, A. and Castoria, G. (2021). Correction to: The androgen receptor/filamin A complex as a target in prostate cancer micro-environment. *Cell Death Dis*, 12(3), 272.
- [19] Aizer, A. A., Gu, X., Chen, M. H., Choueiri, T. K., Martin, N. E., Efstathiou, J. A., Hyatt, A. S., Graham, P. L., Trinh, Q. D., Hu, J. C. and Nguyen, P. L. (2015). Cost implications and complications of overtreatment of low-risk prostate cancer in the United States. *JNCCN Journal of the National Comprehensive Cancer Network*, 13, 61–68.
- [20] Collins, K., and Cheng, L. (2022). Morphologic spectrum of treatment-related changes in prostate tissue and prostate cancer: an updated review. *Human pathology*, 127, 56–66.
- [21] Aksel, M., Kesmez, Ö., Yavaş, A. and Bilgin, M.D. (2021). Titaniumdioxide mediated sonophotodynamic therapy against prostate cancer. *J Photochem Photobiol B*, 225, 112333.
- [22] Bilgin, M. D., Aksel, M., Degirmenci, E.H., Bozkurt Girit, O. and Ozmen, A. (2017). Efficacy of methylene blue and aliminium phthalocyanine mediated sonophotodynamic therapy on prostate cancer cell lines. *Biophys J*, 112, 282a–283a.
- [23] Aksel, M., Bozkurt-Girit, O. and Bilgin, M. D. (2021). Pheophorbide a-mediated sonodynamic, photodynamic and sonophotodynamic therapies against prostate cancer. *Photodiagnosis Photodyn Ther*, 31, 101909.
- [24] Yamaguchi, T., Kitahara, S., Kusuda, K., Okamoto, J., Horise, Y., Masamune, K., & Muragaki, Y. (2021). Current landscape of sonodynamic therapy for treating cancer. *Cancers (Basel)*, 13(24), 6184.
- [25] Costley, D., Mc Ewan, C., Fowley, C., McHale, A. P., Atchison, J., Nomikou, N. and Callan, J. F. (2015). Treating cancer with sonodynamic therapy: A review. *International Journal of Hyperthermia*, 31(2), 107–117.
- [26] Chen, H. J., Zhou, X. B., Wang, A. L., Zheng, B. Y., Yeh, C. K., and Huang, J. D. (2018). Synthesis and biological characterization of novel rose bengal derivatives with improved amphiphilicity for sono-photodynamic therapy. *European journal of medicinal chemistry*, 145, 86–95.
- [27] Bakhshizadeh, M., Moshirian, T., Esmaily, H., Rajabi, O., Nassirli, H., and Sazgarnia, A. (2017). Sonophotodynamic therapy mediated by liposomal zinc phthalocyanine in a colon carcinoma tumor model: Role of irradiating arrangement. *Iranian journal of basic medical sciences*, 20(10), 1088–1092.

- [28] Wang, D., Wan, Z., Yang, Q., Chen, J., Liu Y., Lu, F. and Tang, J. (2022). Sonodynamical reversion of immunosuppressive microenvironment in prostate cancer via engineered exosomes. *Drug Deliv*, 29, 702-713.
- [29] Jin, Z. H., Miyoshi, N., Ishiguro, K., Umemura, S., Kawabata, K., Yumita, N., Sakata, I., Takaoka, K., Udagawa, T., Nakajima, S., Tajiri, H., Ueda, K., Fukuda, M., and Kumakiri, M. (2000). Combination effect of photodynamic and sonodynamic therapy on experimental skin squamous cell carcinoma in C3H/HeN mice. *The Journal of dermatology*, 27(5), 294–306.
- [30] Cho, M., Park, G. M., Kim, S. N., Amna, T., Lee, S., and Shin, W. S. (2014). Glioblastoma-specific anticancer activity of pheophorbide a from the edible red seaweed *Grateloupia elliptica*. *Journal of microbiology and biotechnology*, 24(3), 346–353.
- [31] Gheewala, T., Skwor, T., and Munirathinam, G. (2018). Photodynamic therapy using pheophorbide and 670nm LEDs exhibits anti-cancer effects in-vitro in androgen dependent prostate cancer. *Photodiagnosis and photodynamic therapy*, 21, 130–137.
- [32] Xu, D. D., Lam, H. M., Hoeven, R., Xu, C. B., Leung, A. W. N., Cho, W. C. S. (2013). Photodynamic therapy induced cell death of hormone insensitive prostate cancer PC-3 cells with autophagic characteristics. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 10, 278-287.

Research Article

## Nutrient quality of the fillet and gonads of the European flounder (*Platichthys flesus*) in the Southern Black Sea

Seval DERNEKBAŞI<sup>1,\*</sup>, Mehmet Emin ERDEM<sup>2</sup>, İsmihan KARAYÜCEL<sup>2</sup>

Received: 12.01.2024

Accepted: 15.06.2024

<sup>1</sup> Sinop University, Fisheries Faculty, Department of Aquaculture, Sinop, Türkiye; sevalyaman@hotmail.com; ismihank@hotmail.com

<sup>2</sup> Sinop University, Fisheries Faculty, Department of Fish Processing Technology, Sinop, Türkiye; eminerdem68@hotmail.com

\*Corresponding Author

**Abstract:** *Platichthys flesus* is an important fisheries resource in the all Black Sea used for human consumption. It is an economic species, being caught for commercial purposes both in Europe and Türkiye. Therefore, the present study aimed to determine the nutritional quality indices and changes in biochemical and fatty acid compositions in flounder (*Platichthys flesus*) filets and gonads caught from the Southern Black Sea in the reproduction period. While the moisture and lipid contents of flounder filets were higher than the gonads, the protein and ash contents were determined to be higher in the gonads than in the filets. The differences among them were found to be statistically significant ( $P<0.05$ ). C14:0, C18:0, C16:1, C18:1n-9c, C20:1, C18:2n-6c and C18:3n-3 fatty acids in filets, C16:0, C20:4n-6, C20:5n-3 and C22:6n-3 fatty acids in gonads were dominant. There were statistical differences between them ( $P<0.05$ ). Among total fatty acids, SFA and PUFA were detected at higher rates in gonads and MUFA in filets ( $P<0.05$ ). The index of thrombogenicity (IT), hypocholesterolemic/ Hypercholesterolemic (h/H) and flesh lipid quality (FLQ) values were determined higher in gonads, and the index of atherogenicity (IA) value was determined higher in filets. While there was no statistical difference between IT and h/H values ( $P>0.05$ ), the differences between IA and FLQ values were found to be significant ( $P<0.05$ ). As a result, it is recommended to consume flounder, having commercial importance in Black Sea and important nutritional value in terms of protein and fatty acids compositions.

**Keywords:** European flounder; fatty acids; IA; IT; FLQ; h/H

## Güney Karadeniz'deki Avrupa pisi balığı (*Platichthys flesus*) filetosu ve gonadlarının besin kalitesi

**Özet:** *Platichthys flesus* tüm Karadeniz'de insan tüketimi için kullanılan önemli bir balıkçılık kaynağıdır. Hem Avrupa'da hem de Türkiye'de ticari amaçla avlanan ekonomik bir türdür. Bu nedenle bu çalışmada, Güney Karadeniz'den avlanan pisi balığı (*Platichthys flesus*) fileto ve gonadlarının üreme döneminde beslenme kalite indeksleri ile biyokimyasal ve yağ asidi kompozisyonlarındaki değişimlerin belirlenmesi amaçlandı. Pisi balığı filetolarının nem ve lipit içerikleri gonadlara göre daha yüksek iken, protein ve kül içeriklerinin gonadlarda daha yüksek olduğu belirlendi. Aralarındaki farklar istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ( $P<0,05$ ). Filetolarda C14:0, C18:0, C16:1, C18:1n-9c, C20:1, C18:2n-6c ve C18:3n-3 yağ asitleri, C16:0, C20:4n-6, C20:5n-3 ve C22:6n-3 yağ asitleri baskındı. Aralarında istatistiksel farklar vardı ( $P<0.05$ ). Toplam yağ asitlerinden SFA ve PUFA gonadlarda,



MUFA ise filetolarda daha yüksek oranda tespit edildi ( $P<0.05$ ). Trombojenite indeksi (IT), hipoko-lesterolemik/hiperkolesterolemik (h/H) ve et lipid kalitesi (FLQ) değerleri gonadlarda, atero-jenite indeksi (IA) değeri ise filetolarda daha yüksek olarak belirlendi. IT ve h/H değerleri arasında istatistiksel bir fark bulunmazken ( $P>0.05$ ), IA ve FLQ değerleri arasındaki farklar ise anlamlı bulundu ( $P<0.05$ ). Sonuç olarak Karadeniz'de ticari öneme sahip, protein ve yağ asitleri bileşimi açısından önemli besin değeri olan pisi balığının tüketilmesi önerilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Avrupa pisi balığı; yağ asitleri; IA; IT; FLQ; h/H

## 1. Introduction

Nowadays, healthy nutrition has become important for leading a quality life. Adequate and balanced nutrition is an important factor in a healthy life. Fish is one of the most important contributors to a healthy human diet because it contains important nutrients [1-2]. Depending on the number of fatty acids that cannot be synthesized by human bodies and the number of double bonds in the carbon chain, saturated fatty acid (SFA), monounsaturated fatty acid (MUFA), and polyunsaturated fatty acid (PUFA) amounts and ratios are used to determine the nutritional importance of fats in foods [3]. Indices developed for fatty acids are used to determine food quality. Among PUFA, linoleic acid (LA, C18: 2 n-6) and linolenic acid (LNA, C18: 3 n-3) are essential fatty acids and the synthesis of arachidonic acid (ARA, C20:4 n-6) from LA, eicosapentaenoic acid (EPA) and docosahexaenoic acid (DHA) from LNA reveals the importance of these fatty acids [4-5].

Human beings need PUFA from birth to death. These are essential fatty acids and must be taken into the body from outside through food. The therapeutic properties of the  $\omega$ -3 fatty acids EPA and DHA, which are commonly found in fish and other seafood, and their contribution to quality of life have been conclusively demonstrated by research. Omega 3 fatty acids have been found to have a significant effect on the prevention of diseases such as heart attack, cardiovascular diseases, depression, migraine headaches, Alzheimer's, early dementia, joint rheumatism, diabetes, high cholesterol, and blood pressure, some types of allergies and cancer [6-7]. Its contribution to children's eye health, especially brain development, has been conclusively proven. For this reason, it is recommended that the amount of fish and fish products should be consumed between 100 g [8] and 300 g [9], preferably oily fish, at least two meals a week to increase the benefits and feel the health effects [10-11].

Marine lipids have long been recognized for their health effects on humans and this is primarily due to their fatty acid composition and distribution [12]. Therefore, increasing the consumption of fish or fish products that are rich in PUFA of the n-3 family and poor in PUFA of the n-6 family is important for human health [13]. In the investigated flatfish, up to 50% of the fatty acids were PUFA and 18% to 25% were SFA [14-15-16-17-18-19].

Numerous studies have been conducted to determine the nutrient composition of fish and other seafood, especially the distribution of fatty acids [20-13-21-22]. European flounder (*Platichthys flesus*) fillets typically contain high-quality protein, essential fatty acids (such as omega-3), vitamins (such as vitamin D and B12), and minerals (such as selenium and phosphorus). However, no studies on the nutritional composition of flounder gonads have been found in the literature. Therefore, a comparative study on the nutritional composition of flounder gonads and fillets was designed. The current study was conducted to determine the changes in the nutritional composition, fatty acid composition necessary for human health and nutritional quality indices in both fillets and gonads of flounder (*Platichthys flesus*) caught from Sinop during the breeding period. For this purpose, different edible parts of this fish species (fillet and gonad) were distinguished and evaluated separately, and a comparative analysis of both parts was made.

## 2. Material and Method

### 2.1. Fish material

In this study, European flounder (*Platichthys flesus*) caught from Sinop during the breeding period in 2021 was used. Sampling was done in January and February, the spawning period in the Black Sea, to determine the change in fatty acids in fish fillet and the effect of egg formation on fatty acids. A total of 10 female fish, 5 each month, were obtained directly from the boats. The fish were transported to the Sinop University Faculty of Fisheries Feed Production and Technology laboratory under cold chain conditions. After length and weight measurements, the gonads and fillets of the cleaned fish were separated. Gonads and fillets were homogenized separately and made ready for analysis. Each homogenized sample was packaged in 3 parallels and stored at -20°C.

## 2.2. Biochemical Analysis

Gonad and fish fillet samples were analyzed according to the standard methods of the Association of Official Analytical Chemists [23]. The samples for dry matter detection were dried at 105°C until a constant weight was achieved. The ash content of samples was determined after being burned at 550°C for 6 h in a muffle furnace. Crude protein amount was analyzed by the Kjeldahl method, and crude lipid was determined after extraction with petroleum ether by the Soxhlet method.

## 2.3. Fatty Acid Analysis

Total lipid was determined by modified Bligh and Dyer Method [24]. 0.25 g of extracted lipid from fish fillet and gonad was thawed by adding 4 ml of heptane and 0.4 ml of 2N KOH was added. This mixture was stirred in vortex for 2 minutes, then centrifuged at 5000 rpm for 5 minutes. After centrifugation, 1.5-2 ml of the heptane phase was collected and transferred to glass tubes for GC/MS analysis. The injection of samples into the device was performed with the autosampler AI 1310. Samples were analyzed by Thermo Scientific ISQ LT model GC/MS gas chromatography by spectrometer. For this analysis, with 0.25µm film thickness was used a Trace Gold TG-WaxMS capillary column (Thermo Scientific code: 26088-1540) in 0.25µm inner diameter and 60µm length. The injection block temperature was adjusted to 240°C and the column temperature program to be increased from 100°C to 240°C. Helium gas (1 ml/min) was used as a carrier gas and 1:20 split ratio was applied. The MS unit (ISQ LT) was used in electron ionization mode. Fatty acids were defined by comparing the standard FAME mixture of 37 components [Chem-Lab Fame mix (37C) standard solution; Art. Nr. CL40. 13093; Lot Nr. 221.561.102.100] with respect to their arrival time.

## 2.4. Indices of the nutrition quality of fillet lipids

The lipid nutritional value of the fillets is referred to as the index of atherogenicity (IA), the index of thrombogenicity (IT), the flesh lipid quality (FLQ) measurements and hypocholesterolemic/ Hypercholesterolemic (h/H). These measurements were determined using the following formulas [25-26-27]

$$IA = \frac{[(4 \times C14:0) + C16:0 + C18:0]}{(\Sigma MUFA + n-6 PUFA + n-3 PUFA)} \quad (2.1)$$

$$IT = \frac{(C14:0 + C16:0 + C18:0)}{(0.5 \times \Sigma MUFA + 0.5 \times n-6 PUFA + 3 \times n-3 PUFA) + (n-3 PUFA / n-6 PUFA)} \quad (2.2)$$

$$FLQ = \frac{C20:5 n3 + C22:6 n3}{\Sigma_{total} FA} \quad (2.3)$$

$$h/H = \frac{(C18:1n-9+C18:2n-6+C20:4n-6+C18:3n-3 + C20:5n-3+C22:5n-3+C22:6n-3)}{C14:0+C16:0} \quad (2.4)$$

## 2.5. Statistical Analysis

Anderson-Darling and Levene's tests were used for the homogeneity of variances and equality of variance of the datas, respectively. Mann-Whitney U test was performed to look at the mean differences between the groups and to determine whether there was a significant difference between them. Before the statistical analysis, the square root transformations of the percent data were made for the homogeneity of the variances. Differences were considered significant when  $p < 0.05$ . All analyses results were presented as mean values  $\pm$  SE. Analyzes were performed using Minitab 17 (Minitab Inc., State College, PA, USA) software for Windows.

## 3. Results and Discussion

In terms of biochemical composition between the gonads and fillets of fish, moisture and lipid contents were determined to be higher in the fillets, and protein and ash contents were higher in the gonads (Table 1). The differences between them were found to be statistically significant ( $P < 0.05$ ).

**Table 1.** Biochemical composition of the gonad and fillets of the European flounder (*Platichthys flesus*) (% fresh weight)

	Gonads	Fillets
Moisture (%)	67.54 $\pm$ 0.53 <sup>a</sup>	76.88 $\pm$ 0.58 <sup>b</sup>
Protein (%)	30.21 $\pm$ 3.17 <sup>b</sup>	21.35 $\pm$ 0.25 <sup>a</sup>
Lipid (%)	1.06 $\pm$ 0.13 <sup>a</sup>	1.99 $\pm$ 0.44 <sup>b</sup>
Ash (%)	3.50 $\pm$ 0.13 <sup>b</sup>	2.01 $\pm$ 0.10 <sup>a</sup>

Data are mean  $\pm$  SE. Means with different superscript letter in a row are significantly different ( $p > 0.05$ )

The health effects of marine lipids on humans have long been known. Aquatic organisms (fish, invertebrates, algae and other aquatic products) are the main natural sources of PUFA in the human diet. Fisheries, which are also rich in biochemical composition, contain high protein, are rich in essential amino acids, and are of high quality in terms of marine lipids, increasing their importance in the diet. The moisture, protein, lipid and ash were 80.55%, 17.64%, 1.20% and 1.07%, respectively, in a study carried out on the fillet of the European plaice (*Pleuronectes platessa*) in Norway [28]. The fillet biochemical compositions of European flounder caught in the North Sea were reported approximately 81%, 16.6%, 0.8% and 0.9% in terms of moisture, protein, lipid and ash [17]. The nutritional composition of the mature egg is very important for the survival of the egg and subsequently the larvae. Therefore, in many fish species, gonads often have different nutritional compositions compared to fillets. In the current study, the gonad protein ratio was determined to be higher than the fillet protein ratio.

C14:0, C18:0, C16:1, C18:1n-9c, C20:1, C18:2n-6c and C18:3n-3 fatty acids in fillets and C16:0, C20:4n-6, C20:5n-3 and C22:6n-3 fatty acids in gonads were predominant (Table 2). There were statistical differences between them ( $P < 0.05$ ). Among total fatty acids, SFA and PUFA were detected at higher rates in gonads and MUFA in fillets ( $P < 0.05$ ). Figure 1 was showed changes in the predominant fatty acids in European flounder (*Platichthys flesus*) fillet and gonads.

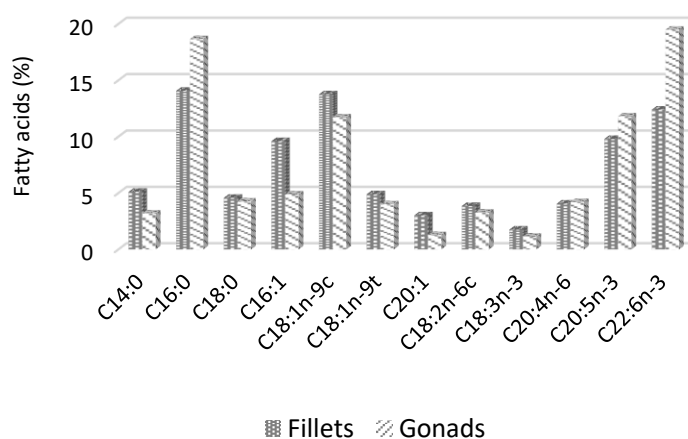
**Table 2.** Fillet fatty acid compositions of the gonad and fillets of the European flounder (*Platichthys flesus*) (% total fatty acids)

	Fillets	Gonads
C14:0	5.11±0.53 <sup>b</sup>	3.19±0.15 <sup>a</sup>
C15:0	1.21±0.09 <sup>a</sup>	1.77±0.04 <sup>b</sup>
C16:0	14.07±0.50 <sup>a</sup>	18.65±0.94
C17:0	0.82±0.05 <sup>a</sup>	1.79±0.03 <sup>a</sup>
C18:0	4.58±0.20 <sup>a</sup>	4.25±0.27 <sup>a</sup>
C20:0	0.40±0.14 <sup>b</sup>	0.15±0.02
C21:0	0.23±0.07 <sup>b</sup>	0.06±0.02 <sup>a</sup>
C22:0	0.51±0.22 <sup>b</sup>	0.03±0.01 <sup>a</sup>
C23:0	0.21±0.05 <sup>a</sup>	0.29±0.14 <sup>a</sup>
C24:0	0.89±0.14 <sup>a</sup>	0.70±0.08 <sup>a</sup>
ΣSFA	28.03±0.21 <sup>a</sup>	30.86±0.72 <sup>b</sup>
C14:1	0.77±0.05 <sup>b</sup>	0.53±0.09 <sup>a</sup>
C15:1	0.56±0.13 <sup>a</sup>	0.79±0.19 <sup>a</sup>
C16:1	9.60±0.37 <sup>b</sup>	4.87±0.38 <sup>a</sup>
C17:1	1.67±0.08 <sup>a</sup>	2.11±0.21 <sup>b</sup>
C18:1 n-9c	13.76±0.97 <sup>b</sup>	11.71±0.47 <sup>a</sup>
C18:1n-9t	4.89±0.71 <sup>b</sup>	4.00±0.29 <sup>a</sup>
C20:1	3.02±0.41 <sup>b</sup>	1.27±0.18 <sup>a</sup>
C20:1 n-9	1.72±0.30 <sup>b</sup>	1.03±0.10 <sup>a</sup>
C24:1	0.67±0.11 <sup>b</sup>	0.22±0.03 <sup>a</sup>
ΣMUFA	36.67±1.31 <sup>b</sup>	26.35±0.47 <sup>a</sup>
C18:2 n-6c	3.85±0.22 <sup>b</sup>	3.27±0.03 <sup>a</sup>
C18:2 n-6t	0.45±0.05 <sup>a</sup>	0.45±0.05 <sup>a</sup>
C18:3 n-3	1.76±0.37 <sup>b</sup>	1.13±0.12 <sup>a</sup>
C18:3 n-6	0.49±0.10 <sup>b</sup>	0.15±0.02 <sup>a</sup>
C20:2	0.93±0.15 <sup>b</sup>	0.50±0.07 <sup>a</sup>
C20:3 n-3	0.60±0.05 <sup>a</sup>	0.87±0.02 <sup>b</sup>
C20:3 n-6	0.36±0.07 <sup>a</sup>	0.75±0.31 <sup>b</sup>
C20:4 n-6	4.06±0.25 <sup>a</sup>	4.21±0.12 <sup>a</sup>
C20:5n-3	9.80±0.09 <sup>a</sup>	11.80±0.26 <sup>b</sup>
C22:2	0.36±0.09 <sup>b</sup>	0.15±0.02 <sup>a</sup>
C22:6 n-3	12.40±0.61 <sup>a</sup>	19.48±0.52 <sup>b</sup>
ΣPUFA	35.06±1.19 <sup>a</sup>	42.70±1.18 <sup>b</sup>
Σn-3PUFA	24.56±0.88 <sup>a</sup>	33.28±0.86 <sup>b</sup>

$\Sigma$ n-6PUFA	9.21±0.16 <sup>b</sup>	8.82±0.29 <sup>b</sup>
n-3/n-6	2.67±0.09 <sup>a</sup>	3.78±0.04 <sup>b</sup>
PUFA/SFA	1.25±0.04 <sup>a</sup>	1.39±0.07 <sup>b</sup>
DHA/EPA	1.27±0.07 <sup>a</sup>	1.65±0.02 <sup>b</sup>
DHA+EPA	22.20±0.69 <sup>a</sup>	31.28±0.78 <sup>b</sup>

Data are reported as mean±standard errors of three replicate (3). Means with different superscript letter in a row are significantly different ( $p>0.05$ ). SFA: Saturated fatty acids, MUFA: Monounsaturated fatty acids, PUFA: Polyunsaturated fatty acids, DHA: Docosahexaenoic acid, EPA: Eicosapentaenoic acid

Fish are the main source of n-3 PUFAs in the human diet. This feature arises from the fatty acid composition and the amount of unsaturated fatty acids in fish [12]. Unsaturated fatty acids include both MUFA and PUFA. There is a consensus regarding the positive effects of PUFA on human health [29-30-31]. Many researchers reported that factors such as seasonal changes, species, sex, size, food availability, geographic location, breeding status, fishing season, water temperature and salinity affect the amount of fatty acids in fish species [32-33-34]. Thornes [35] stated that in the flatfish, 50% of the fatty acids contain PUFA and between 18% and 25% of the fatty acids are saturated fatty acids. In the current study, fatty acids, including palmitic, stearic, oleic acids, and DHA, were abundant in the egg and the fillet of flounder regardless of sampling time. Prato and Biandolino [36] reported that oleic acid is the most abundant MUFA in most marine fish. MUFA and SFA are used as metabolic energy sources for these species, and long-chain n-3 fatty acids are essential mainly for structural purposes, i.e. as components of membrane phospholipids. In addition, MUFA is converted to energy more efficiently through the  $\beta$ -oxidation process than n-6 PUFA. This observation can be explained by the fact that SFA and MUFA are largely represented in neutral lipids [37].



**Figure 1.** Changes in the predominant fatty acids in European flounder (*Platichthys flesus*) fillet and gonads.

The balanced presence of LNA and LA in the diet of fish larvae provides an optimal survival rate [38]. Likewise, the presence of LNA, ARA and EPA increases the quality of fish egg [39]. LA is a precursor to ARA, which is reported to be advantageous for the cardiovascular health of consum-

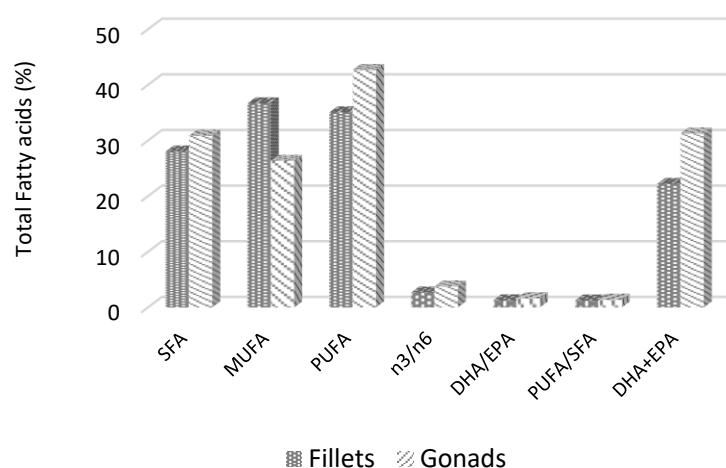
ers only when present at low levels, due to its antagonistic effect against the health benefits of n3 fatty acids [40-41]. Garaffo et al. [25] reported very low amounts of ARA content in tuna egg (*Thunnus thynnus*). In the current study, both LA and ARA levels were very high levels in the gonad and the fillet.

Seafood contains high and balanced amounts of PUFA, especially EPA and DHA [29-42]. In addition to providing people with high-quality proteins, fish consumption satisfies nutritional requirements for essential n-3 fatty acids, primarily EPA and DHA, which are two long-chain polyunsaturated fatty acids (LC-PUFA) mainly present in fish [43]. DHA also plays an important role in the reproductive activities of females. It is transferred from the muscles to the liver and gonads and affects egg quality and survival in the larva, and also plays an important role in adaptation processes [44]. It has been reported that DHA and EPA are among the most abundant fatty acids in flatfish, containing more than 40% of total fatty acids for starfish (*Platichthys platessa*) and yellowtail flounder (*Harbour ferruginea*) [17]. While DHA is high in some species such as megrim (*Lepidorhombus whiffiagonis*), yellowtail flounder (*Limanda ferruginea*) and spiny stingray (*Dasyatis pastinaca*), EPA is higher in flat fish such as plaice (*Pleuronectes platessa*), Alaska flounder (*Pleuronectes quadrituberculatus*), turbot (*Scophthalmus maximus*) [45]. In the current study, the amount of gonad DHA was determined higher than the amount of fillet DHA in the breeding period. The gonad EPA rates were higher than the fillet EPA rates. In a study in which fatty acid values were determined in many marine fish species, DHA+EPA was 13% in spotted flounder (*Lepidorhombus boscii*) [46]. The current study showed very high values of DHA+EPA ratios ranging from 22.20% to 31.38%. Fish need PUFA to adapt to lower water temperatures, and cold sea fish are richer in n-3 fatty acids [47]. EFSA [48] recommended that a daily intake of 250-500 mg/100g EPA and DHA is appropriate against the risk of cardiovascular disease. Rimm et al. [49] reported that the amount of n-3 in flounder fillet is 350 mg/100 g. In the current study, however, the amount of n-3 in flounder was determined to be quite high, and this species met the daily EPA and DHA intake recommended by EFSA [48] in both the egg and the fillet. Soriguer et al. [50] found that the DHA level in a sole fish sample taken from the southern coast of Spain was 14.8 (%total lipid). In another study, Riley [51] determined the percentages of DHA and EPA for the tongue base as 14.4 and 7.3, respectively. Soriguer et al. [50] found that the DHA level in a sole sample taken from the southern coast of Spain was 14.8 (%total lipid). In another study, Riley [51] determined the percentages of DHA and EPA for the sole fish as 14.4 and 7.3, respectively.

The n-3/n-6 ratio is a good index to compare the relative nutritional value of fish oil [52]. A high n3/n6 ratio is required to reduce the risks of coronary heart disease, plasma lipid levels and cancer [40]. In addition, rational intake of n3/n6 fatty acids in human diets has been associated with the prevalence of coronary heart disease [12]. While people in the Western world consume the n3/n6 ratio around 1:15-20, the recommended intake is 1:6 [53]. It is recommended that the n3/n6 ratio be above 1. In a study in which fatty acid values were determined in many marine fish species, the n3/n6 ratio was reported as 3.4% in spotted flounder [46]. In the current study, the n3/n6 ratio was determined at lower levels in the fillet than in the gonad.

Various fatty acid ratios and some nutritional indices have been put forward to determine the health quality of lipids in foods used for human consumption. It is recommended that the PUFA/SFA ratio in foods should be above 0.45 in human diets [54]. Low PUFA/SFA ratios may increase the risk

of cardiovascular diseases. The PUFA/SFA ratio of the diets obtained in the current study was quite high (fillet and gonad, 1.25 and 1.39, respectively). This shows that flounder is suitable for human consumption in terms of PUFA/SFA (Figure 2).



**Figure 2.** Variations in the total fatty acids of the European flounder (*Platichthys flesus*) fillet and the gonads

In the present study, no difference was determined between the nutritional quality indices IT and h/H in the gonads and fillets of European flounder ( $P>0.05$ ). The IA value was higher in fillets than in gonads ( $P<0.05$ ). FLQ value was determined to be significantly higher in gonads than in fillets ( $P<0.05$ ; Table 3).

**Table 3.** The nutritional quality indices of the gonad and fillets of the European flounder (*Platichthys flesus*)

	Gonads	Fillets
IA	0.51±0.01 <sup>a</sup>	0.54±0.05 <sup>b</sup>
IT	0.57±0.04 <sup>a</sup>	0.54±0.01 <sup>a</sup>
FLQ	31.30±1.73 <sup>a</sup>	22.89±1.09 <sup>b</sup>
h/H	2.44±0.36 <sup>a</sup>	2.41±0.01 <sup>a</sup>

Data are mean ±SD. Means with different superscript letter in a row are significantly different ( $p>0.05$  IA: The index of atherogenicity, IT: The index of thrombogenicity, FLQ: Flesh lipid quality, h/H: hypocholesterolemic/hypercholesterolemic).

A healthy animal product can be characterized by low AI and IT and high FLQ and h/H index [3-55-25]. AI and IT show the potential to stimulate platelet aggregation [56]. Because IT tends to form clots in blood vessels, this is defined as the relationship between saturated and unsaturated fatty acids. Therefore, the smaller the AI and IT values, the greater the potential to protect against coronary artery disease. In addition, it has been reported that fatty acids can reduce cholesterol and phospholipid levels in the blood and thus prevent the emergence of micro and macro coronary diseases [57]. In fish

diets, AI and TI are recommended to be below 1.0 and 0.5, respectively, in terms of human health [58]. In the current study, AI and IT values were determined below 1.0 and 0.5. SFA, MUFA and n-6 PUFA are TI and AI. It has been reported that these lipid indices have potential effects on diet quality and coronary artery diseases [59-60].

hypocholesterolemic/Hypercholesterolemic index (h/H) characterizes the relationship between hypocholesterolemic fatty acid and hypercholesterolemic fatty acid. Compared with the PUFA/SFA ratio, the h/H ratio may more accurately reflect the effect of fatty acid composition on the prevention of cardiovascular disease (CVD). The h/H has certain limitations. h/H may contain more types of fatty acids, such as other molecular types of MUFA, and different weights may be assigned to different types of molecular fatty acids. Some studies reported that the h/H value is between 1.73 and 4.75 for shellfish, excluding *Loxechinus albus* [61] and between 1.54 and 4.83 for fish, excluding *Opisthonema oglinum*, which is 0.87 [58]. The h/H is related to the effect of specific fatty acids on cholesterol metabolism, and higher values are considered more desirable for human health [62]. Rincón-Cervera et al. [61] reported the highest h/H value among all analyzed fish species was in red cusk-eel (*Genypterus chilensis*, 2.93), followed by Chilean hake (*Merluccius gayi gayi*, 2.23), while the fish with the lowest h/H values were Chilean sand bass (*Pinguipes chilensis*, 1.54) and jack mackerel (*Trachurus murphyi*, 1.73). Recent studies have reported h/H values between 0.65 and 2.46 for fish lipids [63-58]. In the present study, the h/H value was determined 2.44 and 2.41 for the gonad and fillet, respectively.

The lipid quality of meat is directly related to EPA and DHA ratios. The FLQ value represents the ratio of EPA+DHA to fatty acids. Omega-3 fatty acids are beneficial for both healthy people and those suffering from cardiovascular diseases and are reported to reduce the risk of arrhythmias (abnormal heartbeats), which can lead to sudden death [64]. Łuczyńska et al. [65] reported an FLQ value of 20.25 for *Platichthys flesus*. In the present study, relatively high FLQ values (29.59-33.02 for gonads; 23.17-21.34 for fillets) were obtained. In this context, it can be said that European flounder has a good nutritional quality for human consumption.

#### 4. Conclusion

Based on the data obtained from this study, it has been suggested that the European flounder is an exceptionally nutritious fish species in terms of its biochemical content, fatty acid composition, and overall nutritional quality. The n3/n6 fatty acid ratio in the human diet is crucial for visualizing heart disease and reducing cancer risk by lowering plasma lipid levels [40]. Therefore, increasing the consumption of n3 fatty acids is important for promoting human health [66]. In this study, both the gonads and fillets of the evaluated European flounder were characterized by low-fat content and high levels of n-3 fatty acids, particularly EPA and DHA. Interestingly, the EPA+DHA content was found to be higher in the gonads compared to the fillets. This indicates that the gonads are a richer source of these beneficial fatty acids. According to the values of PUFA, the totals of EPA and DHA, the n-3/n-6 ratios, and the nutritional quality index values, the European flounder—both in its gonads and fillets—has been determined to be an important source of essential fatty acids. This makes it a valuable



addition to the diet for those looking to improve their intake of n-3 fatty acids and thereby enhance their overall health and well-being.

### **Conflict of interest**

The Author reports no conflict of interest relevant to this article

### **Research and publication ethics statement**

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

### **References**

- [1] Dernekbaşı, S., Karataş, E., and Karayücel, İ. (2022). Comparative analysis of proximate and fatty acid composition and mineral matter contents of cultured rainbow trouts (*Oncorhynchus mykiss*) in different farms. *Gaziosmanpasa Journal of Scientific Research*, 11(2), 123-134.
- [2] Ahern, M., Thilsted, S. H., Oenema, S., Barange, M., Cartmill, M. K., Brandstrup, S. C., and Zhou, X. (2021). The role of aquatic foods in sustainable healthy diets. UN Nutrition. 64 pp.
- [3] Wołoszyn, J., Haraf, G., Okruszek, A., Werenska, M., Goluch, Z., and Teleszko, M. (2020). Fatty acid profiles and health lipid indices in the breast muscles of local Polish goose varieties, *Processing and Products*, 99, 1216–1224.
- [4] Özer, Ö., Karakaya, S., and El S.N. (2022). Indexes evaluate the nutritional properties of foods. *The Journal of Food*, 47(1), 78-90.
- [5] Oluwaniyi, O. O., Dosumu, O.O., and Awolola, G. V. 2010. Effect of local processing methods (boiling, frying and roasting) on the amino acid composition of four marine fishes commonly consumed in Nigeria. *Food Chemistry*, 123(4), 1000-1006.
- [6] Gorga, C. (1998). A new selected comments on lipids. *Quality Assurance of Seafood Appendix 1*, 245 p.
- [7] Nettleton, J. A. (2000). Seafood nutrition in the 1990's issues for the consumer, *Seafood Science and Technology*, chapter 4, Ed. By Graham Bligh Canadian. *Inst. of Fish Tech.*, 32-39 pp.
- [8] FAO/WHO. (2011). Joint FAO/WHO expert consultation on the risks and benefits of fish consumption (Rome, World Health Organization, Trans.).
- [9] European Food Safety Authority (EFSA) (2014). Scientific opinion on health benefits of seafood (fish and shellfish) consumption in relation to health risks associated with exposure to methylmercury. *EFSA Journal*, 12(7), 3761, 80 pp.
- [10] Harris, W.S., and von Shacky, M.D.C. (2004). The Omega-3 Index: A new risk factor for death from coronary heartdisease? *Prev Med.*, 39, 212-220.

- [11] Keskin, İ., Köstekli, B., and Erdem, M.E. (2022). Comparison of nutrient content and fatty acid composition of sold Turkish salmon in the Central Black Sea Region with Atlantic salmon, *Academic Journal of Meat and Milk Board*, 3, 18-25.
- [12] Coultate, T. (2016). Food The chemistry of its components. Royal Society of Chemistry, 6st edition, ISBN 9781849738804
- [13] Gökçe, M.A., Taşbozan, O., Çelik, M., and Tabakoğlu, S. (2004). Seasonal variations in proximate and fatty acid compositions of female common sole (*Solea solea*). *Food Chemistry*, 88(3), 419–423.
- [14] Ruff, N., Fitzgerald, R.D., Cross, T.F., and Kerry, J.P. (2002). Comparative composition and shelflife of fillets of wild and cultured turbot (*Scophthalmus maximus*) and Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus*). *Aquaculture International*, 10(3), 241–256.
- [15] Martinez, B., Miranda, J.M., Nebot, C., Rodriguez, J.L., Cepeda, A., and Franco, C. M. (2010). Differentiation of farmed and wild turbot (*Psetta maxima*): proximate chemical composition, fatty acid profile, trace minerals and antimicrobial resistance of contaminant bacteria. *Food Sci Technol Int*, 16(5), 435–41.
- [16] Colakoglu, F.A., Ormanci, H.B., and Cakir, F. (2011). Effect of marination and smoking on lipid and fatty acid composition of thornback ray (*Raja clavata*) and spiny dogfish (*Squalis acanthias*). *European food research & technology*, 232(6), 1069–1075.
- [17] Karl, H., Manthey-Karl, M., Ostermeyer, U., Lehmann, I., and Wagner, H. (2013). Nutritional composition and sensory attributes of Alaskan flatfishes compared to plaice (*Pleuronectes platessa*). *International Journal of Food Science and Technology*, 48 (5), 962–971.
- [18] Afonso, C., Cardoso, C., Lourenço, H. M., Anacleto, P., Bandarra, N. M., Carvalho, M. L., Castro, M., and Nunes, M. L. (2013). Evaluation of hazards and benefits associated with the consumption of six fish species from the Portuguese coast. *Journal of Food Composition and Analysis*, 32(1), 59–67.
- [19] Barbosa, R.G., Trigo, M., Prego, R., Fett, R., and Aubourg, S.P. (2018). The chemical composition of different edible locations (central and edge muscles) of flat fish (*Lepidorhombus whiffiagonis*). *International Journal of Food Science & Technology*, 53(2), 271–281.
- [20] Aidos, I., van der Padt, A., Luten, J. B., Boom, R. M. (2002). Seasonal changes in crude and lipid composition of herring fillets, byproducts, and respective produced oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(16), 4589–4599.
- [21] Küçükgülmez, A., Celik, M., Ersoy, B., and Yanar, Y. (2010). Effects of season on proximate and fatty acid compositions of two mediterranean fish - the round herring (*Etrumeus teres*) and tub gurnard (*Chelidonichthys lucernus*). *International Journal of Food Science & Technology*, 45(5), 1056–1060.
- [22] Mateos, H.T., Lewandowski, P.A., and Su, X.Q. (2010). Seasonal variations of total lipid and fatty acid contents in muscle, gonad and digestive glands of farmed Jade Tiger hybrid abalone in Australia. *Food Chemistry*, 123(2), 436–441.
- [23] AOAC. (1995). Official methods of analysis of the AOAC. In Association of Official Agricultural Chemistry, 17th ed.; Association of Official Analytical Chemists: Arlington, VA, USA, 2000.
- [24] Hanson, S.W.F., and Olley, J. (1963). Application of the Bligh and Dyer method of lipid extraction to tissue homogenates. *Biochemical Journal*, 89, 101–102.

- [25] Garaffo, M., Agius, R., Nengas, Y., Lembo, E., Rando, R., Maisano, R., Dugo, G., and Giuffrida, D. (2011). Fatty acids profile, atherogenic (IA) and thrombogenic (IT) health lipid indices, of raw roe of Blue Fin Tuna (*Thunnus thynnus* L.) and their salted product “Bottarga”. *Food and Nutrition Sciences*, 2, 736–743.
- [26] Yu, J., Li, S., Chang, J., Niu, H., Hu, Z., and Han, Y. (2018). Effect of variation in the dietary ratio of linseed oil to fish oil on growth, body composition, tissues fatty acid composition, flesh nutritional value and immune indices in Manchurian trout, *Brachymystax lenok*. *Aquac. Nutr.*, 1–11.
- [27] Dernekbaşı, S., and Karayücel, I. (2021). Effect of alternate feeding with fish oil- and peanut oil-based diets on the growth and fatty acid compositions of European seabass fingerlings (*Dicentrarchus labrax*) in the recirculated systems. *Aquac. Res.*, 52(7), 3137-3147.
- [28] Kendler S., Tsoukalas D., Jakobsen A.N., Zhang J., Alexandros G., Asimakopoulos A.G., and Lerfall, J. (2023). Seasonal variation in chemical composition and contaminants in European plaice (*Pleuronectes platessa*) originated from the west-coast of Norway. *Food Chemistry*, 401, 134-155.
- [29] Lunn, J., and Theobald, H.E. (2006). The health effects of dietary unsaturated fatty acids. *Nutrition Bulletin*, 31(3): 178-224.
- [30] Fung, T.T., Rexrode, K.M., Mantzoros, C.S., Manson, J.E., Willett, W.C., and Hu, F.B. (2009). Mediterranean diet and incidence and mortality of coronary heart disease and stroke in women. *Circulation*, 119(8), 1093-1100.
- [31] Hellberg, R.S, DeWitt, C.A.M., and Morrissey, M.T.(2012). Risk-benefit analysis of seafood consumption: a review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 11(5), 490-517.
- [32] Saoud, P.I., Batal, M., Ghanawi, J., and Lebhos, N. (2008). Seasonal evaluation of nutritional benefits of two fish species in the eastern Mediterranean Sea. *International Journal of Food Science & Technology*, 43(3), 538-542.
- [33] Horn, S.S., Ruyter, B., Meuwissen, T.H., Hillestad, B., and Sonesson, A.K. (2018). Genetic effects of fatty acid composition in muscle of Atlantic salmon. *Genetics Selection Evolution*, 50(1), 23.
- [34] Kaçar S., Kaya H., and Başhan M. (2021). Dişi *Salmo trutta magrostitigma* (Dumeril, 1858)’nin kas dokusu yağ içeriğinin mevsimsel değişimi. *Int. J. Pure Appl. Sci.*, 7(3), 356-363.
- [35] Thornes, F.W. (2022). Chemical and nutritional investigation of four little utilized fish species caught on the coast of Mid-Norway. Master’s thesis in Food science, sustainability and technology. Norwegian University of Science and Technology Faculty of Natural Sciences Department of Biotechnology and Food Science. 65 pages. Norwegian.
- [36] Prato, E., and Biandolino, F. (2012). Total lipid content and fatty acid composition of commercially important fish species from the Mediterranean Mar Grande Sea. *Food Chemistry*, 131, 1233-1239
- [37] Turchini, G.M., and Francis, D.S. (2007). A whole body, in vivo, fatty acid balance method to quantify PUFA metabolism (Desaturation, Elongation and Beta-oxidation). *Lipids*, 42, 1065-1071.
- [38] Higgs, D.A., Dosanjh, B.S., Plotnikoff, M.D., Markert, J.R., Lawseth, D., McBride, J.R. and Buckley, J.T., (1992). Influence of dietary protein to lipid ratio and lipid composition on the perfor-

mance and marine survival of hatchery reared chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*). *Bulletin of the Aquaculture Association of Canada*, 92(3), 46–48.

[39] Pickova, J., Dutta, P.C., Larsson, P.-O., and Kiessling, A. (1997). Early embryonic cleavage pattern, hatching success, and egg-lipid fatty acid composition: comparison between two cod (*Gadus morhua*) stocks. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 54, 2410–2416.

[40] Kinsella, J.E., Broughton, K.S., and Whelan, J.W. (1990). Dietary unsaturated fatty acids: interactions and possible needs in relation to eicosanoid synthesis. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 1(3), 123-141.

[41] Ozogul, Y., and Ozogul F. (2007). Fatty acid profiles of commercially important fish species from the Mediterranean. *Aegean and Black Seas Food Chemistry*, 100, 1634-1638.

[42] Özogul, Y., Özogul, F., Çiçek, E., Polat, A., and Kuley, E. (2009). Fat content and fatty acid compositions of 34 marine water fish species from the Mediterranean Sea. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 60(6), 464-475.

[43] Connor, W.E. (2000). Importance of n-3 fatty acids in health and disease. *Am. J. Clin. Nutr.*, 71(1), 171S-175S.

[44] Lavens, P., Leregue, E., Jaunet, H., Brunel, A., Dhert, Ph., and Sorgeloos, P. (1999). Effect of dietary essential fatty acids and vitamins on egg quality in turbot broodstocks. *Aquacult. Int.*, 7, 225-240.

[45] Kris-Etherton, PM., Hu, FB., Ros, E., and Sabate, J. (2007). The role of tree nuts and peanuts in the prevention of coronary heart disease: Multiple Potential Mechanisms. *The Journal of Nutrition*, 138(9), 1746S–1751S.

[46] Passi, S., Cataudella, S., Marco, P., Simone, F., and Rastrelli L. (2002). Fatty acid composition and antioxidant levels in muscle tissue of different mediterranean marine species of fish and shellfish. *J. Agric. Food Chemistry*, 50, 7314-7322.

[47] Chanmugam, P., Boudreau, M., and Hwang, D.H. (1986). Differences in the  $\omega$ 3 fatty acid contents in pond-reared and wild fish and shellfish. *Journal of Food Science*, 51(6), 1556-1557.

[48] European Food Safety Authority (EFSA) (2012). Scientific opinion on the tolerable upper intake level of eicosapentaenoic acid (EPA), docosahexaenoic acid (DHA) and docosapentaenoic acid (DPA). *EFSA Journal*, 10(7), 2815, 48 pp.

[49] Rimm, E.B., Appel, L.J., Chiuve, S.e., Engler, M.B., Kris-Etherton, P.M., Mozaffarian, D., Siscovick, D.S., and Lichtenstein, A.H. (2018). Seafood long-chain n-3 polyunsaturated fatty acids and cardiovascular disease. *Circulation*, 138, e35–e47.

- [50] Soriguier, F., Serna, S., Valverde, E., Hernando, J., Martin-reyes, A., Soriguier, M., Pareja, A., Tinahones, F., and Esteva, I. (1997). Lipid, protein and calorific content of different Atlantic and Mediterranean fish, shellfish and mollusc commonly eaten in south of Spain. *European Journal of Epidemiology*, 13, 451-463
- [51] Riley WA, Evans GW, Sharrett AR, Burke GL, and Barnes RW. Variation of common carotid artery elasticity with intimal-medial thickness: the ARIC Study: Atherosclerosis Risk in Communities. *Ultrasound Med Biol.*, 23, 157–164.
- [52] Piggott, G.M., and Tucker, B.W. (1990). Effects of technology on nutrition Marcel Dekker, New York.
- [53] Wijendran, V., and Hayes, K.C. (2004). Dietary n-6 and n-3 fatty acid balance and cardiovascular health. *Annual Review of Nutrition*, 24, 597-615.
- [54] Chen, Z., Xu, Y., Liu, T., Zhang, L., Liu, H., and Guan, H. (2016) Comparative studies on the characteristic fatty acid profiles of four different Chinese medicinal Sargassum seaweeds by GC-MS and chemometrics. *Mar. Drugs*, 14, 68.
- [55] Zorlu, K., and Gümüş, E. (2022). Effect of dietary fish oil replacement with grape seed oil on growth performance, feed utilization and fatty acid profile of mirror carp, *Cyprinus carpio*, fingerlings. *Aquac. Res.*, 53, 1755–1765.
- [56] Ghaeni, M., Ghahfarokhi, K.N., and Zaheri, L. (2013). Fatty acids profile, atherogenic (IA) and Thrombogenic (IT) health lipid indices in *Leiognathus bindus* and *Upeneus sulphureus*. *J. Mar. Sci. Res. Dev.*, 3, 4.
- [57] Turan, H., Kaya, Y., and Sönmez, G. (2006). Balık etinin besin değeri ve insan sağlığındaki yeri. *E.U. J. of Fish. Aquat. Sci.*, 23(1/3), 505–508.
- [58] Fernandes, C.E., Vasconcelos, M.A., Ribeiro, M.A., Sarubbo, L.A., Andrade, S.A., and Filho, A.B. (2014). Nutritional and lipid profiles in marine fish species from Brazil. *Food Chem.*, 160, 67–71.
- [59] Jankowska, E.A., Rozentryt, P., Witkowska, A., Nowak, J., Hartmann, O., Ponikowska, B., and McMurray, J.J. (2010). Iron deficiency: an ominous sign in patients with systolic chronic heart failure. *European Heart Journal*, 31(15), 1872-1880.
- [60] Görgün, S., and Zengin, G. (2015). Determination of fatty acid profiles and esterase activities in the gills and gonads of *Vimba vimba* (L. 1758). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(3), 353-360.

- [61] Rincón-Cervera, M.Á., González-Barriga, V., Romero, J., Rojas, R., and López-Arana, S. (2020). Quantification and distribution of omega-3 fatty acids in south pacific fish and shellfish species. *Foods*, 9, 233.
- [62] Chen, D.W., and Zhang, M. (2007). Non-volatile taste active compounds in the meat of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*), *Food Chemistry*, 104, 1200–1205.
- [63] Zhang, X., Ning, X., He, X., Sun, X., Yu, X., Cheng, Y., Yu, R.Q., and Wu, Y. (2020). Fatty acid composition analyses of commercially important fish species from the Pearl River Estuary, China. *PLoS ONE*, 15, e0228276.
- [64] URL 2. 2016. [http://www.heart.org/HEARTORG/HealthyLiving/HealthyEating/HealthyDietGoals/Fishand-Omega-3-FattyAcids\\_UCM\\_303248\\_Article.jsp#.Wjtw499l-M8](http://www.heart.org/HEARTORG/HealthyLiving/HealthyEating/HealthyDietGoals/Fishand-Omega-3-FattyAcids_UCM_303248_Article.jsp#.Wjtw499l-M8), (19.12.2017). In: Dagtekin, B.B.G., Misir, G.B., Kutlu, S., Basturk, O. 2017. *Med. Fish. and Aquac. Res.* 1(1), 2-14.
- [65] Łuczyńska, J., Paszczyk, B., and Łuczyński, M.J. (2014). Fatty acid profiles in marine and freshwater fish from fish markets in northeastern Poland. *Arch. Pol. Fish.* 22, 181-188.
- [66] Simopoulos, A.P. (2002). Omega-3 fatty acids and cardiovascular disease: the epidemiological evidence. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 6(4), 203-209.

Araştırma Makalesi

## Plastik Enjeksiyon Yöntemi ile Fındık Kabuğu ve Pirina Katkılı Biyokompozitlerin Üretimi

Nergizhan ANAÇ<sup>1</sup>, Abdurrahim TEMİZ<sup>2</sup>, Oğuz KOÇAR<sup>1,\*</sup>, Ahmet Serdar GÜLDİBİ<sup>3</sup>

Gönderim: 25.01.2024

Kabul: 03.05.2024

<sup>1</sup> Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Zonguldak, Türkiye; nergizhan.kavak@beun.edu.tr;

oguz.kocar@yahoo.com.tr

<sup>2</sup> Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Bölümü, Karabük, Türkiye; abdurrahimtemiz@karabuk.edu.tr

<sup>3</sup> Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İmalat Mühendisliği Bölümü, Karabük, Türkiye; aserdarguldibi@karabuk.edu.tr

\*Sorumlu yazar

**Özet:** Yeşil kompozit malzemelerin uygulama alanları, sürdürülebilir kalkınmanın yeşil ekonomide doğal kaynak kullanımını teşvik etmesiyle hızla artmıştır. Bu çalışma, doğal dolgular ile güçlendirilmiş biyo malzemelerin mekanik özelliklerinin değişimi hakkındadır. Biyobozunur polilaktik asit (PLA) malzemesine, iki farklı boyutta (63 µm ve 300 µm) ve üç farklı ağırlık oranlarında (%5, %15 ve %20) fındık kabuğu tozu ve prina tozu eklenmiştir. Üretilen biyokompozit malzemelerin mukavemet ve sertlik değerleri incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskopuyla görüntüleri alınmış ve termal özellikleri için termogravimetrik analiz yapılmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde, tarımsal atık olan fındık kabuğu tozunun ağırlıkça %5 oranında katkı olarak kullanılması sayesinde kompozitin mukavemetinin artırdığı görülmüştür. Bu malzemeden yüksek değerli ürün şeklinde kompozit dolgu maddesi olarak yararlanılabileceği düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokompozit; plastik enjeksiyon; sürdürülebilirlik; fındık kabuğu tozu; prina tozu; mekanik özellikler

## Production of Biocomposites with Hazelnut Shell and Pomace Additives by Plastic Injection Molding

**Abstract:** The application areas of green composite materials have been increasing rapidly thanks to the promotion of the use of natural resources by the green economy in order to ensure sustainable development. This study is about the change of mechanical properties of biomaterials reinforced with natural fillers. Hazelnut shell powder and pomace powder were added to the biodegradable PLA material in two different sizes (63 µm and 300 µm) and three different weight ratios (5%, 15% and 20%). The strength and hardness values of the produced biocomposite materials were investigated. Images were taken with a scanning electron microscope (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA) was performed for thermal properties. When the results were evaluated, it was seen that the strength of the composite was increased by using 5% by weight of hazelnut

shell powder, which is an agricultural waste, as an additive. It is understood that this material can be utilized as a composite filler in the form of a high value product.

**Keywords:** Biocomposite; plastic injection molding; sustainability; hazelnut shell powder; olive pomace powder; mechanical properties

---

## 1. Giriş

Giriş Dünya nüfusunun gün geçtikçe artması hâlihazırda sınırlı olan kaynakların ve enerjinin tasarruflu kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Yeşil teknoloji; doğa ve insan dostu, geri dönüşümü destekleyen, kaynak kullanımındaki verimli süreçlerin tamamını kapsamaktadır. Günümüzde üretim faaliyetlerinin devam edebilmesi için maliyet ve sürdürülebilirlik arasındaki ilişkinin önemi büyüktür. Karbon ayak izini en aza indirmeye çalışan Avrupa Yeşil Mutabakatı, endüstrinin yeşil devrimi olarak nitelendirilmiş ve ekonomik büyüme stratejilerinin ekosistemin bütüncüllüğünü bozmadan planlanmasını hedeflemiştir [1]. Bu nedenle, birçok sektörde (inşaat, gıda, makine, mobilya vb.) temiz ve sürdürülebilir sistemleri oluşturabilecek yeşil kompozitler gibi yenilikçi malzemelerin üretiminde inovatif yaklaşımlara ihtiyaç doğmuştur. Üreticinin isteği ucuz, hafif, yüksek mukavemetli ve temin edilmesi (ulaşılabilirliği) kolay olan malzemelerle üretimini gerçekleştirmektir. Kompozit malzemeler, bu gereksinimleri karşılamak üzere ortaya çıkmıştır. İki veya daha fazla bileşenden bir araya gelen matris ve takviye malzemeler (seramik, polimer veya metal malzemeler) kompozitleri oluşturur [2]. Yeşil kompozit malzemeler olarak bilinen biyokompozitler ise, matris ve takviyesinden en az birinin yenilenebilir veya biyobozunabilir maddelerden oluşan malzemelerdir [3-4]. Günümüzde matris malzemesi olarak en fazla kullanılan biyopolimerlerden biri polilaktik asittir (PLA) [5-8]. Polilaktikasit ve doğal liflerin bir araya gelmesiyle oluşturulmuş yeşil kompozitlerin, geleneksel polipropilen/cam takviyeli kompozitlerin performansına benzediği bilinmektedir [9]. Düşük maliyet ve temin kolaylığı nedeniyle kompozit üretiminde geleneksel sentetik malzemeler yerine takviye malzemesi olarak sıklıkla tercih edilen doğal lifler veya katkılar, gıda ve tarım atıklarının değerlendirilmesiyle elde edilebilmektedirler [9-14].

Odun kökenli doğal lifler [15-18], lif kabağı atıkları, kahve çekirdeği zarı, arpa sapı atığı, muz, ananas, keten, kenevir, pamuk gibi bitkisel kaynaklar [19-22], atık manda boynuzu [23], midye kabukları [24] veya atık yengeç kabukları [25] literatürde kullanılmış çeşitli takviye malzemeleridir. Biyokompozitler, doğal parçalanma sürecine sahip, ömrünü tamamladıktan sonra geri dönüşebilir ve kompostlanabilir olması sayesinde tercih edilmektedirler [26].

Biyopolimerler, yenilenebilir doğal ve sürdürülebilir kaynakları kullanıldığı biyokompozitlerdir. Petrol rezervlerinin sınırlı ve geri dönüşebilmesinin zor olması biyopolimerlere talebi artırmıştır. Araştırmacılar, şimdiye kadar biyokompozitlerin üretilme yöntemleri, malzeme çeşitleri ve mekanik özellikleri hakkında çok çeşitli çalışmalar yapmışlar ve gelecekte de yapmaya devam edeceklerdir. Bu çalışmalardan bazılarına kısaca değinilmiştir. Kaya, farklı oranlarda cam elyaf, ceviz kabuğu ve ayçiçeği sapı karışımlarının kullanılması ile üretilen lif levhaların fiziksel ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Hammadde türü ve miktarı, reçine oranı, reçine ile hammaddenin karıştırılmasındaki homojenlik ve presleme şartlarına bağlı olarak fiziksel ve mekanik özelliklerin değişkenlik gösterdiğini fakat üretilen çoğu levhada standartlarda istenilen değerlerin sağlandığını belirtmiştir [27].

Taşdemir, polipropilen içerisine zeytin çekirdeği ve badem kabuğu tozlarını ekleyerek polimer kompozit üretmiştir. Kompozitteki zeytin çekirdeği ve badem kabuğu tozlarının oranının artmasıyla su emme miktarının ve ısıl çarpılma sıcaklığının arttığını rapor etmiştir. Ayrıca, numunelerin sürtünme katsayısının ve aşınma oranının da artan zeytin çekirdeği ve badem kabukları oranı ile arttığı sonucuna ulaşmıştır [28].

Taşdemir ve Kaştan, zeytin çekirdeği tozlarını polipropilen polimer içerisine belli oranlarda (%5, 10, 15 ve 20) ekleyerek kompozit malzeme üretmişlerdir. Fiziksel ve aşınma özelliklerini incelemek için çeşitli testler yapmışlardır. Kompozitlerde toz oranı arttıkça elastiklik modülü, sertlik ve yoğunluk değerlerinin yükseldiğini fakat akma mukavemeti, çekme mukavemeti, % uzama ve darbe mukavemeti değerlerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir [29, 30].



Oral ve arkadaşları, fındık kabuğu tozlarını farklı kimyasal işlemlere (asetik anhidrit ve sodyum hidroksit) maruz bırakmışlardır. Bu tozların %10–50 oranlarında biyo bazlı reçineye eklenmesiyle oluşturdukları biyokompozitlerin elastik özellikleri, ultrasonik dalga hızları ve sönümlenme özelliklerini incelemişlerdir. Katkısız olanlara kıyasla biyokompozitlerin yoğunluk, ultrasonik dalga hızları ve elastik modül değerlerinde önemli bir artış görmüşlerdir. Elde ettikleri elastik modül değerlerine göre saf biyo reçine ve fındık kabuğu tozu-NaOH arasındaki en uygun kombinasyon oranı 50:50 olarak belirlenmiştir [31].

Karakuş ve arkadaşları, PLA malzemeye kızılçam odununu ve titanyum-dioksit nano toz ekleyerek polimer kompozit üretimi gerçekleştirilmiştir. Kızılçam odununu oranının artırılmasıyla kompozitlerin çekme dayanımı ve uzama miktarının azaldığını tespit etmişlerdir [32].

Avcı ve arkadaşları karaçam kabuğu, meşe kabuğu, polipropilen, polietilen ve bağlayıcı ajanın farklı kombinasyonları ile yeni bir biyokompozit üretmiş ve ürettikleri biyokompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir [33].

Bir başka çalışmada, epoksi reçineye %10-50 aralığında prina ile ceviz kabuğu takviyesi eklenmiş ve üretilen kompozitlerin mekanik, elektriksel, iletkenlik ve termal özelliklerine dolgu maddesi oranının etkisi araştırılmıştır [34]. Çalışmanın sonucuna göre, sade epoksinin çekme uzama değerinin prina ve ceviz kabuğu takviyesi eklenmesiyle azaldığı ortaya çıkmıştır. Yapılan biyobozunurluk testi, doğal katkıyla hazırlanan kompozitlerin petrol bazlı malzemelere alternatif olabileceğini göstermiştir.

Torun ve arkadaşları polietilen malzemeye kestane kupula lifini belirli oranlarda (%30, 40 ve 50) ilave etmişlerdir. Lifler alkali modifikasyonu ve Kestane kupula lifi katkılı termoplastik kompozitlerin mekanik, fiziksel ve termal özelliklerini incelemişlerdir [35].

Cengiz ve arkadaşları farklı ağırlık oranlarında (%5, 10, 15 ve 20) fındık kabuklarını polipropilen matrisli polimer kompozitlerin üretiminde kullanmışlardır. Enjeksiyon makinesinde çekme ve eğme test numunelerinin üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesiyle, tarımsal atık olarak sınıflandırılan fındık kabuklarının polimer kompozitlerin üretiminde dolgu malzemesi olarak kullanılabilmesini ifade etmişlerdir [36].

Njoku ve arkadaşları, deniz salyangozu kabuk takviyeli polyeester kompozitin çekme mukavemeti ve young modülü üzerindeki etkilerini (400, 600, 800, 1000 µm parça boyutu ve %10, 20, 30, 35, 40 ve 45 ağırlık değişimine bağlı olarak) incelemişlerdir. Çekme mukavemeti ve elastisite modülü, parça ağırlığının artmasıyla artmış ve parça boyutunun azalmasıyla iyileşmiştir [37].

Tüm bu bilgiler ışığında biyokompozit çeşitliliğinin, kompozit içerisine eklenen malzeme çeşitliliği doğrultusunda devamlı artma potansiyeli taşıdığı anlaşılmaktadır. Tüklenen kaynaklar, artan çevre kirliliği, yüksek maliyetler ve sentetik ürünlerin geri dönüşüm problemleri araştırmacıları doğal malzemelere yönlendirmiştir. Yeni kompozitlerin geliştirilmesi için, doğadan ilham alan çözümler incelenmekte ve doğal malzemelerin dolgu maddesi olarak kullanımının uygun olup olmadığı araştırılmaktadır. Literatürde yer alan araştırma sonuçlarına göre %10 odun veya odun türevi katkı miktarının uygun olduğu bildirilmiştir [38, 39]. Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmada, fındık kabuğu ve prina tarımsal atıklarının kompozit üretiminde dolgu malzemesi olarak kullanımının geliştirilmesine odaklanılmıştır. Kompozit oluşturmak için PLA'ya eklenen tozlar, tarımsal atık malzemelerden elde edilmiştir. PLA eklemeli imalatta çok kullanılan bir sarf malzemesidir. Buna rağmen, nemden çabuk etkilenmesi ve düşük erime noktasına sahip olması dezavantajlarıdır. Bu nedenle, PLA'nın performansını artırmak amacıyla katkı maddeleri eklenerek yeni türevleri/versiyonları geliştirilmektedir [40]. Fındık kabukları Türkiye'de bol miktarda bulunmaktadır. Fındık kabuğu yakacak olarak veya orman endüstrisinde kontraplak üretiminde kullanılmaktadır [41]. Prina çoğunlukla yakıt olarak, sabun yapımında veya gübre sanayinde kullanılır. Prinanın yapısı, %40 selüloz ve %19 ligninden oluşmaktadır [42].

Farklı oranlarda tarımsal atık takviyeler ile güçlendirilmiş PLA esaslı kompozitlerin çekme testleri yapılmıştır. Ayrıca biyokompozit içerisindeki katkıların dağılımı SEM ile görüntülenmiş ve TGA analizi ile katkıların erime sıcaklıklarına etkisi araştırılmıştır. Deneyle sonuçları, kompozitlerin mekanik mukavemeti hakkında ayrıntılı bilgi sağlamıştır. Bu çalışmada kompozitlere eklenen tüm takviyelerin boyut ve katkı oranları için elde edilen sonuçların analizi sunulmuş ve sonuçlar tartışılmıştır.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Malzeme Özellikleri

Granül halindeki saf polilaktik asit malzeme Frekans 3D firmasından temin edilmiştir. Saf granül ile organik takviyelerle homojen bir karışım elde etmek için öğütücü makine ile granül toz haline getirilmiştir. PLA malzemeler, biyouyumlu oldukları için kompozit üretiminde ve 3B yazıcılarda sıklıkla filament olarak kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada kullanılan fındık kabukları Zonguldak ilinden temin edilmiştir. Prina ise Ege bölgesinde faaliyet gösteren bir zeytinyağı firmasından temin edilmiştir.

### 2.2. Kompozitlerin Hazırlanması

Kompozit malzemelerin üretilmesinde homojen bir yapı elde etmek amacıyla PLA granülleri ve katkı malzemeleri (prina ve fındık kabuğu), granül öğütücü yardımıyla ayrı ayrı toz haline getirilmiştir. Elmas makine plastik mikronize marka granül öğütücü kullanılmıştır. Elenen tozlar titreşimli bir elek yardımıyla elenmiştir. Eleme sonrası PLA partikül boyutları 288-666 µm arasında değişmektedir. Çalışmada kullanılan katkı oranları literatürden görülen araştırma sonuçlarına göre belirlenmiştir. Katkı malzemeleri elemeyen sonra boyutlara ayrılmıştır. Buna göre ağırlıkça sırasıyla %5, 10 ve 15 oranlarında fındık kabuğu ve prina kullanılmıştır. Katkılar iki farklı tane boyutlarında olup tane büyüklükleri 300 µm ve 63 µm değerindedir. Karışımlar hassas terazi ile ölçülerek hazırlandıktan sonra, homojen bir karışım elde etmek amacıyla çok yönlü mekanik karıştırıcı yardımıyla 4 saat karıştırılmıştır. Karışımlar çift vidalı ekstrüderden geçirilmeden önce içlerinde olabilecek nemin giderilmesi amacıyla kurutma fırınında 60 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle bekletilmiştir. Fırında kurutulan numuneler çift vidalı L/D oranı 44 olan ekstrüder makinasında (Polartek Polymer Research Technologies Inc. Trade Co. Ltd. İstanbul, Türkiye) filament haline getirilmiştir. Çift vidalı ekstrüder 3 farklı ısıtma bölgesine sahiptir. İlk ısıtma bölgesi 120 °C ve sonraki iki bölge ise 190 °C sıcaklık değerlerine ayarlanmıştır. Seçilen sıcaklık değerleri ile aglomerasyonun engellenmesi amaçlanmıştır ve bu sıcaklık değerleri seçilmeden önce birçok deneme yapılmıştır.

Bütün karışımlar aynı sıcaklık değerlerinde ve aynı ilerleme oranında 60 rpm olacak şekilde üretilmiştir. Üretilen filamentler kırıcı kullanılarak tekrar granül haline getirilmiştir ve daha sonra tekrar son üretim öncesi içlerinde nem etkisini elimine etmek için 60 °C sıcaklıkta 72 saat süre ile bekletilmiştir. Hazırlanan karışımlardan çekme test numunelerinin üretimi enjeksiyon kalıp makinesinde ASTM D638 Type I standartlarında çekme numunesi kalıplarına basılarak üretilmiştir. İstatistiksel olarak değerlendirme yapabilmek için her kompozit bileşiminden beşer adet hazırlanmıştır. Enjeksiyon kalıplama işlemi sırasında bir kompozit malzeme bileşiminden diğer kompozit bileşime geçiş sırasında elde edilen numuneler ise değerlendirme dışında bırakılmıştır.

Enjeksiyon makinesi de benzer şekilde üç farklı ısıtma bölgesine sahiptir. Enjeksiyon kalıplama işlemi 30 rpm hızında ve 185 °C giriş sıcaklığı ve 190 °C son iki bölgenin sıcaklığı olacak şekilde ayarlanarak yapılmıştır. Şekil 1'de deneylerde kullanılan ekipmanlar verilmiştir ve Şekil 2'de de bi-yokompozit üretimindeki aşamalar gösterilmiştir.



Şekil 1. Deney ekipmanları



Şekil 2. Biyokompozit üretim aşamaları

### 2.3. Mekanik ve Mikroyapı Özelliklerinin Belirlenmesi

Çekme testleri ASTM D638'e göre 2 mm/dk çene hızında ve oda sıcaklığında uygulanmıştır. Çekme testi cihazı 5 KN kapasiteli WDW-5 model universal çekme cihazıdır. Deneyler, beş tekrarlı olarak yapılmıştır. Değerlerin ortalaması alınarak grafikler oluşturulmuştur. Biyokompozitlerin termal kararlılığını belirlemek için TGA analizleri yapılmıştır. TGA analizleri, Shimadzu DTG 60H marka cihazda 30°C-800°C sıcaklıklarında 10°C/dk ısıtma hızında nitrojen atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Ek olarak, FEI Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu kullanılarak katkı malzemelerinden ve biyokompozitlerden SEM görüntüleri alınmıştır.

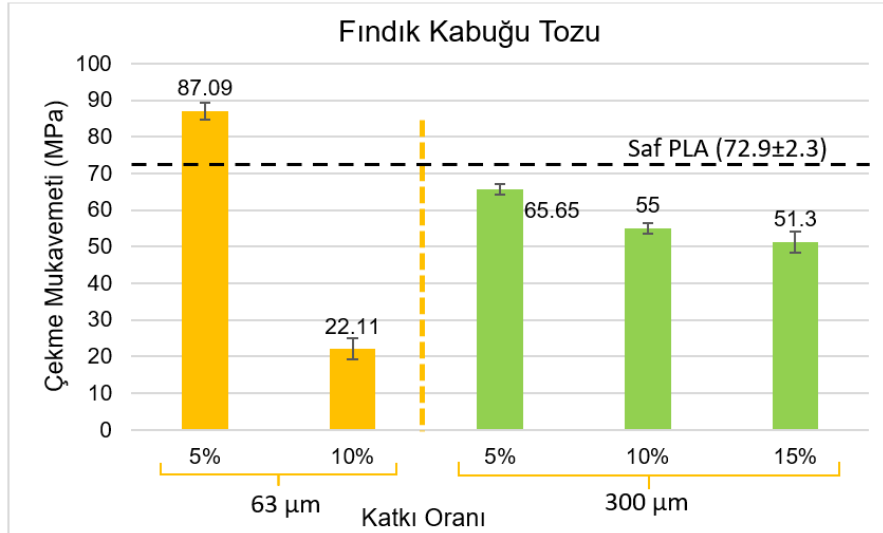
### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Çekme Test Sonuçları

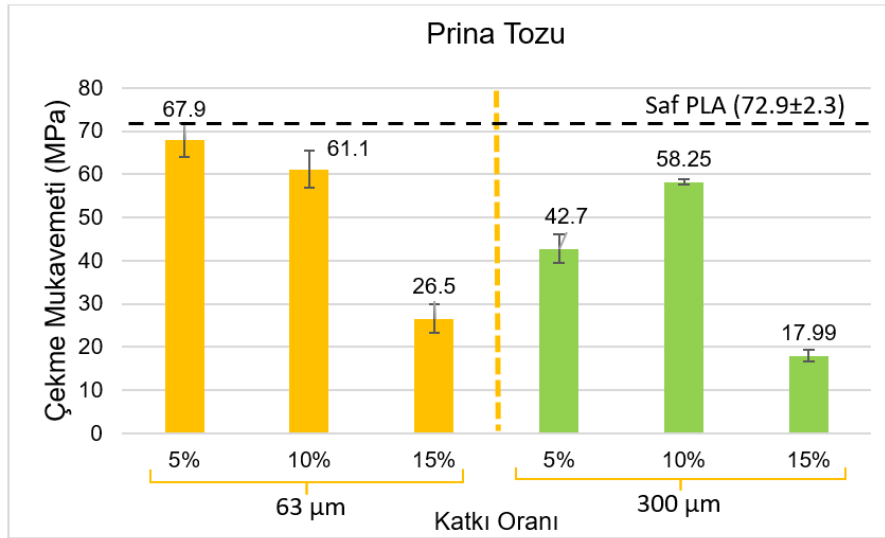
Bu çalışmada plastik enjeksiyon ile üretilen saf PLA ile, ağırlıkça %5, %10, %15 oranlarında fındık kabuğu ve prina takviyeli PLA esaslı kompozitlerin mekanik özellikleri çekme testleri ile incelenmiştir. Şekil 3'te kompozit malzemede fındık kabuğu tozunun boyut ve katkı oranlarına bağlı olarak mukavemet değerleri verilmiştir. Sonuçlar, katkısız PLA numunesinin çekme mukavemetinin 72,9 MPa olduğunu göstermiştir. Özellikle 63 µm boyutunda ve ağırlıkça %5 fındık tozu katkısı ile elde edilen kompozitin çekme mukavemeti katkısız kompozite kıyasla %19,4 artmıştır. Buna rağmen, 300 µm boyutunda ve ağırlıkça %5 fındık tozu katkısı ile elde edilen kompozitin çekme mukavemeti katkısız kompozite kıyasla %8,57 azalmıştır. Bu durum kompozit malzemelerde düşük toz boyutu ve düşük toz katkı oranında fındık kabuğu tozu kullanımının avantajları bulunduğunu göstermektedir. Kompozite eklenen fındık kabuğu tozunda boyuta bağlı olmaksızın katkı oranı arttıkça çekme mukavemeti düşmüştür. 63 µm boyutta %15 fındık tozu katkı oranı kompozit malzeme elde etmek için denenmiş fakat plastik enjeksiyon makinası tıkandığı için işlem gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle, 63 µm boyutunda ağırlıkça %10 fındık kabuğu tozu katkı oranı eklenmesiyle mukavemette çok büyük azalma görülmüştür. %10 ve %20 katkı oranlarında 300 µm'luk fındık kabuğu tozunun mukavemetinin 63 µm fındık kabuğu tozuna kıyasla yüksek çıkması plastik enjeksiyonda akışın sorunsuz gerçekleşmesi sebebiyledir.

Şekil 4'te kompozit malzemelerde prina tozunun boyut ve katkı oranlarına bağlı olarak mukavemet değerleri verilmiştir. Katkısız PLA malzemeye göre, her iki boyut ve tüm katkı oranlarında prina tozu eklemek kompozit malzemelerin mukavemetinin düşmesine sebep olmuştur. Prina tozları kendi içinde değerlendirildiğinde, en yüksek mukavemet değeri 67,94 MPa olarak 63 µm boyutta ağırlıkça %5 katkı oranında bulunmuştur. En düşük mukavemet değeri ise 17,99 MPa olarak 300 µm boyutta ağırlıkça %15 katkı oranında görülmüştür. Prina tozları ile PLA matris arasındaki atomik bağın uyumsuz olması nedeniyle kuvvetli bağlanma gerçekleştirilememiştir.

Şekil 3 ve Şekil 4'te verilen grafiklerde her iki tozun mukavemete etkisi incelendiğinde, toz boyutunun ve katkı oranının yüksek tutulmasının kompozit üretiminde mukavemet avantajı sağlamadığı anlaşılmıştır. Şekil 5'te çekme sonrası prina 63 µm katkılı numunelerin örnekleri verilmiştir.



Şekil 3. Fındık kabuğu tozu katkılı biyokompozitlerin mukavemet değerleri.



Şekil 4. Prina tozu katkılı biyokompozitlerin mukavemet değerleri



Şekil 5. Çekme sonrası numune örnekleri

Tablo 1' de fındık kabuğu ve prina tozları katkılı kompozit malzemelerin %uzama miktarları verilmiştir. Saf PLA' ya kıyasla katkılı kompozitlerin tamamında % uzama miktarı düşmüştür.

**Tablo 1.** Fındık kabuğu ve prina tozlarının % uzama miktarları.

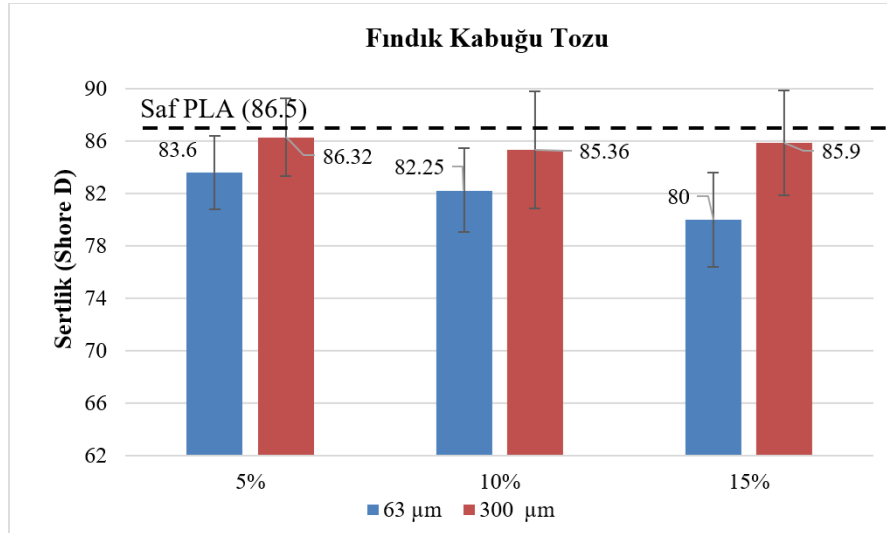
Sıra	Toz Boyutu (µm)	Organik Katkı	Oran (%)	% Uzama
Referans		Saf PLA		4,92±0,14
1	63	Fındık	5	4,53±0,17
2	63	Fındık	10	1,64±1,24
3	63	Fındık	15	0
4	300	Fındık	5	1,62±0,26
5	300	Fındık	10	1,13±0,25

6	300	Fındık	15	0,95±0,13
7	63	Prina	5	2,93±0,22
8	63	Prina	10	3,38±0,33
9	63	Prina	15	1,22±0,17
10	300	Prina	5	2,69±0,24
11	300	Prina	10	2,95±0,65
12	300	Prina	15	0,64±0,45

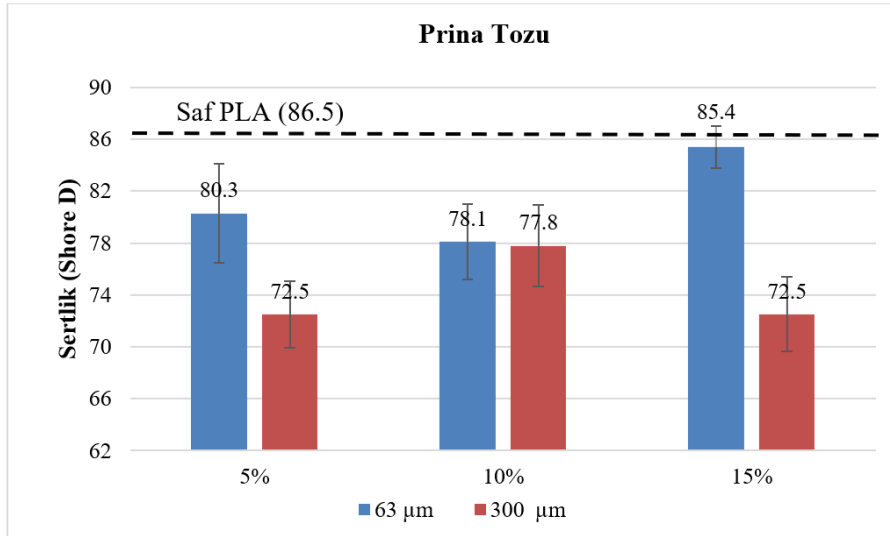
### 3.2. Sertlik Test Sonuçları

Şekil 6'da kompozit malzemede fındık kabuğu tozunun boyut ve katkı oranlarına bağlı olarak sertlik değerleri verilmiştir. Sertlik ölçümleri on tekrarlarla yapılmıştır. Saf PLA Shore D sertlik değeri 86,5 olarak ölçülmüştür. Kompozite katılan fındık kabuğu tozunun boyutu 63  $\mu\text{m}$ 'dan 300  $\mu\text{m}$ 'a çıktığında malzemenin sertlik değeri artış göstermiştir. Buna rağmen katkılı numunelerin sertliği katkısız PLA'dan düşük bulunmuştur. Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde katkı miktarının artışıyla kompozit malzemenin sertliğinin düştüğü söylenebilir.

Şekil 7'de kompozit malzemede prina tozunun boyut ve katkı oranlarına bağlı olarak sertlik değerleri ölçülmüştür. Tüm deney numunelerinin sertlik değerleri, katkısız PLA numunenin sertlik değerine ulaşamamıştır. Prina tozu katkısının kompozit malzemenin sertliğiyle ilişkisi de boyut ve katkı miktarına bağlı olarak değişiklik göstermiştir. En yüksek sertlik değeri %15 katkı oranı 63  $\mu\text{m}$  ile elde edilirken, %10 katkı oranında toz boyutu fark etmeksizin sertlik değerleri birbirine yakın çıkmıştır.



Şekil 6. Fındık kabuğu tozu katkılı biyokompozitlerin sertlik değerleri



Şekil 7. Deney Prina tozu katkılı biyokompozitlerin sertlik değerleri

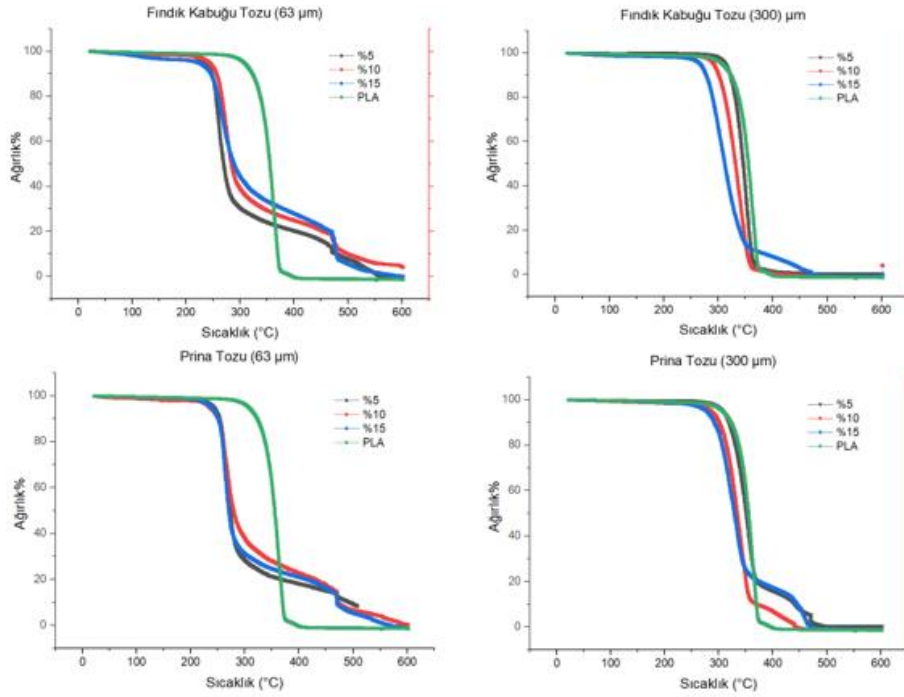
### 3.3. Isıl Özelliklerin Değerlendirilmesi

Deneylerde hazırlanan PLA ve PLA/prina, PLA/fındık bileşimindeki biyokompozitlerin tamamının termal gravimetrik analiz sonuçları Şekil 8'de gösterilmiştir.

Organik tozların PLA'ya eklenmesi sonucu ergime sıcaklıklarında düşüş gözlemlenmiştir. Eklenen tozların benzer selülozik yapılarda olmalarından kaynaklı katılan fındık tozunun veya prina tozunun türü ergime sıcaklığı düşüşüne etkileri benzerdir.

Eklenen tozun ebadına göre ince tozların ergime başlangıç sıcaklığını düşürmesine karşın yapının bozunma dayanımına katkısı daha yüksektir. Bu durum TGA spektrumlarında 63 mikron fındık ve prina tozu katkıları eklenme oranınca ergime sıcaklığının düşüşü ve bozunma sıcaklığı değerini yükseltmesi olarak görülmektedir. 300 mikronluk toz eklentileri için bu ergime ve bozunma başlama-bitiş sıcaklıkları daha dar bir aralıkta gerçekleşmekte, saf PLA'ya yakın termal davranışlar izlenmektedir.

Durumun olası yorumu daha düşük tane boyutundaki organik tozların homojen dağılımı sonucu birçok bölgede mikro parçacık olarak ısıl etkileri kendinde absorbe edip daha geniş bir aralıkta PLA'nın bozulma etkilerini desteklemeleridir. Eklenen tozların katkı yüzdelerinin artışı PLA'nın termal davranışlarına etkisi ince taneli organik tozlar için bozunma sıcaklığında olumlu yöndedir. Artan katkı oranınca kompozitin termal davranış esnekliği iyileşme göstermiştir.



**Şekil 8.** Deney Prina tozu katkılı biyokompozitlerin sertlik değerleri

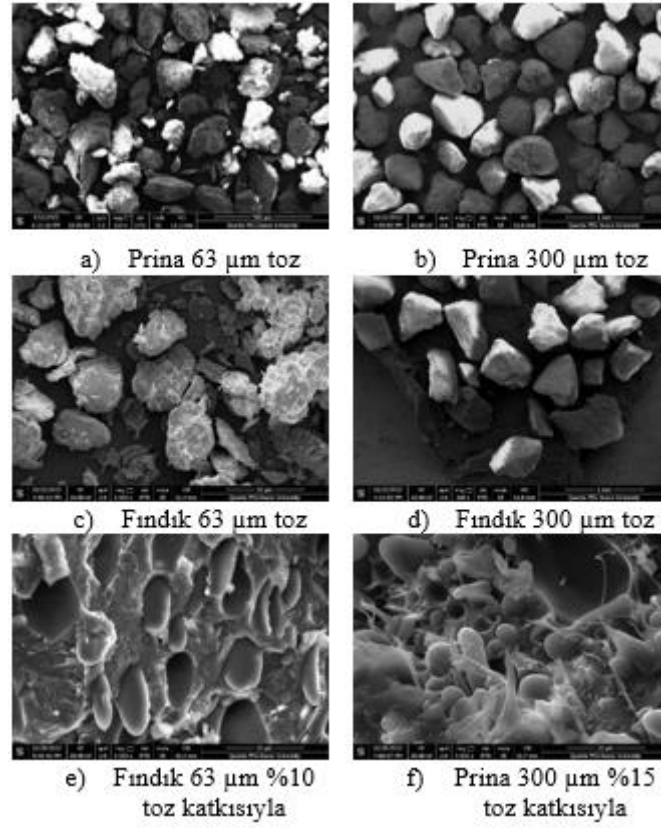
### 3.4. Mikroskop Görüntülerin Değerlendirilmesi

Prina ve fındık kabuğu tozunun morfolojisi (Şekil 9) ve biyokompozitlerin kırılma yüzeylerinin tamamı (Şekil 10) taramalı elektron mikroskobu kullanılarak değerlendirilmiştir. Görüntü alma işlemi öncesinde tüm numuneler altın paladyumla kaplanmıştır.

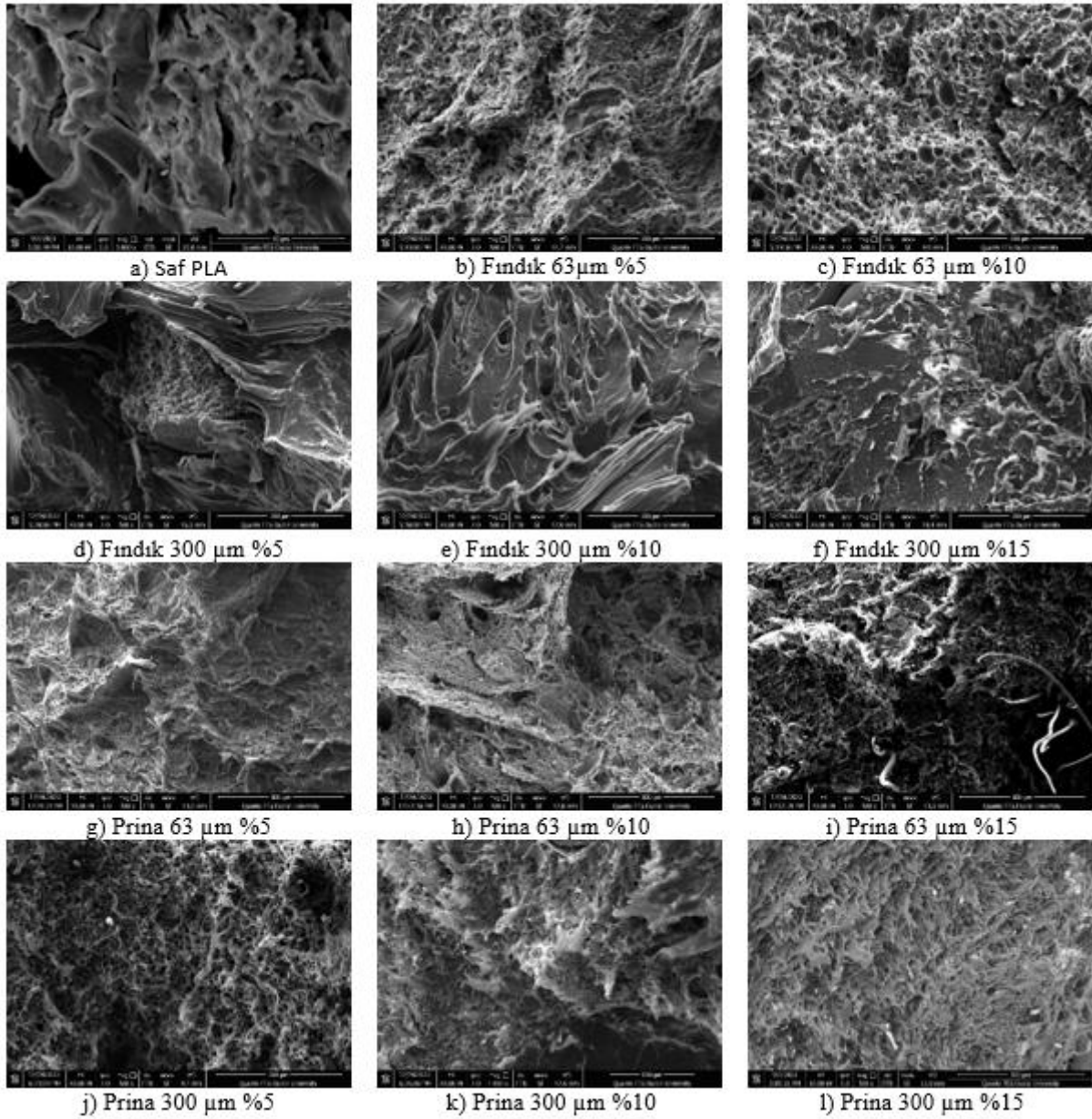
63 µm boyutlarındaki prina ve fındık kabuğu tozlarının 300 µm boyutlarındaki tozlara kıyasla daha pürüzlü bir dış yüzey yapısına sahip oldukları görülmektedir (Şekil 9 a,b,c ve d). Şekil 9e ve Şekil 9f'de ise PLA içinde farklı miktarlarda bulunan tozların görünümü için iki örnek verilmiştir. Burada kompozit içerisinde bulunan fındık ve prina tozlarının (boyuta bağlı olmaksızın) pürüzlü yapılarını kaybettikleri ve yuvarlaklaştıkları gözlenmiştir. Bunun sebebinin, tozların dış çeperinin PLA ile kaplanması yüzünden olduğu tahmin edilmektedir.

Şekil 10'da ise biyokompozit malzemelerin içindeki tozların dağılımı görülmektedir. 300 µm fındık tozu kompozit içerisinde yer yer topaklanmışken, aynı boyuttaki prina tozunda herhangi bir topaklanma durumu görülmemiştir.





Şekil 9. Tozların mikro yapı görüntüleri



Şekil 10. Tozların mikro yapı görüntüleri.

#### 4. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada 63µm ve 300 µm boyutlarında ve farklı ağırlık oranlarında (%5, %10 ve %15) prina ve fındık kabuğu tozu dolgulı PLA kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen başlıca sonuçlar şunlardır:

Polilaktik asit'e %5 fındık kabuğu tozu eklenmesiyle elde edilen biyokompozitlerin çekme dayanımı sade PLA'ya kıyasla %16,3 oranında artmış olup, diğer katkı miktarlarında çekme dayanımında azalma görülmüştür. Fındık kabuğu toz boyutu 300 µm'da biyokompozit malzemenin çekme mukavemeti %5 toz katkı oranında en iyi sonuç elde edilirken, %10 ve %15 toz katkı oranı arasında fazla bir değişiklik olmamıştır.

Prina tozu katılan kompozitlerde de çekme dayanımı düşmüştür. Prina toz boyutları 63 µm olan kompozitin çekme mukavemeti, 300 µm toz katkılı biyokompozit malzemenin çekme mukavemetinden daha yüksektir. Prina katkılı kompozitlerde en yüksek çekme mukavemeti %5 katkı oranında ve 63 µm toz boyutunda elde edilmiştir.

Fındık kabuğu toz boyutları 63 µm'dan 300 µm'a çıktığında biyokompozit malzemenin sertlik değeri yükselmiştir. Prina tozuyla kıyaslandığında, fındık tozu katkısı malzemenin sertliğini daha fazla artırmıştır.

TGA analizi sonuçlarına göre katkıların PLA'ya eklenmesi ergime sıcaklıklarını düşmesine sebep olmuştur. Fındık kabuğu ve prina tozunun ergime sıcaklığına etkileri benzerdir.

Prina tozu katkılı malzemelerin enjeksiyon işleminde herhangi bir sorun yaşanmazken, fındık kabuğu tozu katkılı malzemelerde tozların boyut veya miktarıyla ilişkili topaklanmaya bağlı tıkanma problemleri olabilmektedir. Biyokompozitlerin mekanik özelliklerini araştırmak için çekme testi ve termal özelliklerini belirlemek için termo-gravimetrik analizi yapıldıktan sonra alınan sonuçlar incelendiğinde, düşük miktarlarda fındık kabuğu tozunun polilaktik asit (PLA) matris malzemesinde dolgu malzemesi amacıyla kullanılabileceği anlaşılmıştır.

### Teşekkür

Bu çalışma Karabük Üniversitesi bilimsel araştırma projeleri birimi tarafından KBÜ-BAP-22-DS-126 koduyla desteklenmiştir, destekleri için teşekkür ederiz.

### Çıkar Çatışması

Yazarlar bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

### Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

### Kaynaklar

- [1] Mirici, M.E. and Berberoğlu. S. (2022). Türkiye perspektifinde yeşil mutabakat ve karbon ayak izi: tehdit mi? fırsat mı?. *Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*. 8(1), 156-164.
- [2] Hamamci, B. (2018). Yeşil kompozitlerde biyopolimerlerin kullanımının önemi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*. 8(1), 12-24.
- [3] Rafiee, K., Schrit, H., Pleissner, D., Kaur, G., and Brar, S.K. (2021). Biodegradable green composites: It's never too late to mend. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 30, 100482.
- [4] Abhram, Y., A. Das, and Sharma, K.K. (2021). Green composites for structural and non-structural applications: A review. *Materials today: proceedings*. 44, 2658-2664.
- [5] Yu, L., K. Dean, and Li., L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in polymer science*. 31(6), 576-602.
- [6] Willberg-Keyriläinen, P., Orelma, H. and Ropponen, J. (2018). Injection molding of thermoplastic cellulose esters and their compatibility with poly (lactic acid) and polyethylene. *Materials*. 11(12), 2358.
- [7] İbrahim, Ü. and Koçak, E.D. (2012). Poli (laktik asit)'in kullanım alanları ve nano lif üretimdeki uygulamaları. *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*. 11(22), 79-88.
- [8] Karakuş, S. (2023). Design And Manufacturing of A Two-Stage Reduction Gearbox with 3d Printer. *International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*. 7(1), 18-28.
- [9] Çakır Yiğit, N. and Karagöz, İ. (2021). *Ceviz Kabuğu Esaslı Polilaktik Asit (PLA) Kompozit*

- Filamentlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu*. Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu, 19-20 Kasım 2021, Uşak, Türkiye.
- [10] Peşman, E., Yıldız, H.E., Torun, S.B. ve Çavdar, A.D. (2022). Atık gazete kağıdı liflerinin biyokompozit üretiminde kullanılabilirliği. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*. 23(1), 44-50.
- [11] Bahçe, H.T. and Temiz, Ş. (2019). Vakum İnfüzyon Yöntemi İle Üretilen Kayısı Çekirdeği Kabuğu Tozu Katkılı Tabakalı Kompozitlerin Kiyaslanması. *Kırklareli Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*. 5(2), 125-146.
- [12] Kolak, M.N. and Oltulu, M. (2021). Atık Malzeme İçeren Polimer Bazlı Kompozitlerin Isıl İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi. *International Journal of Engineering Research and Development*. 13(2), 310-320.
- [13] Öztürk, N.K., Sever, K., Seydibeyoğlu, M.Ö., Sütçü, M., Sarıkanat, N., Seki, Y. (2015). Pirina Atığı Katkılı Termoplastik Kompozitlerin Gelimat Mikser İle Üretimi. *XIX. Ulusal Mekanik Kongresi. 24-28 Ağustos 2015*. Trabzon, Türkiye.
- [14] Abd Mohammed, A. (2016). The experimental study and statistical evaluation of the wear and hardness of epoxy reinforced with natural materials. *Journal of Engineering and Sustainable Development*. 20(3), 14-24.
- [15] Aydın, H.Y. and Altun, S. (2020). Odun Kökenli Malzemelerin Takviyesi ile Oluşturulan Polilaktik Asit Matrisli Kompozitler. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*. 22(3), 1061-1076.
- [16] Bal, B.C. (2023). *Some mechanical properties of WPCs with wood flour and walnut shell flour*. *Polímeros*. **33**, e20230020.
- [17] Narlioğlu, N. (2021). 3B yazıcı kullanılarak odun-PLA kompozit filamentinden mobilya bağlantı elemanlarının yazdırılması ve katman kalınlıklarının mekanik özelliklere etkisinin incelenmesi. *Mobilya ve Ahşap Malzeme Araştırmaları Dergisi*. 4(2), 83-192.
- [18] Lamm, M.E., Wang, L., Kishore, V., Tekinalp, H., Kunc, V., Wang, J., Gardner, D.J. ve Ozcan, S. (2020). Material extrusion additive manufacturing of wood and lignocellulosic filled composites. *Polymers*. **12**(9), 2115.
- [19] Çelik, M. and Kiliç, E. (2020). Bitkisel Kaynaklı Biyopolietilenin Biyokompozit Üretiminde ve Polimer Karışımlarında Kullanımı. *Tekstil ve Mühendis*. 27(119), 197-215.
- [20] Mohan Kumar, K., Naik, V., Kaup, V., Waddar, S., Santhosh, N., Harish, H.V. (2023). Nontraditional Natural Filler-Based Biocomposites for Sustainable Structures. *Advances in Polymer Technology*. 8838766,
- [21] İlhan, R. and R. Feyzullahoğlu. (2019). Natural fibers and filler materials used in glass fiber reinforced polyester (GFRP) composite materials. *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*. 6(2), 355-381.
- [22] Kaya, N., Atagur, M., Akyuz, O., Sarıkanat, M., Sutcu, M., Seydibeyoğlu, M.O. Sever, K. (2018). Fabrication and characterization of olive pomace filled PP composites. *Composites Part B: Engineering*. 150: p. 277-283.
- [23] Ermeydan, M.A. and Aykanat, O. (2019). Pla/Boynuz Biyokompozitlerin Termal Ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. *Engineering Sciences*. 14(4), 226-231.
- [24] Gigante, V., Cinelli, P., Righetti, M.C., Sandroni, M., Tognotti, L., Seggiani, M., Lazzeri, A.

- (2020). Evaluation of mussel shells powder as reinforcement for pla-based biocomposites. *International journal of molecular sciences*. 21(15), 5364.
- [25] Yang, F., Ye, X., Zhong, J., Lin, Z., Wu, S., Hu, Y., Zheng, W., Zhou, W., Wei, Y., Dong, X. (2023). Recycling of waste crab shells into reinforced poly (lactic acid) biocomposites for 3D printing. *International Journal of Biological Macromolecules*. 234,122974.
- [26] Yoruç, A.B.H. and Uğraşkan, V. (2017). *Yeşil Polimerler ve Uygulamaları*. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi. 17(1), 318-337.
- [27] Kaya, N. (2018). Investigation of mechanical and physical properties of glass fiber reinforced fiber plates (MDF) produced from agricultural wastes. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*. 33(3), 905-916.
- [28] Taşdemir, M. (2017). Effects of olive pit and almond shell powder on polypropylene. *Key Engineering Materials*. 733, 65-68.
- [29] Taşdemir, M. and Kaştan, A. (2022). Zeytin çekirdeği tozu ilave edilmiş polipropilen kompozitinin mekanik özellikleri. *Uluslararası Batı Karadeniz Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*. 4(1), 36-49.
- [30] Taşdemir, M. and Kaştan, A. (2021). Zeytin çekirdeği tozu ilave edilmiş polipropilen kompozitinin aşınma ve fiziksel özellikleri. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*. 10(2), 568-576.
- [31] Oral, I., Kocaman, S., Cerit, A., Ahmetli, G. (2023). Determination of mechanical and damping properties of hazelnut shell powder reinforced biocomposites by ultrasonic method. *Journal of Applied Polymer Science*, e54368.
- [32] Kadir Karakuş, F.M., Başboğa, H.İ., Atar, İ. (2016). <Polilaktik asit PLA esash polimer kompozitler mdrshavakosullar m daki performanslanmnin incelenmesi.pdf>, in *1st International Mediterranean Science and Engineering Congress*. Adana/Türkiye.
- [33] Avcı, E., Acar, M., Gonultas, O., Candan, Z. (2018). Manufacturing biocomposites using black pine bark and oak bark. *BioResources*. 13(1), 15-26.
- [34] Kocaman, S., Ahmetli, G. and Soğancıoğlu, M. (2018). Doğal Atık Malzemeler ve Biyoçarları ile Biyobozunur Özellikte Yeni Epoksi-bazlı Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*. 33(2), 261-272.
- [35] Boran Torun, S., Peşman, E. and Dönmez A. (2019). *Alkali muameleli kupula lifi katkılı yüksek yoğunluklu polietilen kompozitlerin teknolojik özellikleri*.
- [36] Cengiz, Ö., İ. Karagöz, and H. Demirel. (2021). Fındık Kabuğu ve Talk Dolgulu Polipropilen Kompozitlerin Mekanik ve Isıl Özelliklerinin İncelenmesi. 8. *Uluslararası Lif ve Polimer Araştırmaları Sempozyumu*. 18-19 Haziran 2021. Eskişehir. 152-159.
- [37] Njoku, R., Okon, A. and Ikpaki, T. (2011). *Effects of variation of particle size and weight fraction on the tensile strength and modulus of periwinkle shell reinforced polyester composite*. Nigerian journal of technology. 30(2), 87-93.
- [38] Tokdemir, V. and Altun, S. (2022). A case study of wood thermoplastic composite filament for 3D printing. *BioResources*. 17(1), 21.
- [39] Mimini, V., Sykacek E., Hashim, S.A.S., Holzweber, J., Hettger, H., Fackler, K. (2019). Compatibility of kraft lignin, organosolv lignin and liginosulfonate with PLA in 3D printing.

*Journal of wood chemistry and technology*. 39(1), 14-30.

- [40] Mahir, U. and Erdoğdu, Y.E. (2020). Eriyik yığma modellemesi ile üretimde takviyesiz ve takviyeli PLA kullanımının mekanik özelliklere etkisinin araştırılması. *Journal of the Institute of Science and Technology*. 10(4), 2800-2808.
- [41] Çöpür, Y., Güler, C., Taşçıoğlu, C., Tozluoğlu. (2008). *Incorporation of hazelnut shell and husk in MDF production*. *Bioresource Technology*. 99(15), 7402-7406.
- [42] Badawy, W. and Smetanska, I. (2020). Utilization of olive pomace as a source of bioactive compounds in quality improving of toast bread. *Egyptian Journal of Food Science*. 48(1), 27-40.

Araştırma Makalesi

## Potential Human Health Risk from Toxic/Carcinogenic Arsenic in Ripe and Unripe Tomatoes Grown in Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents Exposed Zone

Murat TOPAL<sup>1,\*</sup> , E. Işıl ARSLAN TOPAL<sup>2</sup>  and Erdal ÖBEK<sup>3</sup> 

Gönderim: 1.02.2024

Kabul: 7.06.2024

<sup>1</sup> Munzur University, Department of Chemistry and Chemical Processing Technologies, Tunceli, Türkiye; murattopal@munzur.edu.tr

<sup>2</sup> Fırat University, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Elazığ, Türkiye; eiarslan@firat.edu.tr

<sup>3</sup> Fırat University, Faculty of Engineering, Department of Bioengineering, Elazığ, Türkiye; eobek@firat.edu.tr

\*Corresponding author

**Abstract:** The aim of the present study was to investigate the potential risk to human health from toxic/carcinogenic arsenic in ripe (RiTo) and unripe tomatoes (UnRiTo) grown in the municipal wastewater treatment plant effluents exposure zone. The arsenic concentrations were determined in each tissue of RiTo and UnRiTo tomatoes. Arsenic values in tomatoes were root>leaf>unripe tomato>ripe tomato>stem. The maximum ED (exposure dose) value in RiTos was 1.21E-02 mg.kg<sup>-1</sup>.day<sup>-1</sup> for child, minimum ED value was 4.80E-03 mg.kg<sup>-1</sup>.day<sup>-1</sup> for male. The ED value was calculated as 5.44E-03 mg.kg<sup>-1</sup>.day<sup>-1</sup> for female. The maximum ED value in UnRiTo was 2.12E-02 mg.kg<sup>-1</sup>.day<sup>-1</sup> for child, min ED value was 8.39-03 mg.kg<sup>-1</sup>.day<sup>-1</sup> for male. ED value was calculated as 9.51E-03 mg.kg<sup>-1</sup>.day<sup>-1</sup> for female. EDs in RiTo and UnRiTo were child>female>male. When the HQs (hazard quotient) in RiTo and UnRiTo compared, HQ values in UnRiTo were higher. All of the HQ values were higher than 1. As a result, results of tomatoes analysis show that there was non-carcinogenic and carcinogenic health risks.

**Keywords:** Arsenic; carcinogenic; health risk; tomatoes; wastewater

## Kentsel Atıksu Arıtma Tesisi Çıkış Sularına Maruz Kalan Alanda Yetişen Olgun ve Olgunlaşmamış Domateslerde Toksik/Kanserojen Arseniğin Potansiyel İnsan Sağlığı Riski

**Özet:** Bu çalışmanın amacı, kentsel atıksu arıtma tesisi çıkış sularına maruz kalan bölgede yetiştirilen olgun (Oldo) ve olgunlaşmamış domateslerdeki (Hado) toksik/karsinojenik arseniğin insan sağlığına yönelik potansiyel riskini araştırmaktır. Arsenik konsantrasyonları Oldo ve Hado domateslerinin her dokusunda belirlendi. Domatesteki arsenik değerleri kök>yaprak>olgunlaşmamış domates>olgun domates>gövde şeklinde belirlendi. Oldos'ta maksimum ED (maruz kalma dozu) değeri çocuk için 1.21E-02 mg.kg<sup>-1</sup>.gün<sup>-1</sup>, minimum ED değeri ise erkek için 4.80E-03 mg.kg<sup>-1</sup>.gün<sup>-1</sup> idi. Kadınlarda ED değeri 5,44E-03 mg.kg<sup>-1</sup>.gün<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Hado'da maksimum ED değeri çocuk için 2,12E-02 mg.kg<sup>-1</sup>.gün<sup>-1</sup>, minimum ED değeri

ise erkek için 8,39-03 mg.kg<sup>-1</sup>.gün<sup>-1</sup> idi. Kadınlarda ED değeri 9,51E-03 mg.kg<sup>-1</sup>.gün<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Oldo ve Hado'daki ED'ler çocuk>kadın>erkekti. Oldo ve Hado'daki HQ'lar (tehlike bölümü) karşılaştırıldığında, Hado'daki HQ değerleri daha yüksekti. HQ değerlerinin tamamı 1'den yüksek çıkmıştır. Sonuç olarak domates analiz sonuçları kanserojen olmayan ve kanserojen sağlık risklerinin bulunduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Arsenic; kanserojen; sağlık riski; domates; atıksu

---

## 1. Introduction

Environmental pollution by toxic substance is a health concern [1]. The toxic elements can originate from anthropogenic sources such as municipal and sewage discharges [2]. Wastewater treatment plants (WWTP) are established to treat contaminated water and to minimize the concentrations of pollutants it contains and to protect the environment [3,4]. These plants receive used water from municipality and industries, reuse and release effluents and by-products [4-6]. The consumption of food plants contaminated with metal or metalloids is one of the toxic ways humans are exposed to these pollutants [7]. People exposed to toxic metal or metalloids in contaminated areas have increased in recent years, causing serious health problems. Examples of these health effects are disruption of enzyme, nucleic acid, and protein structures [7-9].

Arsenic (As) is an environmental toxicant with human health effects and ranked first on 2017 Priority List of Hazardous Substances [10]. Arsenic enters environmental media either for natural reasons or because of human induced activities [11]. Inorganic arsenic compounds do not contain carbon compared to organic arsenic compounds and are generally composed of simple molecules such as arsenic trioxide. Therefore, inorganic arsenic is highly toxic. Exposure to inorganic arsenic, occurs through arsenic contaminated waters and grains, foods, fruits, and vegetables [12]. Food consumption has been considered as one of the major routes for human exposure to Arsenic, compared with inhalation and dermal contact [13]. Arsenic poses potential human health risk through consumption of crop exposed to water that is arsenic-rich [11]. Exposure of humans to inorganic arsenic can affect multiple organ functions, resulting in different arsenic related diseases including cancer such as bladder, skin, and lung cancer as well as non-cancer diseases, including cardiovascular and dermal lesions disease [7,10,14,15].

Tomatoes are among foods consumed widely in Türkiye. According to Turkish Statistical Institute (TUIK) data, tomato production in 2023 is estimated to be 13.5 million/ton [16]. According to 2018 data, the per capita consumption of tomatoes is 116.9 kg [17]. Tomatoes have a wide variety of uses, especially in the form of frozen foods, canned foods, tomato paste, ketchup, and pickles. However, there is potential human health risk with consumption of the tomatoes contaminated by various pollutants. Tomatoes exposed to the effluents of biological WWTP can pose risk when consumed by human. Therefore, the importance and purpose of the study was to assess the potential health risk of arsenic in tomatoes exposed to effluents from biological WWTP.



## 2. Material and Method

### 2.1. Study Area

A study area that takes effluents of WWTP (Elazığ, Türkiye) was selected. Wastewater exposed zone is shown in Figure 1. Schematic flow diagram of WWTP is shown in Figure 2.

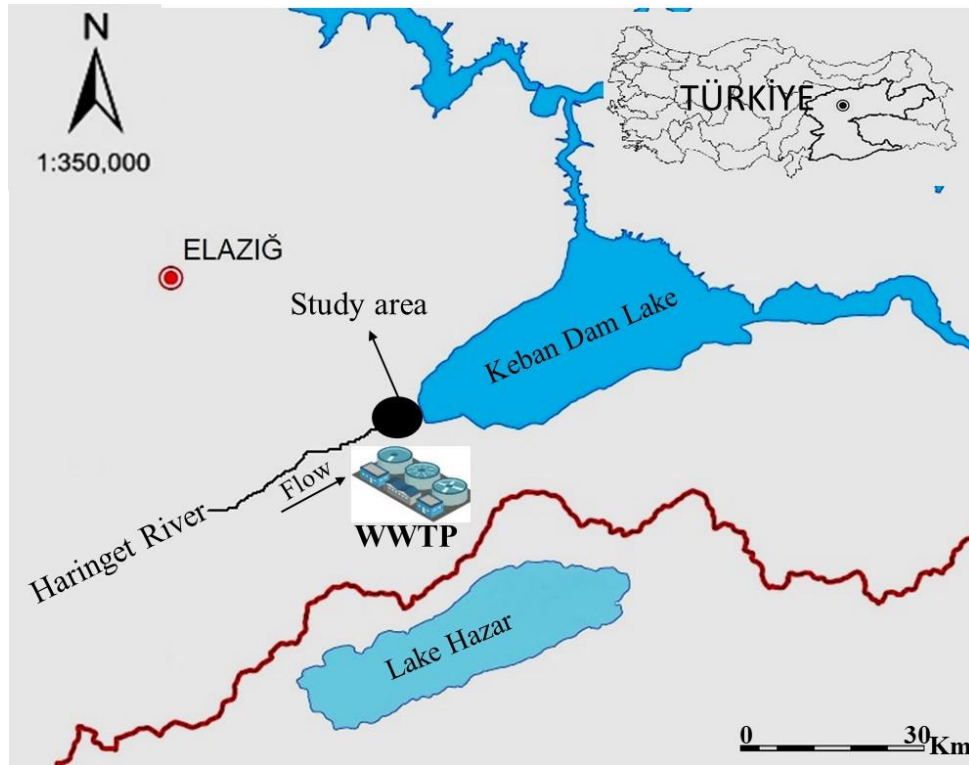


Figure 1. Study zone

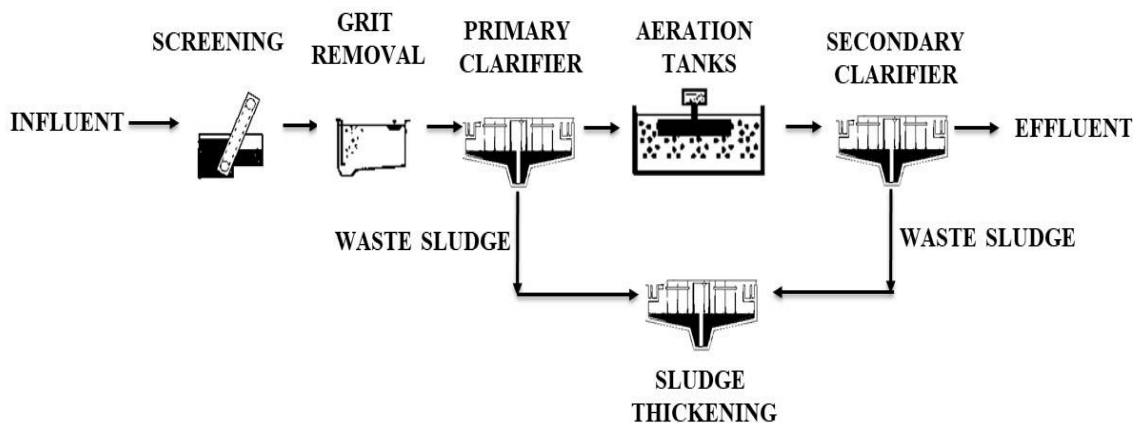


Figure 2. Schematic flow diagram of WWTP

Wastewater from 383.975 people is treated at the plant. WWTP project flow is 1671 L/s for 2020. The WWTP consists of screening, gritting, primary settling, aeration tanks and secondary settling. The

WWTP was under revision in 2007 and was in operation in 2008 [18-21]. To determine the coordinate values (X:4271832; Y:529401) were used Magellan eXplorist 510 (Santa Clara, USA).

## 2.2. Sample Analysis

The tomato samples (TS) (total=1250 g) grown in the wastewater exposed zone were collected from 4 sites (n=12). Tomatoes were harvested by hand. The tomatoes were cleaned in the laboratory with pure water. Separated tissues were dried at 25°C and powdered. Extraction process was implemented as following: sample (1 g) was cold leached with nitric acid (HNO<sub>3</sub>). After cooling a modified Aqua Regia solution of equal parts concentrated hydrochloric acid (HCl), HNO<sub>3</sub> and deionized water (DI H<sub>2</sub>O) were added to samples. The samples diluted with HCl, and then filtered and analyzed by inductively coupled plasma/mass spectrometry. Quality assurance/certificate of analysis (QA/AC) was given in Table 1. Besides, human health risk for arsenic detected in ripe and unripe tomatoes was calculated. The physicochemical properties of arsenic are given in Table 2 [22].

**Table 1.** QA/AC Details

<b>Tomatoes</b>		
	Analyte	As
QC	Unit	mg/kg
STD V16	Standard	1.6
	Expected	1.6
<b>Wastewater</b>		
	Analyte	As
QC	Unit	µg/L
STD TMDA-70.2	Standard	40.3
	Expected	42.2

QA: quality assurance, AC: certificate of analysis, QC: quality control, STD V16 and STD TMDA-70.2: standards

**Table 2.** Arsenic properties

Atomic number	33
Atomic mass	74.9216 g.mol <sup>-1</sup>
Density	5.7 g/cm <sup>3</sup> at 14°C
Melting point	814 °C (36 atm)
Boiling point	615 °C (sublimation)
Vanderwaals Radius	0.139 nm
Isotopes	8
Energy of first ionisation	947 kJ/mol
Energy of second ionisation	1798 kJ/mol
Energy of third ionisation	2736 kJ/mol

## 2.3. Health Risk Assessment

Tomatoes are among foods commonly consumed by humans. Therefore, it is very important to determine the pollutants in the tissues of tomatoes and to evaluate the carcinogenic risk of the pollutants. In our study, human health risk was evaluated with some calculations in terms of arsenic in RiTo and UnRiTo. The non-carcinogenic risk (HQ) [23];

$$HQ = \frac{CDI}{RFD} \quad (2.1)$$

$$HQ = \sum_{k=1}^n \frac{CDIk}{RFDk} \quad (2.2)$$

where HQ is the expression for non-carcinogenic risk. RFD = reference dose (mg/kg.day) Daily exposure dose (CDI) was obtained as following [24,25]:

$$CDI_{dietary} = C_{ripe} \times \frac{I_{intake} \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-3} \quad (2.3)$$

$$CDI_{dietary} = C_{unripe} \times \frac{I_{intake} \times EF \times ED}{BW \times AT} \times 10^{-3} \quad (2.4)$$

where  $CDI_{dietary}$ : dietary.  $C_{ripe}$ : arsenic ripe tomatoes ( $mg \cdot kg^{-1}$ ),  $C_{unripe}$  is arsenic value in unripe tomatoes ( $mg \cdot kg^{-1}$ ),  $I_{intake}$ : intake (g/day), EF and ED: exposure frequency and duration, AT: time (days), BW is weight (kg). Cancer risk (CR) was determined as below [26]:

$$CR = CDI \times SF \quad (2.5)$$

SF: slope factor ( $mg/kg \cdot day$ )<sup>-1</sup>.

## 2.4. Statistical Analysis

IBM SPSS Statistics 21 was used to investigate correlation among arsenic in both ripe and unripe tomatoes (n=12). If the p-value is less than the significance level (p = 0.05), the relationship between arsenic values in ripe and unripe tomatoes are insignificant. The closer the r value is to 1, the greater the relationship.

## 3. Results and Discussions

### 3.1. Characteristics of Effluents

pH of the effluents was 7.0-8.3, EC was 1.11-1.22 mS/cm. The arsenic concentrations in WWTP effluents were determined as  $5.1 \pm 0.2 \mu g/L$ .

### 3.2. Arsenic Values in Tomatoes

The arsenic values determined in tomatoes grown in wastewater exposed zone given in Fig. 3 (n=12).

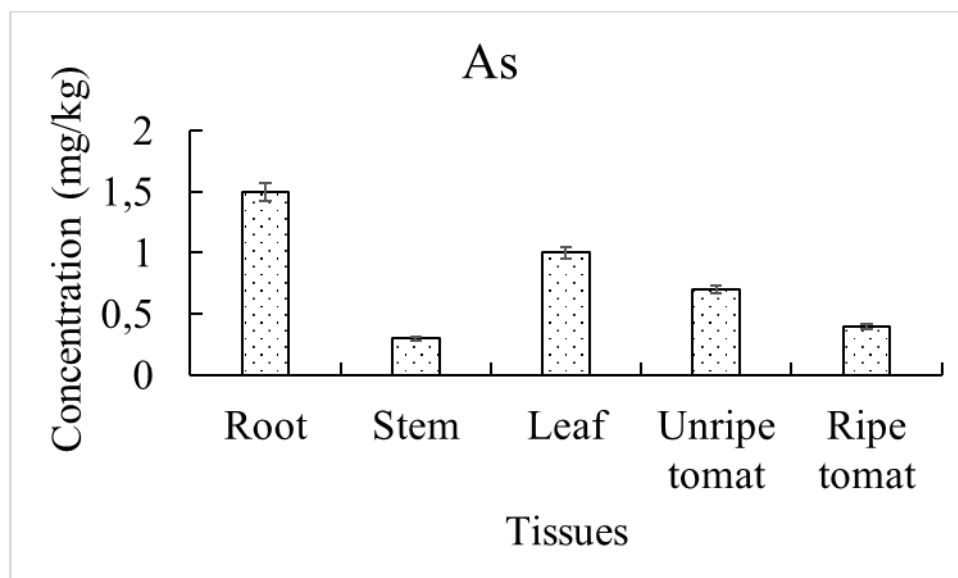


Figure 3. The Arsenic Values

When as was examined, max. As was  $1.5 \pm 0.08 \text{ mg.kg}^{-1}$  in root and min. As:  $0.3 \pm 0.01 \text{ mg.kg}^{-1}$  in stem. As values in leaf:  $1 \pm 0.01 \text{ mg/kg}$ . When the arsenic values in RiTo and UnRiTo were compared, the arsenic values in UnRiTo were higher. Arsenic in UnRiTo:  $0.7 \pm 0.03 \text{ mg/kg}$ . As values in tomatoes were root>leaf>unripe tomato>ripe tomato>stem. The arsenic values in RiTo and UnRiTo were compared with reference (As:  $0.1 \text{ mg/kg}$ ) given by Markert [27]. The level of arsenic accumulated by RiTo was determined to be 32 times higher. The arsenic value accumulated by UnRiTo was determined as 35. As can be seen, there was difference in arsenic accumulation between RiTo and UnRiTo.

### 3.3. Statistics of the Arsenic Values in Tomatoes

Correlations showing the relationship between arsenic values in ripe and unripe tomatoes given in Table 2.

Table 2. Relationship Between Arsenic in Ripe and Unripe Tomatoes

		Ripe	Unripe
Ripe	Pearson Correlation	1	
Unripe	Pearson Correlation	,965*	1
		,035	

\*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

The correlations between RiTo and UnRiTo were determined as positive and significant. The correlation between ripe and unripe tomatoes was calculated as  $r=0.965$ . The correlation is significant at the 0.05 levels. As a result, a strong relationship was determined between ripe and unripe tomatoes.

### 3.4. Potential Health Risk in terms of Arsenic in Ripe and Unripe Tomatoes

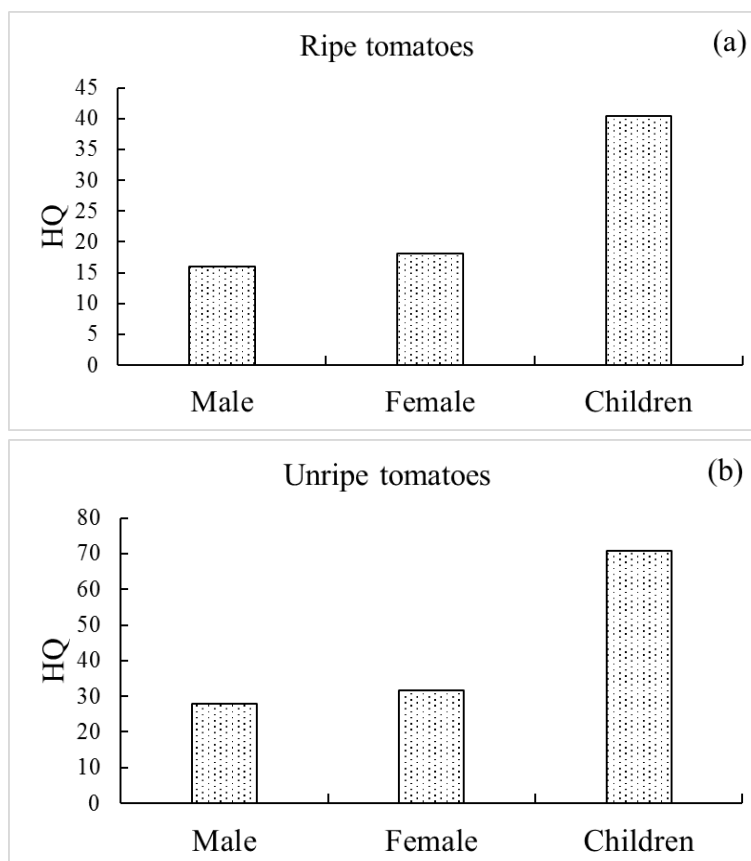
Arsenic pollution is a serious threat to environmental quality and public health in general due to its persistence and toxicity in the environment [28,29]. ED of arsenic in RiTo and UnRiTo are given in Table 3.

**Table 3.** Estimated Daily Exposure Doses (mg/kg.day)

	Ripe tomatoes		Unripe tomatoes	
	Value (mg/kg.day)		Value (mg/kg.day)	
Male	4.80E-03	Male	8.39E-03	
Female	5.44E-03	Female	9.51E-03	
Children	1.21E-02	Children	2.12E-02	
<b>Total</b>	<b>2.24E-02</b>	<b>Total</b>	<b>3.91E-02</b>	

Max. ED value in RiTo was  $1.21\text{E-}02 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{day}^{-1}$  for child, minimum ED value was  $4.80\text{E-}03 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{day}^{-1}$  for male. The ED was  $5.44\text{E-}03 \text{ mg/kg.day}$  for female. EDs for humans in RiTo child>female>male, respectively. Total ED in RiTo was calculated as  $2.24\text{E-}02$ . The maximum ED value in UnRiTo was  $2.12\text{E-}02 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{day}^{-1}$  for child, minimum ED value was  $8.39\text{E-}03 \text{ mg.kg}^{-1}.\text{day}^{-1}$  for male. ED value was calculated as  $9.51\text{E-}03 \text{ mg/kg.day}$  for Female. EDs for humans in UnRiTo child>female>male, respectively. Total estimated daily exposure dose in UnRiTo was  $3.91\text{E-}02$ . When the ED values in RiTo and UnRiTo were compared, ED values in UnRiTo were higher. Similar to ED values, total estimated daily exposure dose values were also higher in UnRiTo.

The HQs were given in Figure 3.



**Figure 3.** Non-Carcinogenic Risk Values in Tomatoes

Maximum HQ value in RiTo was determined as 40.4 for Child, lowest HQ was 15.99 for male. The HQ was 18.12 for Female. EDs for humans in RiTo were child > female > male, respectively (Fig 3a). Highest HQ in UnRiTo was determined as 70.7 for child, lowest HQ was 27.98 for male. The HQ was 31.71 for Female. EDs for humans in UnRiTo were observed as child>female>male, respectively (Fig 3b). When the HQ values in RiTo and UnRiTo were compared, HQ values in UnRiTo were higher. All the HQ values were higher than 1. HQ values derived from tomatoes dietary exposure reveals that humans consuming these tomatoes is characterized by non-carcinogenic risk.

There is non-carcinogenic human health risk of arsenic in RiTo and UnRiTo grown in wastewater exposure zone. Arsenic accumulated in human may induce neuro behavioral abnormalities during puberty and neuro behavioral changes as adult; other effects for child include intellectual deficiencies, immune suppression, and cognitive [12].

Carcinogenic risk was calculated as 8.46E-03. United States Environmental Protection Agency (USEPA) adopt a risk between  $10^{-6}$  - $10^{-4}$  to suggest point at which risk management decisions should be taken [30]. The value determined in our study is greater than the ones given. Therefore, there is carcinogenic health risk. The potential carcinogenic risk found is not surprising because of the exposure of the tomatoes to the effluents of the wastewater treatment plant. Inorganic arsenic is considered a carcinogen by the International Agency for Research on Cancer (IARC), causing skin and lung cancers [11]. High arsenic concentrations taken into the body results in decreased arsenic methylation capacity and/or methylarsonic acid in urine. A decreased arsenic methylation capacity with greater proportions of inorganic arsenic and/ or methylarsonic acid in urine is related to increased non-cancer and cancer diseases [12,31].

#### 4. Conclusions

Discharge of effluents from the wastewater treatment plants to the environment can result in excessive accumulation of toxic elements in edible parts of plants grown in this discharge area. Accordingly, consumption of these plants could pose potential health risk to humans consuming them. Tomato plant was chosen in our study since it is grown for agricultural purposes in the region exposed to wastewater. In present research, investigation of human health risk by studying arsenic in tomatoes provides useful information on the status of vegetables exposed to wastewater effluent discharge zone. Human health risk was investigated by assessing arsenic. Results of tomatoes analysis show that there were non-carcinogenic and carcinogenic health risks. The arsenic concentrations were determined in each tissue of RiTo and UnRiTo. Arsenic values in tomatoes were root>leaf>unripe tomato>ripe tomato>stem. The maximum ED value in RiTo was 1.21E-02 mg.kg<sup>-1</sup>.day<sup>-1</sup> for child. The ED value was calculated as 5.44E-03 mg/kg.day for female. The max.ED value in UnRiTo was 2.12E-02 mg.kg<sup>-1</sup>.day<sup>-1</sup> for child. ED value was calculated as 9.51E-03 mg/kg.day for female. EDs for humans in RiTo and UnRiTo were child>female>male. When the HQs in RiTo and UnRiTo were compared, HQ values in UnRiTo were higher. All of the HQ values were higher than 1. As a result, results of tomatoes analysis show that there was non-carcinogenic and carcinogenic health risks. We hope that present research contributes to the health risk assessments, which not only lights today's important problems, but will also give new motivation to attempts that aim to preserve the human and environment health. The limitation of this study is the determination of heavy metal contents and health risks in different plant species in different agricultural areas where wastewater is discharged.

#### Conflict of interest

The Author reports no conflict of interest relevant to this article

#### Research and publication ethics statement

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

## References

- [1] Gunawardena, S.A., Gunawardana, J.W., Chandrajith, R., Thoradeniya, T., Jayasinghe, S. (2020). Renal bioaccumulation of trace elements in urban and rural Sri Lankan populations: A preliminary study based on post mortem tissue analysis, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 61: Article 126565.
- [2] Anandkumar, A., Li, J., Prabakaran, K., Jia, Z.X., Du, D. (2020). Accumulation of toxic elements in an invasive crayfish species (*Procambarus clarkii*) and its health risk assessment to humans, *Journal of Food Composition and Analysis*, 88: Article 103449.
- [3] USEPA, (2004). U.S.E.P.A, Primer for Municipal Wastewater Treatment Systems, US Environmental Protection Agency Municipal Support, Division Office.
- [4] Moloi, M., Ogbeide, O., Otomo, P.V. (2020). Probabilistic health risk assessment of heavy metals at wastewater discharge points within the Vaal River Basin, South Africa, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 224:Article 113421.
- [5] Edokpayi, J., Odiyo, J., Msagati, T., Popoola, E. (2015). Removal efficiency of faecal indicator organisms, nutrients and heavy metals from a peri-urban wastewater treatment plant in thohoyandou, Limpopo Province, South Africa, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 12: 7300-7320.
- [6] Mosolloane, P.M., Bredenhand, E., Otomo, P.V. (2019). Laboratory assessment of the ecotoxic effects of sewage sludge from the Maluti-Drakensberg region on a terrestrial oligochaete species, *Ecotoxicology*, 28:86-91.
- [7] Sun, Z., Hu, Y., Cheng, H. (2020). Public health risk of toxic metal(loid) pollution to the population living near an abandoned small-scale polymetallic mine, *Science of The Total Environment*, 718:Article 137434.
- [8] Hough, R.L., Breward, N., Young, S.D., Crout, N.M.J., Tye, A.M., Moir, A.M., Thornton, I. (2004). Assessing potential risk of heavy metal exposure from consumption of home-produced vegetables by urban populations, *Environ. Health Persp.*, 112: 215-221.
- [9] Nachman, K.E., Punshon, T., Rardin, L., Signes-Pastor, A.J., Murray, C.J., Karagas, M.R. 2018. Opportunities and challenges for dietary arsenic intervention, *Environ. Health Persp.*, 126: Article 084503.
- [10] Cui, D., Zhang, P., Li, H., Zhang, Z., Yang, Z. (2020). Biotransformation of dietary inorganic arsenic in a freshwater fish *Carassius auratus* and the unique association between arsenic dimethylation and oxidative damage, *Journal of Hazardous Materials*, 391: Article 122153.
- [11] Zhao, Y., Zhen, Z., Wang, Z., Zeng, L., Yan, C. (2020). Influence of environmental factors on arsenic accumulation and biotransformation using the aquatic plant species *Hydrilla verticillata*, *Journal of Environmental Sciences*, 90: 244-252.
- [12] Bocca, B., Pino, A., Brumatti, L. V., Rosolen, V., Ronfani, L. (2020). Children exposure to inorganic and organic arsenic metabolites: A cohort study in Northeast Italy, *Environmental Pollution*, 265: 114826.
- [13] Lyu, R., Gao, Z., Li, D., Yang, Z., Zhang, T. (2020). Bioaccessibility of arsenic from gastropod along the Xiangjiang River: Assessing human health risks using an in vitro digestion model, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 193: Article 110334.

- [14] Manthari, R.K., Tikka, C., Ommati, M.M., Niu, R., Sun, Z., Wang, J. (2018). Arsenic-induced autophagy in the developing mouse cerebellum: involvement of the blood-brain barrier's tight-junction proteins and the PI3K-Akt-mTOR signaling pathway, *J. Agric. Food Chem.*, 66: 8602-8614.
- [15] Signes-Pastor, A.J., Mitra, K., Sarkhel, S., Hobbes, M., Burlo, F., de Groot, W.T. (2008). Arsenic speciation in food and estimation of the dietary intake of inorganic arsenic in a rural village of West Bengal, India, *J. Agric. Food Chem.*, 56:9469-9474.
- [16] TMAF, (2023). <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF%20Tar%C4%B1m%20C3%9Cr%C3%BCnleri%20Piyasalar%C4%B1/2023-Temmuz%20Tar%C4%B1m%20C3%9Cr%C3%BCnleri%20Raporu/DOMATES%20T%C3%9CP%20HAZ%C4%B0RAN%202023-TEPGE.pdf>.
- [17] TÜİK, (2020). Turkish Statistical Institute, 2020. <https://www.tuik.gov.tr/> Accessed: 10.11.2020.
- [18] Topal, M. , Aşçı Toraman, Z. , Arslan Topal, E. I. , Sel, C. & Öbek, E. (2021). Investigation of SARS-CoV-2 and gastrointestinal pathogens in a municipal wastewater treatment plant in Turkey . *International Journal of Pure and Applied Sciences* , 7 (3) , 500-508 . DOI: 10.29132/ijpas.956919
- [19] Topal, M., Arslan Topal, E.I., (2011). Evaluation of the Elazığ municipal wastewater treatment plant with some parameters in 2010-2011 Winter season, *Cumhur. Sci. J.*, 32: 1-12.
- [20] Topal, M., Uslu, G., Öbek, E., Arslan Topal, E.I., (2014). Evaluation of Elazığ municipal wastewater treatment plant with physicochemical parameters, Eurasia 2014 Waste Management Symposium, p.1169–1176, İstanbul, Turkey.
- [21] Topal, M., Uslu, G., Öbek, E., Arslan Topal, E.I., (2016). Investigation of relationships between removals of tetracycline and degradation products and physicochemical parameters in municipal wastewater treatment plant, *Journal of Environmental Management*, 173:1-9.
- [22] Lenntech, “Chemical properties of arsenic - Health effects of arsenic - Environmental effects of arsenic” [online document], (2023). Available: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/as.htm> [Accessed: Sep 14, 2023].
- [23] Lian, M.; Wang, J.; Sun, L.; Xu, Z.; Tang, J.; Yan, J.; Zeng, X. (2019). Profiles and potential health risks of heavy metals in soil and crops from the watershed of Xi River in Northeast China. *Ecotoxicol. Environ.Saf.*, 169, 442-448.
- [24] USEPA. (2001). Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites [R]. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC [OSWER9355.4e24].
- [25] USEPA. (2011). United States Environmental Protection Agency. Exposure Factors Handbook. National Center for Environmental Assessment. Washington, DC (EPA/600/R-09/ 052F), <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=236252>.
- [26] USEPA. (1989). Risk assessment guidance for Superfund Human health evaluation manual, (part A) [R], vol. 1, Office of emergency and remedial response, Washington, DC (1989) [EPA/540/1-89/002].
- [27] Markert, B. (1992). Establishing of Reference Plant for Inorganic Characterization of Different Plant Species By Chemical Fingerprinting. *Water Air Soil Pollut.* 64:533-538.
- [28] Bhattacharya, P., Welch, A.H., Stollenwerk, K.G., McLaughlin, M.J., Bundschuh, J., Panauallah, G. (2007). Arsenic in the environment: biology and chemistry, *Science of the Total Environment*, 379:109-120.





[29] Naveed, S., Yu, Q., Zhang, C., Ge, Y., (2020). Extracellular polymeric substances alter cell surface properties, toxicity, and accumulation of arsenic in *Synechocystis* PCC6803, *Environmental Pollution*, 261:Article 114233.

[30] Zuzolo, D., Cicchella, D., Demetriades, A., Birke, M. (2020). Arsenic: Geochemical distribution and age-related health risk in Italy, *Environmental Research*, 182:Article 109076.

[31] Hsueh, Y.M., Chen, W.J., Lee, C.Y., Chien, S.N., Shiue, H.S., Huang, S.R. (2016). Association of arsenic methylation capacity with developmental delays and health status in children: a prospective case-control trial, *Sci. Rep.*, 6: 37287.

Araştırma Makalesi

## Pülümür (Tunceli/Türkiye) Florasına Katkılar

Mehmet Yavuz PAKSOY<sup>1,\*</sup> , İsa BAŞKÖSE<sup>2</sup> 

Gönderim: 9 Şubat 2024

Kabul: 22 Nisan 2024

<sup>1</sup> Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Tunceli, Türkiye; mypaksoy@gmail.com

<sup>2</sup> Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Ankara, Türkiye; isabaskose@gmail.com

\*Sorumlu yazar

**Özet:** Bu çalışma 2018-2022 yılları arasında Tunceli il sınırlarında yer alan Pülümür ilçesi florasına katkı sağlamak amacıyla yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada toplanan bitkilerin teşhis edilmesi sonucunda çalışma sahasında 89 familya ve 433 cinse ait 957 taksonun bulunduğu tespit edilmiştir. Bu taksonlardan 115'i endemiktir ve endemizm oranı %12' dir. Araştırma sonucunda 304 taksonun Pülümür için yeni kayıt olduğu belirlenmiştir. Bitkilerin fitocoğrafik dağılımları sırasıyla; 337'si (%35.2) İran-Turan; 85'i (%8.8) Avrupa-Sibirya; 46'sı (%4.8) Akdeniz; 489'u (%51.2) ise Geniş yayıllı ve Bilinmeyen olduğu görülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Flora; Pülümür; Türkiye

## Contributions to flora of Pülümür (Tunceli/Turkey)

**Abstract:** This study was carried out in order to contribute to flora of Pülümür district, which is located in the province of Tunceli between the years 2018-2022. In this study, it was determined that there were 957 taxa belonging to 89 families and 433 genera in the study area, according to the results obtained from the identification of the collected plants, 115 of these taxa are endemic and the endemism rate is 12%. As a result of the research, it was determined that 304 taxa were new records for Pülümür. The phyto-geographic distributions of the plants are respectively; 337 (35.2%) Iranian-Turan; 85 (8.8%) were Euro-Siberian; 46 (4.8%) were Mediterranean; it is seen that 489 (51.2%) are Widely distributed and Unknown.

**Keywords:** Flora; Pülümür; Türkiye

### 1. Giriş

Bir bölgenin flora zenginliği çeşitli vejetasyon tiplerinin bulunması, burada yayılış gösteren bitkilerin sayısı, çeşitliliği ve özellikle endemik türlerin varlığıyla ölçülebilir. Ülkemiz coğrafik konumu, jeolojik yapısı, farklı iklim tiplerinin görülmesi sebebiyle flora bakımından oldukça zengindir. Pülümür ilçesi, ülkemizin Doğu Anadolu bölgesinde, Tunceli ilinin kuzeydoğusunda yer alır ve doğusunda Bingöl, batısında Ovacık ilçesi, kuzeyinde Erzincan, güneyinde ise Nazimiye ilçesiyle komşudur. Araştırma sahası Davis kareleme sistemine göre B7 ve B8 karelerinde, fitocoğrafik olarak İran-Turan bölgesinde bulunmaktadır [1]. Pülümür ve çevresi coğrafik açıdan dağlık ve engebeli bir

yapı göstermektedir. İlçe sınırlarının güneyinde Karagöl dağları, kuzeydoğusunda Bağırba dağı, kuzeybatısında ise Mercan dağları yer almaktadır. Pülümür ilçesi düzlüklerin fazla olmadığı bu engebeli alanda, Pülümür deresinin açmış olduğu kuzey-güney doğrultusunda dar bir vadi içerisinde yer alır [2]. Pülümür ilçesinde 2014-2022 yılları arasında yapılan hava rasatlarına göre; yıllık ortalama sıcaklık 9.5 °C ve yağış miktarı ortalama 610.7 mm'dir. Temmuz en kurak aylardır ve bu dönemde aylık ortalama yağış 4 mm'nin altına düşer. Ortalama 110.4 mm yağış miktarıyla en fazla yağış Aralık; en düşük yağış miktarı ise 3.8 mm ile Temmuz ayında görülmektedir. Ağustos 30.4 °C ile yılın en sıcak, Ocak -6.6 °C ile en düşük sıcaklığın görüldüğü aylardır. Bölgenin iklimi Köppen-Trewatha iklim sınıflandırmasına göre Yazları çok sıcak, Kışları soğuk, Ilıman Karasal (Dcho) olarak sınıflandırılmaktadır [3].

## 2. Materyal ve Metod

Çalışmanın materyalini Pülümür ilçesinden toplanan bitki örnekleri oluşturmaktadır. Bölgede yetişen bitki türlerinin tespiti için 2018-2022 yıllarında değişik vejetasyon dönemlerinde floristik geziler düzenlenerek bitki numuneleri toplanmıştır. Arazi çalışmalarında toplanan bitki numuneleri herbaryum kurallarına göre preslenip kurutulmuş, Munzur Üniversitesi'nde bulunan kişisel herbaryumda saklanmaktadır. Bitki örneklerinin teşhisleri Türkiye Florası ve ilgili kaynaklar kullanılarak yapılmıştır [1, 4-13]. Floristik listeyi oluşturan bitkilerin familya, cins ve türleri alfabetik sıraya göre verilmiştir. Bu listede sırasıyla bitki adı, endemiklik durumu, fitocoğrafik bölgesi, tehlike kategorisi, istasyon numarası, toplama tarihi ve toplayıcı numaraları belirtilmiştir. Bitki listesi verilmeden önce bitki toplanan lokalitelerin listesi verilmiştir. Bitki adları ve otörleri yazılırken "The plant list", "International Plant Names Index (IPNI)" esas alınmıştır [14, 15].

Bitki toplanan lokaliteler;

1. Pülümür; Ardıçlı yaylası- Nav Gölü arası, 2000-2400 m, 20.08.2018, 10.08.2019, 18.07.2020
2. Pülümür; Bağırba dağı, 2400-2950 m, 19.08.2018, 11.08.2019, 17.07.2020, 10.09.2020
3. Pülümür; Karagöz köyü, 1850-2200 m, 15.08.2018, 14.08.2019, 15.07.2020
4. Pülümür; Ağaşenliği köyü, 1800-2000 m, 25.06.2019, 17.06.2020, 04.07.2021
5. Pülümür; Balpayam köyü, 1700-1900 m, 24.06.2019, 14.06.2020, 02.07.2021
6. Pülümür; Sarıgül köyü, Buyer şelalesi civarı, 1900-2200 m, 26.05.2018, 01.06.2019
7. Pülümür; Göneli civarı, 1750-1900 m, 05.06.2020, 30.06.2021
8. Pülümür; Hiver Tuzlası ve çevresi, 1750-1850 m, 04.06.2020, 29.06.2021
9. Pülümür; Kovuklu köyü, 1600-1800 m, 03.06.2020, 09.06.2021, 12.07.2021
10. Pülümür; Akdik köyü ve yaylası, 1500-1800 m, 01.06.2020, 10.06.2021
11. Pülümür; Boğalı köyü, 1400-1700 m, 02.06.2020, 11.06.2021
12. Pülümür; Kırklar köyü-Beyazsu arası, 1800-2100 m, 10.07.2019, 01.08.2020, 01.07.2021
13. Pülümür; Salördek- Kadışelalesi civarı 1450-1700 m, 15.06.2021, 10.07.2021
14. Pülümür; Pülümür vadisi, Kırmızıköprü civarı, 1250-1400 m, 14.06.2021
15. Pülümür; Kocatepe köyü- Yalmanlar mezarası, 1800-2000 m, 20.06.2020, 17.07.2021
16. Pülümür; Kırklar köyü, 1400-1500 m, 17.06.2021
17. Pülümür; Pülümür merkez ve civarı, 1500-1600 m, 12.06.2021
18. Pülümür; Pülümür'den 10 km sonra, 1800-1900 m, 17.06.2021

Kısaltmalar:

°C : Santigrat derece

E.Medit: Doğu Akdeniz fitocoğrafya bölgesi

End.:Endemik

Euro.-Sib.:Avrupa-Sibirya fitocoğrafya bölgesi

Ir.-Tur.: İran-Turan fitocoğrafya bölgesi

km: kilometre

L: Lokalite

m: metre

mm: milimetre

Medit: Akdeniz fitocoğrafya bölgesi

P: Paksoy  
TN: Toplayıcı numarası

\*: Yeni kayıt

### 3. Bulgular

Araştırma alanından toplanan bitkilerin teşhis edilmesiyle oluşturulan floristik liste Tablo 1’de verilmiştir.

**Tablo 1: Floristik liste**

Familya	Takson	L	Tarih	TN	
Acanthaceae	Acanthus dioscoridis L. var. dioscoridis	1	20.08.2018	P1745	
Adoxaceae	Sambucus nigra L. (Euro-Sib.)	14	14.06.2021	P2333	
Amaranthaceae	Amaranthus retroflexus L.	5	02.07.2021	P2544	
	Atriplex laevis Ledeb.	7	30.06.2021	P2511	
	Beta corolliflora Zosimovic ex Buttler (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P4187	
	B. macrorhiza Steven (Ir.-Tur.)	5	24.06.2019	P1830	
	Blitum virgatum L.*	1	20.08.2018	P1754	
	Chenopodium album L. subsp. album L. var. album*	4	04.07.2021	P2599	
	C. opulifolium Schrad. ex W.D.J.Koch & Ziz	7	30.06.2021	P2524	
	C. sosnowskyi Kapeller (Ir.-Tur.)	4	25.06.2019	P1849	
	C. vulvaria L.	5	02.07.2021	P2543	
	Dysphania botrys (L.) Mosyakin & Clemants.*	5	14.06.2020	P2107	
	Noaea tournefortii Moq.	7	30.06.2021	P2523	
	Amaryllidaceae	Allium armenum Boiss. & Kotschy End., (Ir.-Tur.), LC	2	17.07.2020	P2198
		A. atroviolaceum Boiss.*	3	15.07.2020	P2176
		A. balansae Boiss. End., (Ir.-Tur.)*, NT	1	18.07.2020	P2232
A. callimischon Link. subsp. haemostictum Stearn (E. Medit.)		12	01.08.2020	P2243	
A. cardiostemon Fisch. & C.A. Mey. (Ir.-Tur.)		14	14.06.2021	P2322	
A. dictyoprasum C.A.Mey. ex Kunth (Ir.-Tur.)*		15	17.06.2021	P2351	
A. flavum L. subsp. tauricum (Besser ex Rchb.) K.Richt. (Medit.)*		3	14.08.2019	P1944	
A. hoshabicum Fırat End. (Ir.-Tur.)		2	18.07.2020	P2200	
A. pustulosum Boiss. & Hausskn. (Ir.-Tur.)*		4	04.07.2021	P2612	
A. rotundum L. (Euro-Sib.)		16	17.06.2021	P2470	
A. scorodoprasum L. (Euro-Sib.)*		15	17.06.2021	P2404	
A. sintenisii Freyn. End., (Ir.-Tur.), NT		1	18.07.2020	P2230	
A. stamineum Boiss. (E.Medit.)*		18	17.06.2021	P2488	
A. szovitsii Regel (Euro-Sib.)		3	14.08.2019	P1980	
A. tuncelianum (Kollmann) Özhatay, B.Mathew & Siraneci End., (Ir.-Tur.)*, VU	15	17.06.2021	P2394		
Sternbergia clusiana (Ker Gawl.) Ker Gawl. ex Spreng. (Ir.-Tur.)*	2	10.09.2020	P2244		
Anacardiaceae	Cotinus coggygria Scop.*	9	12.07.2021	P2630	
	Pistacia terebinthus L. (Medit.)	14	14.06.2021	P2317	
	Rhus coriaria L.*	16	17.06.2021	P2445	
Apiaceae	Angelica purpurascens (Avé-Lall.) Gilli.	15	17.06.2021	P2363	
	Anthriscus cerefolium (L.) Hoffm.	1	18.07.2020	P2222	
	A. kotschy Fenzl ex Boiss. & Bal.	1	20.08.2018	P1809	
	A. nemorosa (M.Bieb.) Spreng.*	10	10.06.2021	P2266	
	Artedia squamata L.*	3	14.08.2019	P2005	
	Astrantia maxima Pallas subsp. haradjianii (Grintz.) Rech. fil. End.	15	17.06.2021	P2397	

<i>Astrodaucus orientalis</i> (L.) Drude (Ir.-Tur.)	14	14.06.2021	P2326
<i>Berula erecta</i> (Huds.) Coville subsp. <i>erecta</i>	16	17.06.2021	P2453
<i>Bunium elegans</i> (Fenzl) Freyn *	1	18.07.2020	P2210
<i>B. microcarpum</i> (Boiss.) Freyn & Bornm.*	3	15.07.2020	P2185
<i>B. paucifolium</i> DC. (Ir.-Tur.)*	9	09.06.2021	P2260
<i>Bupleurum aleppicum</i> Boiss.	5	24.06.2019	P1951
<i>B. falcatum</i> subsp. <i>cernuum</i> (Ten.) Arcang.*	2	19.08.2018	P1726
<i>B. gerardii</i> All.	3	15.08.2018	P1712
<i>Caucalis platycarpus</i> L. subsp. <i>platycarpus</i>	10	10.06.2021	P2270
<i>Chaerophyllum astrantae</i> Boiss. & Balansa ex Boiss. (Euro-Sib.)	1	20.08.2018	P1755
<i>C. crinitum</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	9	03.06.2020	P2070
<i>C. macrospermum</i> (Willd. ex Sprengel) Fisch. & C.A.Mey. ex Hohen (Ir.-Tur.)*	12	10.07.2019	P1861
<i>Cnidium silaifolium</i> (Jacq.) Simonk.	9	09.06.2021	P2265
<i>Conium maculatum</i> L.	4	25.06.2019	P1853
<i>Daucus guttatus</i> Sm.*	3	14.08.2019	P1993
<i>Echinophora tenuifolia</i> L. subsp. <i>sibthorpiana</i> (Guss.) Tutin (Ir.-Tur.)*	3	14.08.2019	P2017
<i>Eryngium billardierei</i> F.Delaroche (Ir.-Tur.)*	18	17.06.2021	P2498
<i>E. campestre</i> L. var. <i>virens</i> (Link) Weins*	7	30.06.2021	P2517
<i>Falcaria vulgaris</i> Bernh.	4	25.06.2019	P1845
<i>Ferula communis</i> L. subsp. <i>communis</i> (Medit.)	1	20.08.2018	P1746
<i>F. orientalis</i> L. (Ir.-Tur.)*	5	02.07.2021	P2550
<i>Ferulago longistylis</i> Boiss. End. (Ir.-Tur.), EN	15	17.06.2021	P2401
<i>F. setifolia</i> K.Koch (Ir.-Tur.)*	5	02.07.2021	P2547
<i>Fuernrohria setifolia</i> C. Koch*	12	01.08.2020	P2104
<i>Glochidotheca foeniculacea</i> (Fenzl) Fenzl	4	04.07.2021	P2587
<i>Grammosciadium daucoides</i> DC. (Ir.-Tur.)*	1	18.07.2020	P2234
<i>G. platycarpum</i> Boiss. & Hausskn. (Ir.-Tur.)*	4	04.07.2021	P2580
<i>Heptaptera anisoptera</i> (DC.) Tutin	5	02.07.2021	P2553
<i>Heracleum crenatifolium</i> Boiss. End.*, NT	4	04.07.2021	P2570
<i>H. cyclocarpum</i> C. Koch (Euro-Sib.)*	9	09.06.2021	P2263
<i>H. pastinacifolium</i> C. Koch subsp. <i>incanum</i> (Boiss. & Huet) Davis End., LC	2	19.08.2018	P1744
<i>H. trachyloma</i> Fisch. & C.A.Mey.	14	14.06.2021	P2329
<i>Laser trilobum</i> (L.) Borkh.	18	17.06.2021	P2503
<i>Lisaea strigosa</i> (Banks & Sol.) Eig. (Ir.-Tur.)*	10	10.06.2021	P2274
<i>Malabaila secacul</i> (Mill.) Boiss.	4	17.06.2020	P2153
<i>Myrrhoides nodosa</i> (L.) Cannon	16	17.06.2021	P2464
<i>Oenanthe sophie</i> Schischk.	10	10.06.2021	P2267
<i>Opopanax hispidus</i> (Friv.) Griseb.	9	09.06.2021	P2258
<i>Ormosciadium aucheri</i> Boiss.*	15	17.06.2021	P2369
<i>Pimpinella anthriscoides</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	16	17.06.2021	P2439
<i>P. corymbosa</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2594
<i>P. kotschyana</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	5	24.06.2019	P1844
<i>P. peregrina</i> L.	5	02.07.2021	P2551
<i>P. peucedanifolia</i> Fischer ex Ledeb. (Ir.-Tur.)*	14	14.06.2021	P2301
<i>P. tragium</i> Vill. subsp. <i>polyclada</i> (Boiss. & Heldr.) Tutin	3	15.08.2018	P1711
<i>Prangos ferulacea</i> (L.) Lindl.*	1	20.08.2018	P1747
<i>P. munzurenensis</i> A.Duran, Lyskov & Paksoy End. (Ir.-Tur.)	13	10.07.2021	P2505
<i>P. pabularia</i> Lindl.*	7	30.06.2021	P2512
<i>P. platychlaena</i> Boiss. ex Tchihat. subsp. <i>platychlaena</i>	1	10.08.2019	P1916

		End. (Ir.-Tur.)*, LC		
	<i>Scandix iberica</i> M.Bieb.*	7	05.06.2020	P2092
	<i>S. stellata</i> Banks et Sol.	1	20.08.2018	P1769
	<i>Smyrniopsis aucheri</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	9	09.06.2021	P2262
	<i>Smyrniium cordifolium</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	7	05.06.2020	P2081
	<i>Torilis leptocarpa</i> (Hochst.) C.C.Towns. (Ir.-Tur.)	5	02.07.2021	P2545
	<i>T. leptophylla</i> (L.) Rchb. f. var. <i>leptophylla</i>	14	14.06.2021	P2310
	<i>Turgenia latifolia</i> (L.) Hoffm.*	5	24.06.2019	P1839
	<i>Zosima absinthifolia</i> Link*	7	30.06.2021	P2520
Apocynaceae	<i>Trachomitum sarmatiense</i> Woodson_ (E.Medit.)*	15	17.06.2021	P2417
	<i>Vincetoxicum canescens</i> (Willd.) Decne.*	9	03.06.2020	P2067
	<i>V. scandens</i> Sommier & Levier	10	10.06.2021	P2271
Araceae	<i>Arum orientale</i> M.Bieb. subsp. <i>orientale</i> (Euro-Sib.)	3	15.08.2018	P1715
	<i>Biarum carduchorum</i> (Schott) Engl. (Ir.-Tur.)*	9	09.06.2021	P2264
Aristolochiaceae	<i>Aristolochia bottae</i> Jaub. & Spach (Ir.-Tur.)	13	10.07.2021	P2530
Asparagaceae	<i>Bellevia speciosa</i> Woronow ex Grossh.	13	15.06.2021	P2289
	<i>Hyacinthella acutiloba</i> K.Perss. & Wendelbo End., (Ir.-Tur.)*, NT	10	01.06.2020	P2058
	<i>Hyacinthus orientalis</i> L. subsp. <i>chionophilus</i> Wendelbo*	9	03.06.2020	P2069
	<i>Leopoldia comosa</i> (L.) Parl. (Medit.)	6	26.05.2018	P1703
	<i>Muscari armeniacum</i> Leichtlin ex Baker	6	26.05.2018	P1704
	<i>M. neglectum</i> Guss. ex Ten.	6	01.06.2019	P1827
	<i>Onosma montanum</i> Cirillo (E.Medit.)*	6	01.06.2019	P1810
	<i>O. narbonense</i> L. (Medit.)	3	14.08.2019	P2006
	<i>O. persicum</i> Hausskn. ex Bornm. (Ir.-Tur.)	18	17.06.2021	P2477
	<i>O. pyrenaicum</i> L.	6	26.05.2018	P1705
	<i>O. sphaerocarpum</i> A.Kern.*	3	14.08.2019	P2035
	<i>O. umbellatum</i> L.	6	01.06.2019	P1814
	<i>Puschkinia scilloides</i> Adams (Ir.-Tur.)*	6	26.05.2018	P1707
	<i>Scilla siberica</i> Haw. subsp. <i>armena</i> (Gross.) Mordak (Ir.-Tur.)	6	26.05.2018	P1706
Aspleniaceae	<i>Ceterach officinarum</i> Willd.	15	17.06.2021	P2370
Asteraceae	<i>Achillea arabica</i> Kotschy (Ir.-Tur.)	18	17.06.2021	P2494
	<i>A. grandifolia</i> Friv.	16	17.06.2021	P2460
	<i>A. millefolium</i> L. subsp. <i>millefolium</i> (Euro-Sib.)	14	14.06.2021	P2314
	<i>A. nobilis</i> L. subsp. <i>neilreichii</i> (A.Kern.) Velen. (Euro-Sib.)	9	12.07.2021	P2624
	<i>A. teretifolia</i> Willd. End. (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P1988
	<i>A. cretica</i> L. subsp. <i>anatolica</i> (Boiss.) Grierson	4	17.06.2020	P2114
	<i>A. cretica</i> L. subsp. <i>umbilicata</i> Grierson	4	17.06.2020	P2136
	<i>Arctium minus</i> (Hill) Bernh. (Euro-Sib.)*	17	12.06.2021	P2301
	<i>Artemisia absinthium</i> L.*	2	11.08.2019	P1935
	<i>A. austriaca</i> Jacq.*	14	14.06.2020	P2008
	<i>A. caucasica</i> Willd. *	2	19.08.2018	P1886
	<i>Aster alpinus</i> L.	1	18.07.2020	P2233
	<i>Bellis perensis</i> L. (Euro-Sib.)	3	15.07.2020	P2182
	<i>Carduus lanuginosus</i> Willd. End.	7	30.06.2021	P2515
	<i>C. nutans</i> L. subsp. <i>leiophyllus</i> (Petrovič) Stoj. & Stef.	14	14.06.2021	P2311
	<i>C. pycnocephalus</i> L. subsp. <i>cinereus</i> (M.Bieb.) P.H.Davis	9	12.07.2021	P2627
	<i>Centaurea aggregata</i> Fisch. & C.A.Mey. ex DC. subsp. <i>aggregata</i> *	3	14.08.2019	P1982
	<i>C. behen</i> L.	15	17.06.2021	P2352

<i>C. benedicta</i> (L.) L.*	3	15.08.2018	P1713
<i>C. carduiformis</i> DC. End.	10	10.06.2021	P2273
<i>C. consanguinea</i> DC. End. (Ir.-Tur.)*	4	04.07.2021	P 2605
<i>C. fenzlii</i> Reichardt End., (Ir.-Tur.)	5	02.07.2021	P2549
<i>C. glastifolia</i> L. (Ir.-Tur.)	4	25.06.2019	P1847
<i>C. iberica</i> Trevir. ex Spreng. subsp. <i>iberica</i>	12	10.07.2019	P1856
<i>C. kurdica</i> Reichardt End. (Ir.-Tur.)*	7	30.06.2021	P2513
<i>C. pterocaula</i> Trautv. (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2562
<i>C. rhizantha</i> C.A.Mey. (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1880
<i>C. saligna</i> (K.Koch) Wagenitz End., (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1892
<i>C. solstitialis</i> L. subsp. <i>solstitialis</i> *	3	14.08.2019	P2011
<i>C. spectabilis</i> (Fisch. & C.A.Mey.) Sch.Bip. (Ir.-Tur.)	16	17.06.2021	P2437
<i>C. urvillei</i> DC. subsp. <i>nimrodii</i> (Boiss. & Hausskn.) Wagenitz End. (Ir.-Tur.)*	1	20.08.2018	P1789
<i>C. virgata</i> Lam. (Ir.-Tur.)	5	24.06.2019	P1837
<i>Chardinia orientalis</i> (L.) Kuntze (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2590
<i>Chondrilla juncea</i> L.*	5	24.06.2019	P1843
<i>Cichorium intybus</i> L.*	17	12.06.2021	P2308
<i>Cirsium alatum</i> (S.G.Gmel.) Bobrov. (Ir.-Tur.)	4	25.06.2019	P1855
<i>C. cephalotes</i> Boiss. (Euro-Sib.)	1	20.08.2018	P1753
<i>C. leucocephalum</i> (Willd.) Spreng. subsp. <i>leucocephalum</i> (Ir.-Tur.)	7	30.06.2021	P2522
<i>C. macrobotrys</i> (K.Koch) Boiss.	1	10.08.2019	P1896
<i>C. pubigerum</i> (Desf.) DC. var. <i>pubigerum</i>	3	14.08.2019	P2030
<i>C. rhizocephalum</i> C.A.Mey. (Ir.-Tur.)	1	18.07.2020	P2227
<i>C. simplex</i> C. A. Mey. subsp. <i>simplex</i> (Euro-Sib.)	5	02.07.2021	P2552
<i>C. tinctoria</i> (L.) J.Gay subsp. <i>tinctoria</i>	4	17.06.2020	P2137
<i>Cousinia eriocephala</i> Boiss. & Hausskn. ex Boiss. & Hausskn. End., (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2572
<i>Crepis alpina</i> L.*	1	18.07.2020	P2221
<i>C. dioritica</i> Schott & Kotschy ex Boiss. End., (Ir.Tur.)	1	10.08.2019	P1874
<i>C. foetida</i> L. subsp. <i>rhoeadifolia</i> (M.Bieb.) Čelak.	4	17.06.2020	P2211
<i>C. pulchra</i> L. subsp. <i>pulchra</i>	3	15.07.2020	P2169
<i>C. sahendii</i> Boiss. & Buhse (Ir.-Tur.)*	2	10.09.2020	P2506
<i>C. syriaca</i> (Bornm.) Babç. & Navashin	5	24.06.2019	P1916
<i>C. wildenowii</i> Czerep. (Ir.-Tur.)*	1	18.07.2020	P2498
<i>Crupina crupinastrum</i> (Moris) Vis.*	9	12.07.2021	P2621
<i>Cyanus depressus</i> (M.Bieb.) Soják*	1	10.08.2019	P1870
<i>C. pichleri</i> (Boiss.) Holub*	1	20.08.2018	P1762
<i>C. segetum</i> Hill	10	10.06.2021	P2272
<i>C. triumfetti</i> (All.) Dostál ex Á.Löve & D.Löve subsp. <i>triumfetti</i>	1	10.08.2019	P1918
<i>Doronicum cacaliifolium</i> Boiss. & Heldr. End. (E.Medit.)*	15	17.06.2021	P2602
<i>Echinops orientalis</i> Trautv. (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2586
<i>E. pungens</i> Trautv. (Ir.-Tur.)*	1	10.08.2019	P1878
<i>Erigeron acris</i> L. subsp. <i>pycnotrichus</i> (Vierh.) Grierson (Euro-Sib.)	3	14.08.2019	P2025
<i>E. caucasicus</i> Steven subsp. <i>venustus</i> (Botsch.) Grierson	1	10.08.2019	P1927
<i>Eupatorium cannabinum</i> L. (Euro-Sib.)*	4	25.06.2019	P1835
<i>Filago anatolica</i> (Boiss. & Heldr.) Chrtek & Holub. (Ir.-Tur.)	5	24.06.2019	P1831
<i>Garhadiolus hedypnois</i> Jaub. & Spach (Ir.-Tur.)	4	17.06.2020	P2108
<i>Geropogon hybridus</i> (L.) Sch.Bip. End. (Medit.)	5	14.06.2020	P2103

<i>Gundelia colemerikensis</i> Firat End. (Ir.-Tur.)*	12	01.07.2021	P2605
<i>G. glabra</i> Miller	3	14.08.2019	P2010
<i>G. tournefortii</i> L. (Ir.-Tur.)	4	17.06.2020	P2120
<i>Helianthus tuberosus</i> L.	9	12.07.2021	P2622
<i>Helichrysum araxinum</i> Takht. ex Kirp. (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P2038
<i>H. chionophilum</i> Boiss. & Bal. End.	1	20.08.2018	P1757
<i>H. graveolens</i> (M.Bieb.) Sweet*	1	20.08.2018	P1758
<i>H. plicatum</i> DC. subsp. <i>plicatum</i>	3	14.08.2019	P2023
<i>H. plicatum</i> DC. subsp. <i>polyphyllum</i> (Ledeb.) P.H.Davis & Kupicha	4	04.07.2021	P2557
<i>H. plicatum</i> DC. subsp. <i>pseudoplicatum</i> (Nábělek) P.H.Davis & Kupicha	14	14.06.2021	P2318
<i>Hieracium pannosum</i> Boiss. subsp. <i>pannosum</i> (E. Medit.)*	1	10.08.2019	P1914
<i>Inula acaulis</i> Schott et Kotschy ex Boiss. var. <i>acaulis</i> *	1	18.07.2020	P2223
<i>I. acaulis</i> Schott et Kotschy ex Boiss. var. <i>caulescens</i> Náb.	3	14.08.2019	P2000
<i>I. aucherana</i> DC. (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P2018
<i>I. helenium</i> L. subsp. <i>pseudohelenium</i> Grierson (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2385
<i>I. macrocephala</i> Boiss. & Kotschy ex Boiss. End.,(Ir.-Tur.)*	9	12.07.2021	P2629
<i>I. oculus-christi</i> L. (Euro-Sib.)*	4	25.06.2019	P1850
<i>I. salicina</i> L. (Euro-Sib.)*	4	04.07.2021	P2609
<i>Iranecio eriospermus</i> (DC.) C.Jeffrey. (Ir.-Tur.)	14	14.06.2021	P2332
<i>Jacobaea cilicia</i> (Boiss.) B.Nord. End. (Ir.-Tur.)*, LC	11	11.06.2021	P2275
<i>Jurinea moschus</i> Bobrov (Ir.-Tur.)	18	17.06.2021	P2500
<i>Klasea cerinthifolia</i> (Sm.) Greuter & Wagenitz*	4	04.07.2021	P2576
<i>K. serratuloides</i> (DC.) Greuter & Wagenitz (Ir.-Tur.)	11	11.06.2021	P2279
<i>Lactuca racemosa</i> Willd. (Euro-Sib.)	15	17.06.2021	P2366
<i>L. saligna</i> L.*	16	17.06.2021	P2430
<i>L. serriola</i> L. (Euro-Sib.)	17	12.06.2021	P2306
<i>L. tuberosa</i> Jacq.	13	15.06.2021	2316
<i>Leontodon asperrimus</i> (Willd.) Endl. (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2413
<i>L. hispidus</i> L. subsp. <i>hispidus</i> (Euro-Sib.)	2	11.08.2019	P1958
<i>Matricaria chamomilla</i> L. var. <i>chamomilla</i>	12	01.07.2021	P2527
<i>Onopordum acanthium</i> L.	7	30.06.2021	P2519
<i>O. bracteatum</i> Boiss. & Heldr. (E. Medit.)	9	12.07.2021	P2625
<i>O. carduchorum</i> Bornm. & Beauverd (Ir.-Tur.)*	4	04.07.2021	P2567
<i>O. turcicum</i> Danin (Ir.-Tur.)	2	10.09.2020	P2245
<i>Picris hieracioides</i> Sibth. & Sm. subsp. <i>hieracioides</i> (Euro-Sib.)	5	14.06.2020	P2340
<i>P. strigosa</i> M.Bieb. subsp. <i>strigosa</i> (Ir.-Tur.)*	15	17.06.2021	P2610
<i>Pilosella auriculoides</i> (Láng) Arv.-Touv.	4	17.06.2020	P2387
<i>P. cymosa</i> (L.) F.W.Schultz & Sch.Bip. subsp. <i>cymosa</i> (Euro-Sib.)	16	17.06.2021	P2469
<i>P. pilisquama</i> (Nageli & Peter) Dostal	4	17.06.2020	P2119
<i>P. verruculata</i> (Link) Sojak*	5	24.06.2019	P1836
<i>Podospermum alpigenum</i> K.Koch	1	10.08.2019	P1895
<i>P. canum</i> C.A.Mey.	1	20.08.2018	P1771
<i>P. radicosum</i> (Boiss.) Gemeinholzer & Greuter	1	18.07.2020	P2225
<i>Psephellus pyrrhoblepharus</i> (Boiss.) Wagenitz End., (Ir.-Tur.), LC	4	04.07.2021	P2597
<i>Pulicaria dysenterica</i> (L.) Bernh. subsp. <i>dysenterica</i>	4	25.06.2019	P1846
<i>Reichardia dichotoma</i> (DC.) Freyn (Ir.-Tur.)	9	03.06.2020	P2071



	<i>Scorzonera incisa</i> DC. (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1871
	<i>S. latifolia</i> (Fisch. & C.A.Mey.) DC. (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P2028
	<i>S. rigida</i> Aucher ex DC. (Ir.-Tur.)	3	15.08.2018	P1714
	<i>S. sericea</i> Aucher ex DC. End., LC	1	20.08.2018	P1777
	<i>S. suberosa</i> K.Koch subsp. <i>suberosa</i> (Ir.-Tur.)	4	17.06.2020	P2604
	<i>S. tomentosa</i> L. End., (Ir.-Tur.)*, LC	3	14.08.2019	P1997
	<i>S. veratrifolia</i> Fenzl. (Ir.-Tur.)	16	17.06.2021	P2609
	<i>Senecio leucanthemifolius</i> Poir.			
	subsp. <i>vernalis</i> (Waldst. & Kit.) Greuter.*	11	11.06.2021	P2276
	<i>S. othonnae</i> M.Bieb. (Euro-Sib.)*	12	10.07.2019	P1868
	<i>S. racemosus</i> (M.Bieb.) DC. (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2583
	<i>Sonchus asper</i> (L.) Hill subsp. <i>glaucescens</i> (Jord.) Ball ex Ball	7	05.06.2020	P2085
	<i>S. oleraceus</i> (L.) L.	18	17.06.2021	P2491
	<i>Tanacetum armenum</i> (DC.) Sch.Bip.	15	17.06.2021	P2611
	<i>T. argenteum</i> (Lam.) Willd. subsp. <i>argenteum</i> End.,(Ir.-Tur.), LC	3	15.08.2018	P1916
	<i>T. balsamita</i> L.	15	17.06.2021	2599
	<i>T. balsamitoides</i> Sch.Bip.*	12	10.07.2019	P1928
	<i>T. cappadocicum</i> (DC.) Sch.Bip. End., (Ir.-Tur.)*, NT	15	17.06.2021	P2612
	<i>T. parthenifolium</i> (Willd.) Schultz Bip. (Ir.-Tur.)	10	01.06.2020	P2139
	<i>T. zahlbruckneri</i> (Náb.) Grierson End., (Ir.-Tur.), LC	4	04.07.2021	P2574
	<i>Taraxacum microcephaloides</i> Soest*	15	17.06.2021	P2392
	<i>T. sonchoides</i> (D.Don) Sch.Bip. (Ir.-Tur.)	5	14.06.2020	P2106
	<i>T. stevenii</i> (Spreng.) DC. (Ir.-Tur.)	1	20.08.2018	P1906
	<i>Tragopogon buphthalmoides</i> (DC.) Boiss. (Ir.-Tur.)	4	17.06.2020	P2144
	<i>T. coloratus</i> C.A.Mey. (Ir.-Tur.)	7	05.06.2020	P2076
	<i>T. pratensis</i> L. subsp. <i>pratensis</i> (Euro-Sib.)*	14	14.06.2021	P2327
	<i>T. porrifolius</i> L. subsp. <i>longirostris</i> (Sch.Bip.) Greuter (Medit.)	9	09.06.2021	P2259
	<i>T. reticulatus</i> Boiss. & A.Huet	5	14.06.2020	P2095
	<i>Tussilago farfara</i> L. (Euro.-Sib.)*	6	01.06.2019	P1825
	<i>Xanthium spinosum</i> L.*	17	12.06.2021	P2294
	<i>X. strumarium</i> L. subsp. <i>strumarium</i> *	17	12.06.2021	P2300
	<i>Xeranthemum annuum</i> L.*	8	29.06.2021	P2508
	<i>X. longepapposum</i> Fisch. & Mey. (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2600
Berberidaceae	<i>Berberis crataegina</i> DC. (Ir.-Tur.)*	15	17.06.2021	P2418
Betulaceae	<i>Alnus glutinosa</i> (L.) Gaertn. subsp. <i>glutinosa</i> (Euro-Sib.)*	15	17.06.2021	P2412
	<i>Betula litwinowii</i> Doluch. (Euro-Sib.)	16	17.06.2021	P2442
	<i>B. pendula</i> Roth. var. <i>pendula</i> *	11	02.06.2020	P2065
	<i>Corylus avellana</i> L. var. <i>avellana</i> (Euro-Sib.)	11	02.06.2020	P2061
Boraginaceae	<i>Alkanna froedinii</i> Rech. f. End. (Ir.-Tur.), LC	4	17.06.2020	P2152
	<i>A. orientalis</i> (L.) Boiss. var. <i>orientalis</i> (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P1981
	<i>A. tinctoria</i> (L.) Tausch (Medit.)*	4	04.07.2021	P2555
	<i>Anchusa aucheri</i> A.DC.*	4	17.06.2020	P2145
	<i>A. azurea</i> Mill. var. <i>azurea</i>	3	15.07.2020	P2180
	<i>A. leptophylla</i> Roem. & Schult. subsp. <i>tomentosa</i> (Boiss.) D.F.Chamb. End. (Ir.-Tur.), LC	1	10.07.2021	P2612
	<i>A. strigosa</i> Banks & Sol. subsp. <i>strigosa</i>	5	24.06.2019	P1838
	<i>Asperugo procumbens</i> L. (Euro-Sib.)*	4	17.06.2020	P2109
	<i>Brunnera orientalis</i> (Schenk) I.M.Johnst.	15	17.06.2021	P2407
	<i>Buglossoides arvensis</i> (L.) I.M.Johnst.*	7	05.06.2020	P2090
	<i>Cerinthe minor</i> L. subsp. <i>minor</i> (Euro-Sib.)*	14	14.06.2021	P2312
	<i>Cynoglossum creticum</i> Mill.	3	14.08.2019	P2003

	<i>Echium italicum</i> L. (Medit.)	17	12.06.2021	P2304
	<i>Heliotropium circinatum</i> Griseb. (Ir.-Tur.)*	8	29.06.2021	P2510
	<i>H. ellipticum</i> Ledeb. (Ir.-Tur.)*	7	30.06.2021	P2514
	<i>Lappula barbata</i> (M.Bieb.) Gürke subsp. <i>barbata</i> (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P2024
	<i>Macrotomia densiflora</i> (Ledeb. ex Nordm.) J.F.Macbr. (Ir.-Tur.)	3	15.07.2020	P2160
	<i>Moltkia caerulea</i> Lehm. (Ir.-Tur.)	4	17.06.2020	P2141
	<i>Myosotis alpestris</i> F.W. Schmidt subsp. <i>alpestris</i>	1	10.08.2019	P1887
	<i>M. incrassata</i> Guss. (E. Medit.)	2	11.08.2019	P1947
	<i>M. olympica</i> Boiss. (Euro-Sib.)	1	20.08.2018	P1786
	<i>M. refracta</i> Boiss. (Medit.)	3	15.07.2020	P2179
	<i>M. stricta</i> Link ex Roem. & Schult. (Euro-Sib.)	1	18.07.2020	P2231
	<i>Onosma alborosea</i> Fisch. & C.A.Mey.	3	15.08.2018	P1721
	<i>O. gigantea</i> Lam. (E. Medit.)*	4	04.07.2021	P2596
	<i>O. isaurica</i> Boiss. & Heldr. End., (Ir.-Tur.), LC	3	14.08.2019	P2021
	<i>O. nana</i> DC. End., (E. Medit.), LC	4	04.07.2021	P2602
	<i>O. proballanthera</i> Rech.f. End. (Ir.-Tur.), NT	5	02.07.2021	P2546
	<i>O. sericea</i> Willd. (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2396
	<i>O. taurica</i> Willd.	3	14.08.2019	P1999
	<i>Paracaryum cristatum</i> (Schreb.) Boiss. subsp. <i>cristatum</i> End. (Ir.-Tur.), LC	4	04.07.2021	P2578
	<i>P. hirsutum</i> (DC.) Boiss. (Ir.-Tur.)	12	01.07.2021	P2541
	<i>P. racemosum</i> (Schreber) Britten var. <i>scabridum</i> (Rech.f.) R.R.Mill End. (Ir.-Tur.), DD	3	14.08.2019	P2013
	<i>P. strictum</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	11	02.06.2020	P2063
	<i>Rindera caespitosa</i> (A.DC.) Bunge End. (Ir.-Tur.), LC	6	01.06.2019	P1820
	<i>R. lanata</i> (Lam.) Bunge var. <i>lanata</i> (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P1986
	<i>Rochelia disperma</i> (L. f.) K. Koch var. <i>disperma</i>	9	03.06.2020	P2068
	<i>Solenanthes circinnatus</i> Ledeb. (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P2041
	<i>S. stamineus</i> (Desf.) Wettst.	4	17.06.2020	P2126
Brassicaceae	<i>Aethionema arabicum</i> (L.) Andrzej. ex DC.	14	14.06.2021	P2319
	<i>A. armenum</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2380
	<i>A. caespitosum</i> (Boiss.) Boiss. End., (Ir.-Tur.)*, NT	1	10.08.2019	P1923
	<i>A. cordatum</i> (Desf.) Boiss. (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2560
	<i>A. diastrophis</i> Bunge*	12	10.07.2019	P1864
	<i>A. erzincanicum</i> Kandemir & Aytac End. (Ir.-Tur.)	2	11.08.2019	P1939
	<i>A. grandiflorum</i> Boiss. & Hohen. (Ir.-Tur.)	1	18.07.2020	P2228
	<i>A. membranaceum</i> DC. (Ir.-Tur.)	18	17.06.2021	P2504
	<i>A. oppositifolium</i> (Pers.) Hedge	3	15.08.2018	P1717
	<i>A. speciosum</i> Boiss. & A.Huet (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1881
	<i>Alliaria petiolata</i> (M.Bieb.) Cavara & Grande	16	17.06.2021	P2449
	<i>Alyssum aizoides</i> Boiss. End.*, LC	2	10.09.2020	P2247
	<i>A. alyssoides</i> (L.) L.	4	04.07.2021	P2588
	<i>A. condensatum</i> Boiss. & Hausskn. subsp. <i>flexibile</i> (Nyar) Dudley	16	17.06.2021	P1816
	<i>A. hirsutum</i> M.Bieb.	15	17.06.2021	P2357
	<i>A. lepidotum</i> Boiss. End., LC	3	14.08.2019	P1990
	<i>A. murale</i> Waldst. & Kit. var. <i>murale</i>	3	14.08.2019	P2008
	<i>A. peltarioides</i> Boiss. subsp. <i>virgatiforme</i> (Nyár.) Dudley End., LC	5	14.06.2020	P2096
	<i>A. samariferum</i> Boiss. & Hausskn.	2	10.09.2020	P2252
	<i>A. sibiricum</i> Willd.	15	17.06.2021	P2416
	<i>A. simplex</i> Rudolph	17	12.06.2021	P2298
	<i>A. strictum</i> Willd. (Ir.-Tur.)	7	05.06.2020	P2088

<i>A. szovitsianum</i> Fisch. & C.A.Mey.	16	17.06.2021	P2467
<i>A. xanthocarpum</i> Boiss.	12	10.07.2019	P1869
<i>Anchonium elichrysiifolium</i> (DC.) Boiss. subsp. <i>elichrysiifolium</i> *	2	17.07.2020	P2199
<i>Arabis nova</i> Vill. subsp. <i>nova</i>	12	01.07.2021	P2537
<i>Aubrieta canescens</i> (Boiss.) Bornm. subsp. <i>macrostyla</i> Cullen & Hub.-Mor.*	3	15.07.2020	P2172
<i>A. libanotica</i> Boiss. & Hohen.	9	03.06.2020	P2072
<i>Aurinia cyclocarpa</i> (Boiss.) Czerep. End., NT	4	17.06.2020	P2133
<i>Barbarea auriculata</i> Hausskn. ex Bornm. End.	6	01.06.2019	P1801
<i>B. plantaginea</i> DC.	5	24.06.2019	P1840
<i>Camelina rumelica</i> Velen. subsp. <i>rumelica</i>	5	14.06.2020	P2100
<i>Capsella bursa-pastoris</i> (L.) Medik. subsp. <i>bursa-pastoris</i>	17	12.06.2021	P 2307
<i>Cardamine uliginosa</i> M.Bieb.	4	17.06.2020	P 2149
<i>Chorispota tenella</i> (Pall.) DC.	12	01.07.2021	P 2532
<i>Clypeola jonthlaspi</i> L.	12	01.07.2021	P 2535
<i>Coluteocarpus vesicaria</i> (L.) Holmboe subsp. <i>vesicaria</i> (Ir.-Tur.)	4	17.06.2020	P2118
<i>Conringia clavata</i> Boiss.	11	02.06.2020	P2062
<i>C. orientalis</i> (L.) Dumort.*	9	09.06.2021	P2255
<i>Crambe orientalis</i> L. var. <i>orientalis</i> (Ir.-Tur.)	4	17.06.2020	P2122
<i>Descurainia sophia</i> (L.) Webb ex Prantl subsp. <i>sophia</i>	6	26.05.2018	P1709
<i>Didymophysa aucheri</i> Boiss.	1	18.07.2020	P2204
<i>Draba bruniifolia</i> Steven subsp. <i>bruniifolia</i>	6	01.06.2019	P1806
<i>Erophila verna</i> (L.) DC. subsp. <i>verna</i> *	17	12.06.2021	P2303
<i>Eruca vesicaria</i> (L.) Cav. subsp. <i>vesicaria</i>	15	17.06.2021	P2395
<i>Erysimum crassipes</i> Fisch. & C.A.Mey.	10	10.06.2021	P2268
<i>E. leucanthemum</i> (Stephan ex Willd.) B.Fedtsch.	13	15.06.2021	P2344
<i>E. smyrnaeum</i> Boiss. & Balansa	18	17.06.2021	P2491
<i>E. thyrsoideum</i> Boiss. End., LC	16	17.06.2021	P2204
<i>Fibigia clypeata</i> (L.) Medik. subsp. <i>clypeata</i> var. <i>eriacarpa</i>	13	15.06.2021	P2340
<i>F. macrocarpa</i> (Boiss.) Boiss.*	3	14.08.2019	P1985
<i>Graellsia davisiana</i> Poulter End.*, EN	15	08.08.2021	P2613
<i>Heldreichia bupleurifolia</i> Boiss.*	2	10.09.2020	P2250
<i>H. rotundifolia</i> Boiss. End. (Ir.-Tur.)*, LC	2	10.09.2020	P2246
<i>Hesperis bicuspidata</i> (Willd.) Poir.	3	14.08.2019	P2005
<i>H. breviscapa</i> Boiss. End., EN	13	15.06.2021	P2349
<i>H. pendula</i> DC. subsp. <i>campicarpa</i> (Boiss.) Dvorak End., LC	12	01.07.2021	P2542
<i>Iberis simplex</i> DC.	2	17.07.2020	P2197
<i>I. tinctoria</i> L. subsp. <i>tomentella</i> (Boiss. & Balansa) P.H.Davis	3	14.08.2019	P1983
<i>Lepidium draba</i> L. subsp. <i>draba</i>	16	17.06.2021	P2468
<i>L. perfoliatum</i> L.	14	14.06.2021	P2325
<i>Nasturtium officinale</i> R.Br.	16	17.06.2021	P2458
<i>Physocardamum davisii</i> Hedge End. (Ir.-Tur.), VU	1	10.08.2019	P1879
<i>Pseudosempervivum aucheri</i> Pobed. End., (Ir.-Tur.), LC	1	20.08.2018	P1748
<i>P. sempervivum</i> (Boiss. & Balansa) Pobed. End., NT	2	19.08.2018	P1743
<i>Sinapis arvensis</i> L.*	4	17.06.2020	P2132
<i>Sisymbrium altissimum</i> L.*	5	14.06.2020	P2105
<i>Tchihatchewia isatidea</i> Boiss. End., (Ir.-Tur.), VU	3	15.07.2020	P2164

	<i>Thlaspi arvense</i> L.	4	17.06.2020	P2154
	<i>T. bornmuelleri</i> (Rchb.f.) Hedge End., (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1904
Campanulaceae	<i>Asyneuma amplexicaule</i> (Willd.) Hand.-Mazz. subsp. <i>amplexicaule</i> *	3	14.08.2019	P1991
	<i>A. limonifolium</i> (L.) Janch. subsp. <i>limonifolium</i> *	18	17.06.2021	P2484
	<i>A. lobelioides</i> (Willd.) Hand.-Mazz (Ir.-Tur.)	1	20.08.2018	P1766
	<i>Campanula conferta</i> A. DC. (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2405
	<i>C. dersimensis</i> Fırat & Yıldırım End.*	15	08.08.2021	P2614
	<i>C. glomerata</i> L. subsp. <i>hispida</i> (Witasek)Hayek(Euro.-Sib.)*	16	17.06.2021	P2426
	<i>C. hedgei</i> P.H.Davis End., (Ir.-Tur.), NT	3	15.08.2018	P1719
	<i>C. involucrata</i> Aueher ex A. DC. (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2354
	<i>C. munzurenensis</i> P.H.Davis End., (Ir.-Tur.), NT	12	01.08.2020	P2240
	<i>C. oligosperma</i> Damboldt End., (Ir.-Tur.), NT	1	10.08.2019	P1877
	<i>C. ovacikensis</i> Yıld. subsp. <i>ovacikensis</i> End., (Ir.-Tur.), VU	1	10.08.2019	P1911
	<i>C. ovacikensis</i> Yıld. subsp. <i>capitellata</i> (Damboldt) Yıld. End., (Ir.-Tur.)*, EN	1	10.08.2019	P1910
	<i>C. rapunculoides</i> L. subsp. <i>cordifolia</i> (K.Koch) Damboldt	1	18.07.2020	P2201
	<i>C. quercetorum</i> Hub.-Mor. & C.Simon End., (Ir.-Tur.), EN	3	15.08.2018	P1718
	<i>C. stevenii</i> M.Bieb. subsp. <i>stevenii</i> (Euro-Sib.)	1	18.07.2020	P2216
	<i>C. tridentata</i> Schreb. subsp. <i>tridentata</i> (Euro-Sib.)	1	20.08.2018	P1784
	<i>Legousia pentagonia</i> (L.) Thell. (E. Medit.)*	4	04.07.2021	P2607
Cannabaceae	<i>Celtis australis</i> L. subsp. <i>caucasica</i> (Wild.) C.C.Towns.*	18	17.06.2021	P2480
Caprifoliaceae	<i>Centranthus longiflorus</i> Steven subsp. <i>longiflorus</i> (Ir.-Tur.)*	16	17.06.2021	P2456
	<i>Cephalaria hirsuta</i> Stapf (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P2002
	<i>C. speciosa</i> Boiss. & Kotschy End., (Ir.-Tur.)*, LC	3	14.08.2019	P2020
	<i>Dipsacus lacinatus</i> L.*	4	04.07.2021	P2585
	<i>Lomelosia calocephala</i> (Boiss.) Greuter & Burdet.(Ir.-Tur.)*	5	24.06.2019	P1832
	<i>Lonicera caucasica</i> Pallas End.*, LC	15	17.06.2021	P2462
	<i>L. nummulariifolia</i> Jaub. & Spach*	18	17.06.2021	P2486
	<i>Morina persica</i> L. (Ir.-Tur.)*	4	04.07.2021	P2592
	<i>Scabiosa rotata</i> M.Bieb. (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P1989
	<i>Valeriana alliariifolia</i> Vahl.	15	17.06.2021	P2367
	<i>V. officinalis</i> L. subsp. <i>officinalis</i>	13	10.07.2021	P2488
	<i>V. saxicola</i> C.A. Meyer*	9	03.06.2019	P1998
	<i>Valerianella coronata</i> (L.) DC.	16	17.06.2021	P2466
	<i>V. dactylophylla</i> Boiss. & Hohen.*	4	17.06.2020	P2146
Caryophyllaceae	<i>Agrostemma githago</i> L.*	3	15.07.2020	P2184
	<i>Arenaria serpyllifolia</i> L. subsp. <i>serpyllifolia</i>	15	17.06.2021	P2361
	<i>Cerastium chlorifolium</i> Fisch. & C.A.Mey.	15	17.06.2021	P2364
	<i>C. purpurascens</i> Adams var. <i>purpurascens</i>	4	17.06.2020	P2150
	<i>Dianthus crinitus</i> Sm. subsp. <i>crinitus</i>	2	11.08.2019	P1941
	<i>D. cruentus</i> Griseb.	1	10.08.2019	P1872
	<i>D. floribundus</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	1	18.07.2020	P2229
	<i>D. zederbaueri</i> Vierh. End. (Ir.-Tur.)*, NT	1	20.08.2018	P1752
	<i>D. zonatus</i> Fenzl var. <i>aristatus</i> (Boiss.) Reeve	15	17.06.2021	P2411
	<i>Eremogone cucubaloides</i> (Sm.) Hohen. (Ir.-Tur.)	2	11.08.2019	P1950
	<i>E. gypsophiloides</i> (L.) Fenzl (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1885

	<i>Gastrocalyx ampullatus</i> (Boiss.) Schischk. (Ir.-Tur.)	2	11.08.2019	P1964
	<i>Gypsophila adenophylla</i> Barkoudah End. (Ir.-Tur.), LC	3	14.08.2019	P2026
	<i>G. briquetiana</i> Schischk. End., (Ir.-Tur.), LC	1	20.08.2018	P1750
	<i>G. hispida</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2598
	<i>G. laricina</i> Schreb.	12	10.07.2019	P1857
	<i>Herniaria glabra</i> L.	17	12.06.2021	P2283
	<i>Holosteum umbellatum</i> L. var. <i>umbellatum</i> *	1	18.07.2020	P2203
	<i>Mesostemma kotschyana</i> (Fenzl ex Boiss.) Vved.*	12	01.07.2021	P2539
	<i>Minuartia anatolica</i> (Boiss.) Woronow End., LC	4	17.06.2020	P2102
	<i>M. erythrosepala</i> Hand:-Mazz. End. (Ir.-Tur.), LC	4	25.06.2019	P1883
	<i>M. hamata</i> (Hauskn.) Mattf.	13	10.07.2021	P2614
	<i>M. juniperina</i> (L.) Maire & Petitm.	1	10.08.2019	P1908
	<i>M. oreina</i> Schischk.	1	18.07.2020	P2211
	<i>Moenchia mantica</i> (L.) Bartl. subsp. <i>mantica</i> *	4	04.07.2021	P2569
	<i>Paronychia kurdica</i> Boiss. subsp. <i>kurdica</i> Boiss. var. <i>kurdica</i> (Boiss.) McNeill	13	10.07.2021	P2615
	<i>Phryna ortegioides</i> (Fisch. & C.A.Mey.) Pax & K.Hoffm. End. (Ir.-Tur.)*, NT	4	04.07.2021	P2566
	<i>Saponaria prostrata</i> Willd. End. (Ir.-Tur.), LC	2	11.08.2019	P1959
	<i>Silene arguta</i> Fenzl. (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2400
	<i>S. bupleuroides</i> L. subsp. <i>bupleuroides</i>	2	11.08.2019	P1971
	<i>S. caryophylloides</i> (Poir.) Oth subsp. <i>caryophylloides</i> (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1915
	<i>S. chlorifolia</i> Sm. (Ir.-Tur.)	18	17.06.2021	P2502
	<i>S. compacta</i> Fisch.	16	17.06.2021	P2455
	<i>S. dianthoides</i> Pers. (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P2040
	<i>S. italica</i> (L.) Pers. subsp. <i>italica</i>	15	17.06.2021	P2372
	<i>S. latifolia</i> Poir. subsp. <i>alba</i> (Mill.) Greuter & Burdet	13	10.07.2021	P2619
	<i>S. laxa</i> Boiss. & Kotschy (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2403
	<i>S. macrodonta</i> Boiss.	15	17.06.2021	P2365
	<i>S. montbretiana</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	2	19.08.2018	P1727
	<i>S. odontopetala</i> Fenzl var. <i>odontopetala</i> *	2	19.08.2018	P1742
	<i>S. pungens</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	1	20.08.2018	P1756
	<i>S. spergulifolia</i> (Willd.) M.Bieb. (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2601
	<i>S. vulgaris</i> (Moench) Garcke var. <i>vulgaris</i> *	4	04.07.2021	P2603
	<i>Stellaria media</i> (L.) Vill. subsp. <i>media</i> *	5	14.06.2020	P2101
	<i>Telephium imperati</i> L. subsp. <i>orientale</i> (Boiss.) Nyman	3	14.08.2019	P1984
	<i>Vaccaria hispanica</i> (Mill.) Rauschert subsp. <i>hispanica</i> *	4	17.06.2020	P2129
	<i>Velezia rigida</i> L.*	3	14.08.2019	P2033
Celastraceae	<i>Euonymus latifolius</i> (L.) Mill.	13	10.07.2021	P2597
Cistaceae	<i>Fumana aciphylla</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	11	11.06.2021	P2278
	<i>Helianthemum ledifolium</i> (L.) Mill.	9	12.07.2021	P2631
Cleomaceae	<i>Cleome ornithopodioides</i> L. (E. Medit.)	17	12.06.2021	P2305
Colchicaceae	<i>Colchicum szovitsii</i> Fisch. & C.A.Mey. subsp. <i>szovitsii</i> (Ir.-Tur.)*	2	17.07.2020	P2192
	<i>C. triphyllum</i> Kunze	14	14.06.2021	P2590
Convolvulaceae	<i>Cuscuta europaea</i> L.	4	04.07.2021	P2589
	<i>C. lupuliformis</i> Krock. (Euro-Sib.)	13	10.07.2021	P1801
	<i>Convolvulus arvensis</i> L.	3	15.08.2018	P1720
	<i>C. betonicifolius</i> Mill.*	1	10.08.2019	P1900
	<i>C. calvertii</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	1	18.07.2021	P2677
	<i>C. lineatus</i> L.*	1	20.08.2018	P1749
Cornaceae	<i>Cornus sanguinea</i> L. subsp. <i>australis</i> (C.A.Mey.) Jáv. (Euro-Sib.)	14	14.06.2021	P2331
Crassulaceae	<i>Rosularia aizoon</i> (Fenzl) A. Berger (Ir.-Tur.)*	1	20.08.2018	P1760

	<i>R. libanotica</i> (L.) Sam. (E. Medit.)*	15	17.06.2021	P2600
	<i>R. sempervivoides</i> (Fischer ex M. Bieberstein.) Boriss.*	2	11.08.2019	P1968
	<i>Sedum album</i> L.*	1	18.07.2020	P2226
	<i>S. gracile</i> C.A.Mey. (Euro-Sib.)*	15	17.06.2020	P2105
	<i>S. pallidum</i> M.Bieb.	2	17.07.2020	P2476
	<i>S. telephium</i> L. (Euro-Sib.)*	1	20.08.2018	P1790
	<i>Umbilicus intermedius</i> Boiss.	4	17.06.2020	P2155
	<i>U. luteus</i> (Huds.) Webb & Berthel.*	15	17.06.2021	P2355
Cucurbitaceae	<i>Bryonia aspera</i> Steven ex Ledeb.*	9	12.07.2021	P2628
Cupressaceae	<i>Juniperus excelsa</i> M. Bieb.*	12	10.07.2019	P1860
	<i>J. foetidissima</i> Willd.*	7	05.06.2020	P2077
Cyperaceae	<i>Blysmus compressus</i> (L.) Panz. ex Link*	1	18.07.2020	P2220
	<i>Bolboschoenus maritimus</i> (L.) Palla subsp. <i>maritimus</i>	1	18.07.2020	P2212
	<i>Carex acutiformis</i> Ehrh. (Euro-Sib.)*	1	10.08.2019	P1905
	<i>C. distans</i> L. subsp. <i>distans</i> (Euro-Sib.)	2	17.07.2020	P2190
	<i>C. divisa</i> Huds. (Euro-Sib.)*	2	17.07.2020	P2196
	<i>C. oreophila</i> C.A. Mey. (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1873
	<i>C. panicea</i> L. (Euro-Sib.)	1	18.07.2020	P2219
	<i>C. vesicaria</i> L.*	1	20.08.2018	P1764
	<i>Cyperus fuscus</i> L. (Euro-Sib.)	1	10.08.2019	P1888
	<i>C. longus</i> L. subsp. <i>longus</i> *	2	11.08.2019	P1961
	<i>Isolepis setacea</i> (L.) R.Br.	1	20.08.2018	P1751
	<i>Schoenoplectus lacustris</i> (L.) Palla subsp. <i>lacustris</i>	2	11.08.2019	P1953
	<i>Scirpoides holoschoenus</i> (L.) Sojak subsp. <i>holoschoenus</i>	18	17.06.2021	P2496
Datisciaceae	<i>Datisca cannabina</i> L.	9	03.06.2020	P2201
Elaeagnaceae	<i>Elaeagnus angustifolia</i> L.*	17	12.06.2021	P2302
Equisetaceae	<i>Equisetum arvense</i> L.*	3	15.07.2020	P2161
	<i>E. palustre</i> L.	4	17.06.2020	P2124
Euphorbiaceae	<i>Euphorbia aleppica</i> L.*	5	24.06.2019	P1841
	<i>E. cheiradenia</i> Boiss. & Hohen. (Ir.-Tur.)	4	25.06.2019	P1854
	<i>E. denticulata</i> Lam. (Ir.-Tur.)*	3	14.08.2019	P2015
	<i>E. falcata</i> L. subsp. <i>falcata</i> *	3	15.07.2020	P2183
	<i>E. herniariifolia</i> Willd.	5	14.06.2020	P2097
	<i>E. iberica</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	12	10.07.2019	P1867
	<i>E. macroclada</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	3	15.08.2018	P1722
	<i>E. szovitsii</i> Fisch. & C.A.Mey. (Ir.-Tur.)*	12	01.07.2021	P2530
Fabaceae	<i>Anthyllis vulneraria</i> L. subsp. <i>boissieri</i> (Sagorski) Bornm.*	1	20.08.2018	P1759
	<i>Astracantha condensata</i> (Ledeb.) Podlech (Ir.-Tur.), LC	End. 1	20.08.2018	P1779
	<i>A. gummifera</i> (Labill.) Podlech (Ir.-Tur.)*	2	19.08.2018	P1741
	<i>A. microcephala</i> (Willd.) Podlech (Ir.-Tur.)	2	19.08.2018	P1728
	<i>Astragalus aduncus</i> Willd. subsp. <i>aduncus</i> (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1902
	<i>A. angustifolius</i> Lam. subsp. <i>angustifolius</i> (Ir.-Tur.)	2	11.08.2019	P1936
	<i>A. anthylloides</i> Lam. End. (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1890
	<i>A. campylorrhynchus</i> Fisch. & C.A.Mey. (Ir.-Tur.)	2	19.08.2018	P1929
	<i>A. christianus</i> L.*	1	10.08.2019	P1876
	<i>A. crinitus</i> Boiss. End. (Ir.-Tur.), NT	2	11.08.2019	P1957
	<i>A. densifolius</i> Lam. subsp. <i>densifolius</i> (Ir.-Tur.)	12	01.07.2021	P2528
	<i>A. fragrans</i> Willd. (Ir.-Tur.)	2	11.08.2019	P1944
	<i>A. fraxinifolius</i> DC. (Ir.-Tur.)	1	20.08.2018	P1783
	<i>A. halicacabus</i> Lam. End. (Ir.-Tur.)	1	20.08.2018	P1761
	<i>A. incertus</i> Ledeb.	4	25.06.2019	P1851
	<i>A. lagopoides</i> Lam. End., (Ir.-Tur.)	1	20.08.2018	P1787

<i>A. lineatus</i> Lam. var. <i>lineatus</i> (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P1996
<i>A. macrocephalus</i> Willd. subsp. <i>finitimus</i> (Bunge) D.F.Chamb. (Ir.-Tur.)*	1	10.08.2019	P1883
<i>A. mollis</i> M.Biep. (Ir.-Tur.)	11	02.06.2020	P2197
<i>A. nezaketiae</i> A.Duran & Aytac End. (Ir.-Tur.), EN	2	11.08.2019	P1954
<i>A. ovinus</i> Boiss.	10	10.06.2021	P2401
<i>A. pinetorum</i> Boiss. End., (Ir.-Tur.), LC	1	20.08.2018	P1767
<i>A. strigillosus</i> Bunge End., (Ir.-Tur.)	1	18.07.2020	P2224
<i>A. vaginans</i> DC. End., LC	1	10.08.2019	P1898
<i>A. xylobasis</i> f. <i>angustus</i> (Freyn & Sint.) Ponert End., (Ir.-Tur.)	2	11.08.2019	P1970
<i>Cicer anatolicum</i> Alef. (Ir.-Tur.)	9	12.07.2021	P2626
<i>Colutea cilicica</i> Boiss. & Balansa	13	15.06.2021	P2339
<i>Dorycnium pentaphyllum</i> Scop. subsp. <i>herbaceum</i> (Vill.) Rouy	15	17.06.2021	P2415
<i>Galega officinalis</i> L. (Euro-Sib.)	5	14.06.2020	P2106
<i>Genista albida</i> Willd.*	1	18.07.2020	P2213
<i>Glycyrrhiza glabra</i> L.	13	15.06.2021	P2347
<i>Hedysarum erythroleucum</i> Schott & Kotschy ex Boiss. End. (Ir.-Tur.), LC	1	20.08.2018	P1770
<i>H. varium</i> Willd. subsp. <i>syriacum</i> (Boiss.) C.C.Towns. (Ir.-Tur.)	2	11.08.2019	P1938
<i>Lathyrus aureus</i> (Steven) D.Brandza (Euro-Sib.)	2	11.08.2019	P1946
<i>L. chloranthus</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	13	10.07.2019	P1817
<i>L. inconspicuus</i> L.	3	14.08.2019	P1987
<i>L. roseus</i> Steven (Euro-Sib.)	13	15.06.2021	P2350
<i>L. rotundifolius</i> Willd.	4	17.06.2020	P2116
<i>L. sativus</i> L.	3	15.07.2020	P2181
<i>Lotus alpinus</i> (DC.) Ramond*	2	17.07.2020	P2191
<i>L. corniculatus</i> L. subsp. <i>corniculatus</i> *	16	17.06.2021	P2451
<i>L. gebelia</i> Vent. subsp. <i>gebelia</i> *	13	15.06.2021	P2342
<i>Medicago lupulina</i> L.*	3	15.07.2020	P2171
<i>M. minima</i> (L.) L. var. <i>minima</i>	13	15.06.2021	P2337
<i>M. monantha</i> (C.A.Mey.) Trautv. (Ir.-Tur.)	7	05.06.2020	P2084
<i>M. orbicularis</i> (L.) Bartal.	10	10.06.2021	P2269
<i>M. radiata</i> L. (Ir.-Tur.)	17	12.06.2021	P2299
<i>M. rigidula</i> (L.) All. var. <i>rigidula</i>	15	17.06.2021	P2409
<i>M. sativa</i> L. subsp. <i>sativa</i>	14	14.06.2021	P2328
<i>Melilotus albus</i> Medik.	16	17.06.2021	P2463
<i>M. officinalis</i> (L.) Pall. subsp. <i>officinalis</i>	3	15.07.2020	P2178
<i>Onobrychis altissima</i> Grossh.	13	10.07.2021	P2618
<i>O. caput-galli</i> (L.) Lam. (Medit.)	2	19.08.2018	P1740
<i>O. cornuta</i> (L.) Desv. (Ir.-Tur.)*	1	20.08.2018	P1763
<i>O. galegifolia</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	13	10.07.2021	P2620
<i>O. montana</i> DC. subsp. <i>cadmea</i> (Boiss.) P.W.Ball	1	10.08.2019	P1906
<i>Ononis spinosa</i> L. subsp. <i>leiosperma</i> (Boiss.) Sirj.	12	10.07.2019	P1865
<i>Oxytropis persica</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	1	20.08.2018	P1774
<i>O. savellanica</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	3	14.08.2019	P2019
<i>Pisum sativum</i> L. subsp. <i>sativum</i>	13	15.06.2021	P2348
<i>Robinia pseudoacacia</i> L. var. <i>pseudoacacia</i>	13	10.07.2021	P2616
<i>Securigera orientalis</i> (Mill.) Lassen	4	17.06.2020	P2143
<i>S. varia</i> (L.) Lassen	6	24.06.2019	P1833
<i>Sophora jaubertii</i> Spach (Euro-Sib.)	5	14.06.2019	P1906
<i>Tragacantha densifolia</i> (Lam.) Kuntze End. (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1922
<i>Trifolium angustifolium</i> L. subsp. <i>angustifolium</i>	15	17.06.2021	P2391

	<i>T. argutum</i> Sol.	7	05.06.2020	P2078
	<i>T. arvense</i> L.	15	17.06.2021	P2414
	<i>T. diffusum</i> Ehrh.	13	15.06.2021	P2346
	<i>T. ochroleucon</i> Huds.	4	17.06.2020	P2151
	<i>T. phleoides</i> Willd. (Medit.)	13	15.06.2021	P2341
	<i>T. physodes</i> M.Bieb. var. <i>physodes</i> (Medit.)	18	17.06.2021	P2490
	<i>T. pratense</i> L. var. <i>pratense</i>	17	12.06.2021	P2295
	<i>T. pratense</i> L. var. <i>sativum</i> Schreb.	16	17.06.2021	P2447
	<i>T. repens</i> L. var. <i>repens</i> *	17	12.06.2021	P2286
	<i>Trigonella coerulescens</i> (M.Bieb.) Halacsy (Ir.-Tur.)	13	10.07.2021	P2617
	<i>Vavilovia formosa</i> (Steven) Al. Fed.*	2	11.08.2019	P1937
	<i>Vicia alpestris</i> Steven subsp. <i>hypoleuca</i> (Boiss.) P.H.Davis End. (Ir.-Tur.)*, LC	2	11.08.2019	P1949
	<i>V. anatolica</i> Turrill (Ir.-Tur.)	5	14.06.2020	P2103
	<i>V. balansae</i> Boiss.	1	20.08.2018	P1771
	<i>V. canescens</i> Labill. subsp. <i>variegata</i> (Willd.) P.H.Davis (Ir.-Tur.)	13	10.07.2021	P2618
	<i>V. cracca</i> L. subsp. <i>cracca</i> (Euro-Sib.)	3	14.08.2019	P2036
	<i>V. noeana</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2383
	<i>V. sativa</i> L. subsp. <i>nigra</i> (L.) Ehrh.*	4	04.07.2021	P2564
	<i>V. tenuifolia</i> Roth subsp. <i>tenuifolia</i> *	9	17.06.2018	P1770
	<i>V. tenuifolia</i> Roth subsp. <i>elegans</i> (Guss.) Nyman	4	17.06.2020	P2148
	<i>V. villosa</i> Roth subsp. <i>varia</i> (Host) Corb.	5	02.07.2021	P2548
	<i>V. villosa</i> Roth. subsp. <i>villosa</i>	11	11.06.2021	P2277
Fagaceae	<i>Quercus brantii</i> Lindl. (Ir.-Tur.)*	8	04.06.2020	P2075
	<i>Q. hartwissiana</i> Steven (Euro-Sib.)	14	14.06.2021	P2330
	<i>Q. infectoria</i> G.Olivier subsp. <i>veneris</i> (A. Kern.) Meikle*	7	05.06.2020	P2089
	<i>Q. libani</i> G.Olivier (Ir.-Tur.)	16	17.06.2021	P2459
	<i>Q. petraea</i> (Matt.) Liebl. subsp. <i>pinnatiloba</i> (K. Koch) Menitsky End.	12	10.07.2019	P1859
	<i>Q. pubescens</i> Willd. subsp. <i>pubescens</i>	18	17.06.2021	P2487
	<i>Q. robur</i> L. subsp. <i>pedunculiflora</i> (K.Koch) Menitsky (Ir.-Tur.)	17	12.06.2021	P2293
Gentianaceae	<i>Centaurium erythraea</i> Rafn. subsp. <i>turcicum</i> (Velen.) Melderis	3	14.08.2019	P2009
	<i>Gentiana gelida</i> M.Bieb. (Euro-Sib.)	15	17.06.2021	P2588
	<i>G. septemfida</i> Pall. subsp. <i>septemfida</i> (Euro-Sib.)*	3	14.08.2019	P1995
	<i>G. verna</i> L.	2	10.07.2021	P2578
Geraniaceae	<i>Erodium absinthoides</i> Willd. subsp. <i>armenum</i> (Trautv.) P.H. Davis (Ir.-Tur.)	1	18.07.2020	P2218
	<i>E. ciconium</i> (L.) L'Her.*	4	17.06.2020	P2134
	<i>E. cicutarium</i> (L.) L'Her.*	7	05.06.2020	P2079
	<i>Geranium pyrenaicum</i> Burm. f. subsp. <i>pyrenaicum</i>	13	10.07.2021	P2618
	<i>G. tuberosum</i> L.*	3	15.07.2020	P2167
	<i>Pelargonium endlicherianum</i> Fenzl	2	10.09.2020	P2251
Hypericaceae	<i>Hypericum armenum</i> Jaub. & Spach (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1913
	<i>H. elongatum</i> Ledeb. ex Rchb. var. <i>elongatum</i> (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2402
	<i>H. linarioides</i> Bosse subsp. <i>linarioides</i>	2	19.08.2018	P1730
	<i>H. lysimachioides</i> Boiss. & Noë (Ir.-Tur.)	5	24.06.2019	P1842
	<i>H. microcalycinum</i> Boiss. & Heldr. (Ir.-Tur.)	1	20.08.2018	P1781
	<i>H. perforatum</i> L. subsp. <i>perforatum</i> *	3	15.08.2018	P1724
	<i>H. scabrum</i> L. (Ir.-Tur.)*	4	04.07.2021	P2571
	<i>H. triquetrifolium</i> Turra	4	04.07.2021	P2565



	<i>H. venustum</i> Fenzl	5	24.06.2019	P1835
Iridaceae	<i>Crocus biflorus</i> Mill. subsp. <i>tauri</i> (Maw) B.Mathew (Ir.-Tur.)*	6	26.05.2018	P1708
	<i>C. kotschyanus</i> K.Koch subsp. <i>cappadocicus</i> B.Mathew End., (Ir.-Tur.), NT	2	10.09.2020	P2249
	<i>C. suworowianus</i> K.Koch	2	10.09.2020	P2248
	<i>Gladiolus atroviolaceus</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	3	14.08.2019	P2007
	<i>G. italicus</i> Mill.*	6	01.06.2019	P1802
	<i>Iris aucheri</i> (Baker) Sealy (Ir.-Tur.)	6	01.06.2019	P1811
	<i>I. caucasica</i> Hoffm. subsp. <i>turcica</i> B. Mathew (Ir.-Tur.)	15	20.05.2020	P2052
	<i>I. galatica</i> Siehe End. (Ir.-Tur.)*, LC	15	20.05.2020	P2051
	<i>I. persica</i> L. (Ir.-Tur.)*	6	01.06.2019	P1818
	<i>I. reticulata</i> M.Bieb. subsp. <i>reticulata</i> (Ir.-Tur.)*	15	20.05.2020	P2053
	<i>I. sari</i> Schott ex Baker End. (Ir.-Tur.), LC	4	17.06.2020	P2140
Ixioliriaceae	<i>Ixiolirion tataricum</i> (Pall.) Schult. & Schult.f. var. <i>tataricum</i> (Ir.-Tur.)	6	01.06.2019	P1803
Juglandaceae	<i>Juglans regia</i> L.*	17	12.06.2021	P2289
Juncaceae	<i>Juncus articulatus</i> L. subsp. <i>articulatus</i> (Euro-Sib.)	1	18.07.2020	P2214
	<i>J. compressus</i> Jacq. (Euro-Sib.)*	2	17.07.2020	P2195
	<i>J. inflexus</i> L. subsp. <i>inflexus</i> *	2	17.07.2020	P2194
	<i>Luzula forsteri</i> (Sm.) DC. subsp. <i>forsteri</i> (Euro-Sib.)	1	10.08.2019	P1894
Lamiaceae	<i>Ajuga chamaepitys</i> (L.) Schreb. subsp. <i>chia</i> (Schreb.) Arcang.*	2	19.08.2018	P1739
	<i>A. chamaepitys</i> (L.) Schreb. subsp. <i>cuneatifolia</i> (Stapf) P.H.Davis*	3	14.08.2019	P2039
	<i>A. chamaepitys</i> (L.) Schreb. subsp. <i>laevigata</i> (Boiss.) P.H.Davis (Ir.-Tur.)	13	10.07.2021	P2619
	<i>A. orientalis</i> L.	2	19.08.2018	P1731
	<i>Ballota nigra</i> L. subsp. <i>nigra</i> (Euro-Sib.)	1	10.08.2019	P1925
	<i>Clinopodium graveolens</i> (M.Bieb.) Kuntze subsp. <i>rotundifolium</i> (Pers.) Govaerts	2	11.08.2019	P1966
	<i>C. vulgare</i> L. subsp. <i>vulgare</i> *	1	10.08.2019	P1919
	<i>Eremostachys molucelloides</i> Bunge (Ir.-Tur.)*	4	04.07.2021	P2556
	<i>Lallemantia iberica</i> (M.Bieb.) Fisch. & C.A.Mey. (Ir.-Tur.)	5	02.07.2021	P2554
	<i>L. peltata</i> (L.) Fisch. et C.A. Mey. (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P2042
	<i>Lamium album</i> L. subsp. <i>album</i> (Euro-Sib)	1	18.07.2020	P2209
	<i>L. amplexicaule</i> L. var. <i>amplexicaule</i> (Euro-Sib)*	3	15.07.2020	P2173
	<i>L. garganicum</i> L. subsp. <i>striatum</i> (Sm.) Hayek (E. Medit.)	2	11.08.2019	P1951
	<i>L. macrodon</i> Boiss. & A. Huet (Ir.-Tur.)	2	11.08.2019	P1952
	<i>L. multifidum</i> L. (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1901
	<i>L. orientale</i> (Fisch. & C.A.Mey.) E.H.L.Krause End. (Ir.-Tur.)	2	11.08.2019	P1956
	<i>L. tomentosum</i> Willd. (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2619
	<i>Marrubium astracanicum</i> Jacq. subsp. <i>macrodon</i> (Bornm.) P.H. Davis End., LC	1	20.08.2018	P1776
	<i>M. parviflorum</i> Fisch. & C.A. Mey. subsp. <i>parviflorum</i> (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1886
	<i>Mentha longifolia</i> (L.) L. subsp. <i>typhoides</i> (Briq.) Harley	16	17.06.2021	P2443
	<i>M. spicata</i> L. subsp. <i>spicata</i> *	14	14.06.2021	P2313
	<i>Nepeta betonicifolia</i> C.A.Mey. subsp. <i>betonicifolia</i> (Ir.-Tur.)	1	20.08.2018	P1782
	<i>N. glomerata</i> Montbret & Aucher ex Benth.	1	10.08.2019	P1924

	<i>N. italica</i> L. subsp. <i>italica</i> *	2	19.08.2018	P1732
	<i>N. nuda</i> L. subsp. <i>albiflora</i> (Boiss.) Gams	2	11.08.2019	P1943
	<i>N. racemosa</i> Lam. subsp. <i>racemosa</i> (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1875
	<i>Origanum acutidens</i> (Hand.-Mazz.) Ietsw. End. (Ir.-Tur.),LC	12	01.07.2021	P2620
	<i>Phlomis herba-venti</i> L. subsp. <i>pungens</i> (Willd.) Maire ex De Filippis	3	14.08.2019	P1992
	<i>P. kurdica</i> Rech. f. (Ir.-Tur.)*	1	20.08.2018	P1765
	<i>Phlomoides tuberosa</i> (L.) Moench.	1	10.08.2019	P1891
	<i>Prunella vulgaris</i> L. subsp. <i>vulgaris</i> (Euro-Sib.)	4	04.07.2021	P2579
	<i>Salvia aethiopsis</i> L.*	1	20.08.2018	P1775
	<i>S. brachyantha</i> (Bordz.) Pobed. (Ir.-Tur.)*	3	14.08.2019	P2014
	<i>S. caespitosa</i> Montbret & Aucher ex Benth.End.(Ir.-Tur.),LC	4	04.07.2021	P2591
	<i>S. candidissima</i> Vahl (Ir.-Tur.)*	4	25.06.2019	P1848
	<i>S. frigida</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	1	20.08.2018	P1773
	<i>S. macrochlamys</i> Boiss. & Kotschy (Ir.-Tur.)*	15	17.06.2021	P2387
	<i>S. microstegia</i> Boiss. & Balansa (Ir.-Tur.)	13	10.07.2021	P2621
	<i>S. multicaulis</i> Vahl (Ir.-Tur.)*	5	24.06.2019	P1840
	<i>S. poculata</i> Nábelek (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2584
	<i>S. recognita</i> Fisch. et C.A.Mey. End. (Ir.-Tur.), LC	18	17.06.2021	P2390
	<i>S. sclarea</i> L.	16	17.06.2021	P2465
	<i>S. verticillata</i> L. subsp. <i>amasiaca</i> (Freyn & Bornm.) Bornm. (Ir.-Tur.)	2	11.08.2019	P1953
	<i>S. verticillata</i> L. subsp. <i>verticillata</i> (Euro-Sib.)	3	15.08.2018	P1723
	<i>Satureja hortensis</i> L.	18	17.06.2021	P2483
	<i>Scutellaria orientalis</i> L. subsp. <i>orientalis</i> (Ir.-Tur.)*	2	19.08.2018	P1738
	<i>Stachys annua</i> (L.) L. subsp. <i>ammophila</i> (Boiss. & Blanche) Sam. (E. Medit.)	1	10.08.2019	P1899
	<i>S. cretica</i> L. subsp. <i>garana</i> (Boiss.) Rech. f. (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P2032
	<i>S. lavandulifolia</i> Vahl (Ir.-Tur.)	4	17.06.2020	P2147
	<i>S. spectabilis</i> Choisy ex DC. subsp. <i>spectabilis</i> (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1917
	<i>Teucrium chamaedrys</i> L. subsp. <i>sinuatum</i> (Celak.) Rech. f. (Ir.-Tur.)*	2	11.08.2019	P1962
	<i>T. orientale</i> L. var. <i>glabrescens</i> (Hauskn. ex Bornm.) Rech.f. (Ir.-Tur.)	2	19.08.2018	P1737
	<i>T. orientale</i> L. var. <i>orientale</i> (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1889
	<i>T. polium</i> L. subsp. <i>polium</i>	8	29.06.2021	P2507
	<i>Thymus fallax</i> Fisch. & C.A.Mey. (Ir.-Tur.)	13	10.07.2021	P2621
	<i>T. haussknechtii</i> Velen. End., (Ir.-Tur.)*, NT	1	20.08.2018	P1780
	<i>T. kotschyanus</i> Boiss. & Hohen. subsp. <i>kotschyanus</i> (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P2004
	<i>T. leucotrichus</i> Halácsy var. <i>leucotrichus</i> (E. Medit.)	2	19.08.2018	P1733
	<i>Ziziphora capitata</i> L. (Ir.-Tur.)	7	30.06.2021	P2518
	<i>Z. persica</i> Bunge (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2399
Liliaceae	<i>Fritillaria pinardii</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	6	01.06.2019	P1822
	<i>Gagea bulbifera</i> (Pall.) Salisb. (Euro.-Sib.)*	6	01.06.2019	P1816
	<i>G. gageoides</i> (Zucc.) Vved. (Ir.-Tur.)	6	26.05.2018	P1710
	<i>G. villosa</i> (M.Bieb.) Sweet (Medit.)	15	20.05.2020	P2054
	<i>Tulipa armena</i> Boiss. var. <i>armena</i> (Ir.-Tur.)*	15	20.05.2020	P2055
	<i>T. julia</i> K.Koch (Ir.-Tur.)*	6	01.06.2019	P1817
Linaceae	<i>Linum mucronatum</i> Bertol. subsp. <i>armenum</i> (Bordz.) P.H.Davis (Ir.-Tur.)	3	15.07.2020	P2177
	<i>L. mucronatum</i> Bertol. subsp. <i>mucronatum</i> (Ir.-Tur.)	7	05.06.2020	P2083

	<i>L. nervosum</i> Waldst. & Kit.	6	01.06.2019	P1804
	<i>L. obtusatum</i> Boiss. End., (Ir.-Tur.), LC	6	01.06.2019	P1823
	<i>L. tenuifolium</i> L. subsp. <i>tenuifolium</i>	14	14.06.2021	P2323
Lythraceae	<i>Lythrum salicaria</i> L. (Euro-Sib.)*	16	17.06.2021	P2440
Malvaceae	<i>Alcea calvertii</i> (Boiss.) Boiss. End., (Ir.-Tur.), LC	18	17.06.2021	P2501
	<i>A. dissecta</i> (Baker f.) Zohary (Ir.-Tur.)*	7	30.06.2021	P2516
	<i>Malva neglecta</i> Wallr.*	8	04.06.2020	P2074
	<i>Tilia rubra</i> DC. subsp. <i>caucasica</i> (Rupr.) V.Engl. (Euro-Sib.)	17	12.06.2021	P2297
Moraceae	<i>Morus alba</i> L. subsp. <i>alba</i> *	17	12.06.2021	P2281
	<i>Ficus carica</i> L. subsp. <i>rupestris</i> (Hauskn.) Browicz(Ir.-Tur.)*	15	17.06.2021	P2410
Oleaceae	<i>Fraxinus angustifolia</i> Vahl subsp. <i>angustifolia</i>	14	14.06.2021	P2320
Onagraceae	<i>Epilobium hirsutum</i> L.	1	18.07.2020	P2201
	<i>E. stevenii</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	5	14.06.2020	P2231
Orchidaceae	<i>Anacamptis coriophora</i> (L.) R.M.Bateman, Pridgeon & M.W.Chase*	3	15.07.2020	P2175
	<i>A. palustris</i> (Jacq.) R.M.Bateman, Pridgeon & M.W.Chase subsp. <i>palustris</i>	16	17.06.2021	P2438
	<i>A. pyramidalis</i> (L.) Rich.*	15	17.06.2021	P2398
	<i>Cephalanthera damasonium</i> (Mill.) Druce (Euro-Sib.)	5	14.06.2018	P1791
	<i>C. kurdica</i> Bornm. ex Kraenzl. (Ir.-Tur.)*	3	15.07.2020	P2170
	<i>C. rubra</i> (L.) Rich.	16	17.06.2021	P2436
	<i>Dactylorhiza iberica</i> (M.Bieb. ex Willd.) Soó (E. Medit.)	15	17.06.2021	P2393
	<i>D. osmanica</i> (Klinge) P.F.Hunt & Summerh. var. <i>anatolica</i> (E.Nelson) Renz & Taubenheim End., (Ir.-Tur.), NT	15	17.06.2021	P2406
	<i>D. osmanica</i> (Klinge) P.F.Hunt & Summerh. var. <i>osmanica</i> End., (Ir.-Tur.), LC	18	17.06.2021	P2497
	<i>D. umbrosa</i> (Kar. & Kir.) Nevski (Ir.-Tur.)	13	15.06.2021	P2472
	<i>D. viridis</i> (L.) R.M.Bateman, Pridgeon & M.W.Chase	18	17.06.2021	P2475
	<i>Epipactis palustris</i> (L.) Crantz (Euro-Sib.)	15	17.06.2021	P2381
	<i>E. persica</i> (Soó) Nannf.*	9	14.06.2018	P1792
	<i>E. veratrifolia</i> Boiss. & Hohen. (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P2027
	<i>Limodorum abortivum</i> (L.) Sw.*	15	17.06.2021	P2373
	<i>Ophrys apifera</i> Huds.	3	15.07.2020	P2162
	<i>Orchis anatolica</i> Boiss. (E. Medit.)	15	17.06.2021	P2371
	<i>O. mascula</i> (L.) L. subsp. <i>mascula</i> (E. Medit.)	15	20.05.2020	P2056
	<i>O. militaris</i> L. subsp. <i>stevenii</i> (Rchb.f.) B.Baumann & al. (E. Medit.)	18	17.06.2021	P2493
	<i>O. pallens</i> L.	13	10.07.2021	P2622
	<i>O. punctulata</i> Steven ex Lindl. (E. Medit.)	13	10.07.2021	P2623
	<i>Platanthera chlorantha</i> (Cruster) Rchb.	13	10.07.2021	P2624
Orobanchaceae	<i>Bornmuellerantha aucheri</i> (Boiss.) Rothm. (Ir.-Tur.)*	3	14.08.2019	P1998
	<i>Bungea trifida</i> (Vahl) C.A.Mey. (Ir.-Tur.)	4	17.06.2020	P2135
	<i>Diphelypaea tournefortii</i> (Desf.) Nicolson (Ir.-Tur.)	14	14.06.2021	P2315
	<i>Euphrasia pectinata</i> Ten. (Euro-Sib.)	1	18.07.2020	P2205
	<i>Melampyrum arvense</i> L. (Euro-Sib.)	15	17.06.2021	P2382
	<i>Orobanche alba</i> Stephan ex Willd.	16	17.06.2021	P2448
	<i>O. arenaria</i> Borkh.	15	17.06.2021	P2360
	<i>O. cernua</i> Loefl.	4	17.06.2020	P2139
	<i>O. schultzei</i> Mutel (Medit.)	3	14.08.2019	P2001
	<i>Pedicularis comosa</i> L.	4	04.07.2021	P2581
	<i>P. munzurdaghensis</i> Armağan End., (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1882

	<i>P. sibthorpii</i> Boiss.	3	14.08.2019	P2016
	<i>Phelypaea coccinea</i> (M.Bieb.) Poir. (Ir.-Tur.)	14	14.06.2021	P2324
	<i>Rhinanthus serotinus</i> subsp. <i>aestivalis</i> (N.W.Zinger) Dostál	18	17.06.2021	P2485
Paeoniaceae	<i>Paeonia mascula</i> (L.) Mill. subsp. <i>mascula</i>	6	01.06.2019	P1826
Papaveraceae	<i>Corydalis erdelii</i> Zucc. End., (Ir.-Tur.)	6	01.06.2019	P1812
	<i>C. oppositifolia</i> DC. subsp. <i>oppositifolia</i> End.*, LC	3	15.07.2020	P2174
	<i>Fumaria asepalata</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	6	01.06.2019	P1808
	<i>Glaucium acutidentatum</i> Hausskn. & Bornm. End., (Ir.-Tur.), LC	4	17.06.2020	P2142
	<i>G. leiocarpum</i> Boiss.	5	24.06.2019	P1834
	<i>Hypecoum procumbens</i> L. (Medit.)	6	01.06.2019	P1805
	<i>Papaver macrostomum</i> Boiss. et A.Huet (Ir.-Tur.)	4	17.06.2020	P2130
	<i>P. persicum</i> Lindl. subsp. <i>persicum</i>	15	17.06.2021	P2389
	<i>P. rhoeas</i> L.	4	17.06.2020	P2138
	<i>Roemeria hybrida</i> (L.) DC. subsp. <i>hybrida</i> *	6	01.06.2019	P1800
Parnassiaceae	<i>Parnassia palustris</i> L. var. <i>palustris</i>	15	17.07.2021	P2625
Pinaceae	<i>Pinus sylvestris</i> L. var. <i>hamata</i> Steven (Euro.-Sib.)	7	05.06.2020	P2080
Plantaginaceae	<i>Anarrhinum orientale</i> Benth. (Ir.-Tur.)	16	17.06.2021	P2461
	<i>Globularia tricosantha</i> Fisch. & C.A.Mey. (Ir.-Tur.)*	1	18.07.2020	P2215
	<i>Linaria chalepensis</i> (L.) Mill. (E. Medit.)	18	17.06.2021	P2492
	<i>L. corifolia</i> Desf. End., (Ir.-Tur.), LC	1	18.07.2020	P2208
	<i>L. genistifolia</i> (L.) Mill. subsp. <i>genistifolia</i> (Euro-Sib.)	4	04.07.2021	P2604
	<i>L. kurdica</i> Boiss. & Hohen. (Ir.-Tur.)	2	11.08.2019	P1948
	<i>Plantago lanceolata</i> L.*	8	04.06.2020	P2073
	<i>P. major</i> L. subsp. <i>major</i>	3	14.08.2019	P2022
	<i>P. maritima</i> L. subsp. <i>maritima</i>	8	29.06.2021	P2509
	<i>Veronica anagallis-aquatica</i> L.	1	18.07.2020	P2217
	<i>V. anagaloides</i> Guss. subsp. <i>heureka</i> M.A.Fisch. (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2384
	<i>V. beccabunga</i> L. subsp. <i>beccabunga</i>	2	11.08.2019	P1940
	<i>V. biloba</i> Schreb. ex L. (Ir.-Tur.)	17	12.06.2021	P2288
	<i>V. intercedens</i> Bomm. (Ir.-Tur.)	18	17.06.2021	P2479
	<i>V. macrostachya</i> Vahl. (E. Medit.)	5	14.06.2020	P2050
Platanaceae	<i>Platanus orientalis</i> L.*	17	12.06.2021	P2292
Plumbaginaceae	<i>Acantholimon acerosum</i> (Willd.) Boiss. (Ir.-Tur.)*	4	04.07.2021	P2575
	<i>A. venustum</i> Boiss. var. <i>venustum</i> (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1909
Poaceae	<i>Aegilops neglecta</i> Req. ex Bertol. (Medit.)	1	10.08.2019	P1921
	<i>A. umbellulata</i> Zhuk. (Ir.-Tur.)*	2	11.08.2019	P1967
	<i>Agropyron cristatum</i> (L.) Gaertn.	4	17.06.2020	P2128
	<i>Agrostis stolonifera</i> L. subsp. <i>stolonifera</i> (Euro-Sib.)*	2	11.08.2019	P1963
	<i>Alopecurus arundinaceus</i> Poir. (Euro-Sib.)	1	20.08.2018	P1768
	<i>Avena barbata</i> Pott ex Link (Medit.)*	5	14.06.2020	P2099
	<i>A. sativa</i> L. var. <i>sativa</i> *	4	17.06.2020	P2131
	<i>Briza media</i> L.*	1	10.08.2019	P1897
	<i>Bromus danthoniae</i> Trin.	9	09.06.2021	P2256
	<i>B. intermedius</i> Guss.	4	04.07.2021	P2582
	<i>B. japonicus</i> Thunb. subsp. <i>anatolicus</i> (Boiss. & Heldr.) Penzes*	2	19.08.2018	P1736
	<i>B. squarrosus</i> L.	16	17.06.2021	P2452
	<i>B. sterilis</i> L.	4	17.06.2020	P2121
	<i>B. tomentellus</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	17	12.06.2021	P2291
	<i>Calamagrostis pseudophragmites</i> (Haller f.) Koeler (Euro-Sib.)	16	17.06.2021	P2340

	<i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers.*	4	04.07.2021	P2608
	<i>Dactylis glomerata</i> L. subsp. <i>hispanica</i> (Roth) Nyman	1	18.07.2020	P2206
	<i>Deschampsia cespitosa</i> (L.) P.Beauv.	2	11.08.2019	P1969
	<i>Elymus hispidus</i> (Opiz) Melderis subsp. <i>hispidus</i>	5	14.06.2020	P2098
	<i>Eremopoa altaica</i> (Trin.) Roshev. (Ir.-Tur.)	16	17.06.2021	P2295
	<i>Festuca pratensis</i> Huds.*	8	29.06.2021	P2506
	<i>Hordeum brevisubulatum</i> (Trin.) Link. (Ir.-Tur.)	4	17.06.2020	P2123
	<i>H. bulbosum</i> L.	4	04.07.2021	P2568
	<i>H. marinum</i> Huds. subsp. <i>gussoneanum</i> (Parl.) Thell. (Euro-Sib.)*	5	14.06.2020	P2102
	<i>Koeleria pyramidata</i> (Lam.) P.Beauv. (Euro-Sib.)*	1	10.08.2019	P1884
	<i>Melica ciliata</i> L.	7	05.06.2020	P2087
	<i>Phleum montanum</i> K. Koch.	16	17.06.2021	P2441
	<i>Phragmites australis</i> (Cav.) Trin. ex Steud. subsp. <i>australis</i> (Euro-Sib.)	18	17.06.2021	P2482
	<i>Poa bulbosa</i> L. var. <i>bulbosa</i>	4	04.07.2021	P2577
	<i>P. nemoralis</i> L.	12	14.06.2019	P2013
	<i>P. pratensis</i> L.*	5	14.06.2020	P2104
	<i>Secale cereale</i> L.*	4	17.06.2020	P2136
	<i>Stipa ehrenbergiana</i> Trin. & Rupr. (Ir.-Tur.)	1	10.08.2019	P1903
	<i>Taeniatherum caput-medusae</i> (L.) Nevski (Ir.-Tur.)	4	17.06.2020	P2127
	<i>Triticum aestivum</i> L. var. <i>aestivum</i> *	9	09.06.2021	P2257
	<i>T. durum</i> Desf.*	11	02.06.2020	P2064
Polygalaceae	<i>Polygala anatolica</i> Boiss. & Heldr.	1	18.07.2020	P2207
	<i>P. papilionacea</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2356
	<i>P. transcaucasica</i> Tamamsch.	4	04.07.2021	P2559
Polygonaceae	<i>Atraphaxis spinosa</i> L. var. <i>spinosa</i> (Ir.-Tur.)*	1	10.08.2019	P1926
	<i>Oxyria digyna</i> (L.) Hill*	2	11.08.2019	P1945
	<i>Persicaria bistorta</i> (L.) Samp. (Euro-Sib.)	2	19.08.2018	P1738
	<i>Polygonum arenastrum</i> Boreau	14	14.06.2021	P2316
	<i>P. cognatum</i> Meisn. subsp. <i>cognatum</i>	2	11.08.2019	P1955
	<i>Rheum ribes</i> L. (Ir.-Tur.)*	3	15.07.2020	P2168
	<i>Rumex acetosella</i> L. subsp. <i>acetosella</i>	1	20.08.2018	P1785
	<i>R. angustifolius</i> Campd. (Ir.-Tur.)	4	17.06.2020	P2110
	<i>R. crispus</i> L. subsp. <i>crispus</i>	3	15.07.2020	P2166
	<i>R. patientia</i> L. subsp. <i>patientia</i>	12	01.07.2021	P2528
	<i>R. scutatus</i> L. subsp. <i>scutatus</i>	2	17.07.2020	P2193
	<i>R. tuberosus</i> L. subsp. <i>horizontalis</i> (Koch) Rech.	16	17.06.2021	P2582
Portulacaceae	<i>Portulaca oleracea</i> L.*	12	01.07.2021	P2540
Primulaceae	<i>Anagallis arvensis</i> var. <i>coeruleus</i>	12	01.07.2021	P2541
	<i>Androsace villosa</i> L. var. <i>villosa</i> (Euro-Sib.)	1	10.08.2019	P1920
	<i>Cyclamen coum</i> Mill. subsp. <i>coum</i>	3	15.08.2018	P1725
	<i>Lysimachia punctata</i> L. (Euro-Sib.)	15	17.06.2021	P2378
	<i>L. vulgaris</i> L.	13	15.06.2021	P2345
	<i>Primula auriculata</i> Lam. (Ir.-Tur.)	13	15.06.2021	P2343
Ranunculaceae	<i>Adonis aestivalis</i> L. subsp. <i>parviflora</i> (Fisch. ex DC.) N.Busch	10	01.06.2020	P2059
	<i>A. cyllenea</i> Boiss., Heldr. & Orph. var. <i>parviflora</i> Boiss End.*	6	01.06.2019	P1809
	<i>A. flammea</i> Jacq.	13	15.06.2021	P1912
	<i>Caltha palustris</i> L. var. <i>palustris</i>	6	01.06.2019	P1807
	<i>Ceratocephala falcata</i> (L.) Pers.*	17	12.06.2021	P2282
	<i>Clematis orientalis</i> L.	13	15.06.2021	P1815
	<i>Delphinium albiflorum</i> DC.*	3	14.08.2019	P2034
	<i>D. crispulum</i> Rupr.	1	10.08.2019	P1893

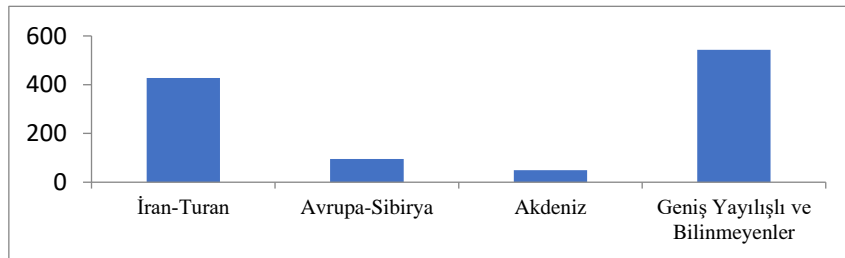
	<i>D. dasystachyum</i> Boiss. & Balansa End. (Ir.-Tur.)	1	20.08.2018	P1788
	<i>D. kurdicum</i> Boiss. & Hohen. (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2595
	<i>Eranthis hyemalis</i> (L.) Salisb.*	3	15.07.2020	P2162
	<i>Nigella oxypetala</i> Boiss. (Ir.-Tur.)*	16	17.06.2021	P2368
	<i>Pulsatilla violacea</i> Rupr. subsp. <i>armena</i> (Boiss.) Luferov	6	01.06.2019	P1813
	<i>Ranunculus arvensis</i> L. (Ir.-Tur.)	6	01.06.2019	P1818
	<i>R. polyanthemos</i> L. subsp. <i>polyanthemos</i>	16	17.06.2021	P2446
	<i>R. repens</i> L. var. <i>repens</i>	12	01.07.2021	P2534
	<i>Thalictrum isopyroides</i> C.A.Mey. (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2558
	<i>T. minus</i> L. var. <i>minus</i>	5	24.06.2019	P1819
Resedaceae	<i>Reseda lutea</i> L. subsp. <i>lutea</i>	4	17.06.2020	P2125
Rhamnaceae	<i>Frangula alnus</i> Mill. subsp. <i>pontica</i> (Boiss.) P.H.Davis & Yalt. End.*, LC	15	17.06.2021	P2377
	<i>Paliurus spina-christi</i> Mill.*	7	30.06.2021	P2521
	<i>Rhamnus alpina</i> L. subsp. <i>fallax</i> (Boiss.) Maire & Pe- titm.*	16	17.06.2021	P2435
Rosaceae	<i>Agrimonia eupatoria</i> L. subsp. <i>eupatoria</i> *	18	17.06.2021	P2499
	<i>Alchemilla mollis</i> (Buser) Rothm.*	12	01.07.2021	P2525
	<i>A. persica</i> Rothm.	13	15.06.2021	P2338
	<i>Amelanchier ovalis</i> Medik. (E. Medit.)	4	17.06.2020	P2118
	<i>Cotoneaster nummularius</i> Fisch. & C.A.Mey.*	18	17.06.2021	P2489
	<i>Crateagus monogyna</i> Jacq.	16	17.06.2021	P2457
	<i>C. orientalis</i> Pall. ex M.Bieb. subsp. <i>orientalis</i>	12	10.07.2019	P1863
	<i>Cydonia oblonga</i> Mill. var. <i>oblonga</i> *	17	12.06.2021	P2285
	<i>Filipendula ulmaria</i> (L.) Maxim. subsp. <i>ulmaria</i> (Euro-Sib.)	4	04.07.2021	P2573
	<i>Geum rivale</i> L.	15	17.06.2021	P2359
	<i>G. urbanum</i> L. (Euro-Sib.)	4	04.07.2021	P2606
	<i>Malus sylvestris</i> (L.) Mill.	11	11.06.2021	P2278
	<i>Potentilla argentea</i> L.*	3	14.08.2021	P2010
	<i>P. erecta</i> (L.) Raeusch. subsp. <i>erecta</i>	15	17.06.2021	P2376
	<i>P. geronioides</i> Willd. (Ir.-Tur.)	2	19.08.2018	P1737
	<i>P. inclinata</i> Vill.	11	11.06.2021	P2280
	<i>P. lignosa</i> Willd. ex Schtdl. (Ir.-Tur.)*	9	12.07.2021	P2623
	<i>P. pulvinaris</i> Fenzl. End., VU	1	20.08.2018	P1778
	<i>P. recta</i> L. subsp. <i>recta</i>	4	17.06.2020	P2117
	<i>P. reptans</i> L. var. <i>reptans</i>	7	05.06.2020	P2068
	<i>P. speciosa</i> Willd.*	12	01.07.2021	P2536
	<i>Prunus armeniaca</i> L.	17	12.06.2021	P2290
	<i>P. cerasifera</i> Ehrh.	12	10.07.2019	P1866
	<i>P. dulcis</i> (Mill.) D.A.Webb*_	17	12.06.2021	P2296
	<i>P. mahaleb</i> L.*	10	01.06.2020	P2060
	<i>P. microcarpa</i> C.A.Mey. (Ir.-Tur.)*	16	17.06.2021	P2454
	<i>P. prostrata</i> Labill. (Medit.)	12	10.07.2019	P1858
	<i>P. spinosa</i> L. (Euro-Sib.)	18	17.06.2021	P2495
	<i>Pyracantha coccinea</i> M.Roem. var. <i>coccinea</i>	17	12.06.2021	P2287
	<i>Pyrus elaeagnifolia</i> Pall. subsp. <i>elaegnifolia</i>	5	24.06.2019	P1845
	<i>P. elaeagnifolia</i> Pall. subsp. <i>kotschyana</i> (Boiss. ex Decne.) Browicz	3	14.08.2019	P2037
	<i>Rosa canina</i> L.	18	17.06.2021	P2481
	<i>R. mollis</i> Sm.	16	17.06.2021	P2427
	<i>R. pulverulenta</i> M.Bieb.	7	05.06.2020	P2082
	<i>R. villosa</i> L.	3	14.08.2019	P2012
	<i>Rubus canescens</i> DC. (Euro-Sib.)*	15	17.06.2021	P2386

	<i>R. sanctus</i> Schreb.*	18	17.06.2021	P2473
	<i>Sanguisorba minor</i> Scop. subsp. <i>lasiocarpa</i> (Boiss. & Hausskn.) Nordborg	3	15.07.2020	P2165
	<i>S. minor</i> Scop. subsp. <i>minor</i>	14	14.06.2021	P2321
	<i>Sorbus torminalis</i> (L.) Crantz	16	17.06.2021	P2434
	<i>S. umbellata</i> (Desf.) Fritsch subsp. <i>umbellata</i>	9	09.06.2021	P2261
Rubiaceae	<i>Asperula affinis</i> Boiss. & A.Huet (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2563
	<i>A. arvensis</i> L. (Medit.)*	2	11.08.2019	P1960
	<i>A. glomerata</i> (M.Bieb.) Griseb. subsp. <i>condensata</i> (Ehrend.) Ehrend. (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P2019
	<i>A. glomerata</i> (M.Bieb.) Griseb. subsp. <i>filiformis</i> (Bornm.) Ehrend. & Schönb.-Tem. (Ir.-Tur.)	2	11.08.2019	P1942
	<i>Callipeltis cucullaris</i> (L.) DC. (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2593
	<i>Cruciata taurica</i> (Pall. ex Willd.) Ehrend. subsp. <i>taurica</i> (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2374
	<i>Galium megalanthum</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	16	17.06.2021	P2433
	<i>G. mite</i> Boiss. & Hohen. (Ir.-Tur.)	13	10.07.2018	P1799
	<i>G. subuliferum</i> Sommier & Levier	4	04.07.2021	P2561
	<i>G. verum</i> L. subsp. <i>glabrescens</i> Ehrend. (Ir.-Tur.)	18	17.06.2021	P2478
Rutaceae	<i>Haplophyllum myrtifolium</i> Boiss. End., (Ir.-Tur.)*, LC	15	17.06.2021	P2362
Salicaceae	<i>Populus nigra</i> L.	13	15.06.2021	P2336
	<i>P. tremula</i> L. var. <i>tremula</i> (Euro-Sib.)	7	05.06.2020	P2091
	<i>Salix alba</i> L. (Euro-Sib.)*	7	05.06.2020	P2093
	<i>S. excelsa</i> S.G. Gmel. (Ir.-Tur.)*	6	01.06.2019	P1824
	<i>S. triandra</i> L. (Euro-Sib.)	12	01.07.2021	P2538
Santalaceae	<i>Arceuthobium oxycedri</i> (DC.) M.Bieb.*	3	15.07.2020	P2163
	<i>Chrysothesium aureum</i> (Jaub. & Spach) Hendrych End. (Ir.-Tur.), NT	12	01.07.2021	P2526
	<i>Thesium arvense</i> Horv. (Euro-Sib.)	18	17.06.2021	P2424
	<i>T. billardierei</i> Boiss. (Ir.-Tur.)	4	04.07.2021	P2610
	<i>T. impressum</i> Steud. ex A. DC. (Ir.-Tur.)	12	01.07.2021	P2533
	<i>Viscum album</i> L. subsp. <i>album</i> *	4	17.06.2020	P2115
Sapindaceae	<i>Acer hyrcanum</i> Fisch. & C.A.Mey. subsp. <i>hyrcanum</i> (Euro-Sib.)	15	17.06.2021	P2419
	<i>A. monspessulanum</i> L. subsp. <i>ibericum</i> (M. Bieb. ex Willd.) Yalt.*	18	17.06.2019	P1907
	<i>A. platanoides</i> L. (Euro-Sib.)	13	15.06.2021	P2031
	<i>A. tataricum</i> L. subsp. <i>tataricum</i>	17	12.06.2021	P2284
Saxifragaceae	<i>Saxifraga sibirica</i> L.	1	10.08.2019	P1907
Scrophulariaceae	<i>Scrophularia catariifolia</i> Boiss. & Heldr. (Ir.-Tur.)	3	14.08.2019	P2029
	<i>S. libanotica</i> Boiss. var. <i>cappadocica</i> R.R.Mill End., (Ir.-Tur.), LC	15	17.06.2021	P2420
	<i>S. rimarum</i> Bornm.	4	25.06.2019	P1852
	<i>S. scopolii</i> Hoppe ex Pers. var. <i>scopolii</i>	16	17.06.2021	P2432
	<i>Verbascum oreophilum</i> C.Koch var. <i>joannis</i> (Bordz.) Hub.-Mor. (Ir.-Tur.)	12	01.08.2020	P2241
	<i>V. songaricum</i> Schrenk ex Fisch. et Mey. subsp. <i>subdecurrens</i> Hub.-Mor. End., (Ir.-Tur.), LC	12	10.07.2019	P1862
	<i>V. speciosum</i> Schrad. subsp. <i>speciosum</i>	12	01.08.2020	P2242
Simaroubaceae	<i>Ailanthus altissima</i> (Mill.) Swingle	15	17.06.2021	P2422
Smilacaceae	<i>Smilax excelsa</i> L. (Medit.)	18	17.06.2021	P2353
Solanaceae	<i>Datura stramonium</i> L.	11	02.06.2020	P2066
	<i>Hyoscyamus niger</i> L.	7	05.06.2020	P2094
	<i>H. reticulatus</i> L. (Ir.-Tur.)*	14	14.06.2021	P2334

Tamaricaceae	Tamarix tetrandra Pall. ex M.Bieb.	16	17.06.2021	P2444
Thymelaeaceae	Daphne oleoides Schreb. subsp. oleoides (Ir.-Tur.)	15	17.06.2021	P2429
	Thymelaea passerina (L.) Coss. & Germ.	15	17.06.2021	P2421
Typhaceae	Typha minima Funck (Euro-Sib.)	16	17.06.2021	P2450
Ulmaceae	Ulmus canescens Melville (E.Medit.)*	15	17.06.2021	P2423
	U. glabra Huds. (Euro-Sib.)*	13	15.06.2021	P2335
Urticaceae	Parietaria judaica L.*	16	17.06.2021	P2428
	Urtica dioica L. subsp. dioica (Euro-Sib.)*	15	17.06.2021	P2425
Verbenaceae	Verbena officinalis L. var. officinalis*	16	17.06.2021	P2431
Violaceae	Viola occulta Lehm.*	6	01.06.2019	P1821
	V. sieheana W.Becker*	16	17.06.2021	P2471
Vitaceae	Vitis vinifera L. var. vinifera*	17	12.06.2021	P2309
Xanthor- rhoeaceae	Asphodeline tenuior (Fisch. ex M.Bieb.) Ledeb. subsp. tenuiflora (K.Koch) Tuzlacı (Ir.-Tur.)	12	01.07.2021	P2531
	Eremurus spectabilis M.Bieb. (Ir.-Tur.)	12	01.07.2021	P2529
Zygophyllaceae	Tribulus terrestris L.	7	05.06.2020	P2086
	Zygophyllum fabago L. (Ir.-Tur.)	8	29.06.2021	P2505

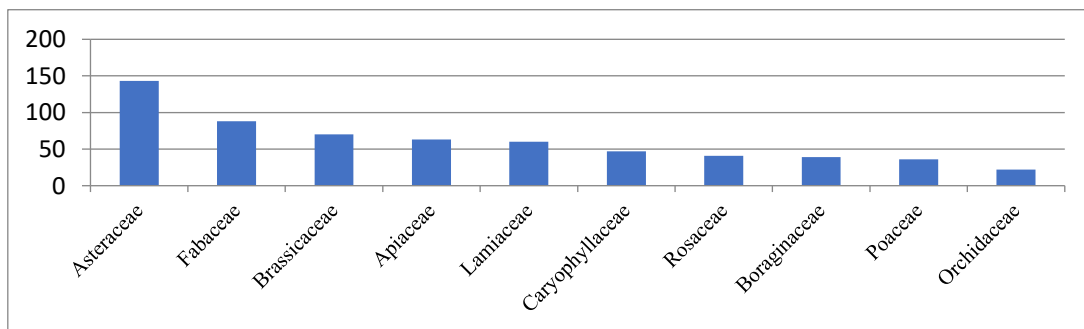
#### 4. Sonuç ve Tartışma

Yapılan arazi çalışmalarında toplanan bitki numunelerinin teşhis edilmesi sonucunda; 89 familya ve 433 cinse ait 957 takson tespit edilmiştir. Bu taksonlardan 115'i endemiktir ve endemizm oranı %12'dir. Araştırma bölgesinde daha önce yapılmış çalışmalar ile ilgili literatürler [1, 4, 5, 16-21] incelendiğinde yapılan bu çalışma sonucunda 304 taksonun Pülümür için yeni kayıt olduğu belirlenmiştir. Bitkilerin fitocoğrafik dağılımları sırasıyla; 337'si (%35.2) İran-Turan; 85'i (%8.8) Avrupa-Sibirya; 46'sı (%4.8) Akdeniz; 489'u (%51.2) ise Geniş yayılışlı ve Bilinmeyenler olduğu görülmektedir (Şekil 1).



Şekil 1. Taksonların fitocoğrafik dağılımları

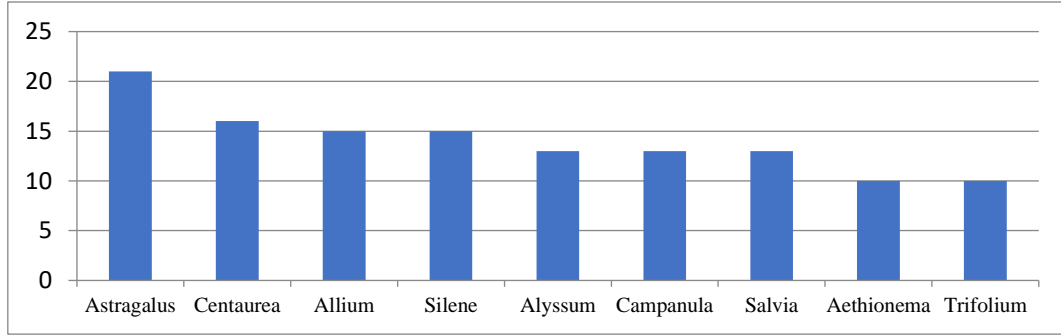
Floristik açıdan en fazla takson içeren familyalar Asteraceae (143), Fabaceae (88), Brassicaceae (70), Apiaceae (63), Lamiaceae (60), Caryophyllaceae (47), Rosaceae (41), Boraginaceae (39), Poaceae (36) ve Orchidaceae (18) şeklinde sıralanmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. En çok takson içeren familyalar



En fazla takson içeren cinsler ise Astragalus (21), Centaurea (16), Allium (15), Silene (15), Alyssum (13), Campanula (13), Salvia (13), Aethionema (10) ve Trifolium (10) şeklinde sıralanmaktadır (Şekil 3).



Şekil 3. En çok takson içeren cinsler

Sonuç olarak bu çalışmanın; çeşitli sebeplerden dolayı yeterli araştırma yapılamamış olan Pülümür ilçesi florasına katkı sağladığı ve ilçenin özellikle dağlık kesimlerinin bitki çeşitliliği ve endemik bitki varlığı açısından oldukça zengin bir potansiyele sahip olduğu düşünülmektedir.

#### Teşekkür

Arazi çalışmaları sırasında yardımcı olan Zeynel Duman, Kemal Güneşli, Müslüm Yıldız ve Zülfü Çavuş'a teşekkür ederiz.

#### Çıkar Çatışması

Yazar(lar) bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

#### Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazar(lar) bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.



#### Kaynaklar

- [1] Davis, P.H. (Ed.). (1965-1985). Flora of Turkey and the East Aegean Islands (Vol. 1-9), Edinburgh Univ. Press, Edinburgh.
- [2] Yazıcı, H., Akpınar, E. ve Şahin, İ.F. (2005). Doğu Anadolu Bölgesinde Hızla Nüfus Kaybeden Tipik bir İlçe Merkezi: Pülümür. *Doğu Coğrafya Dergisi*, 10(13), 7-30.
- [3] Tarım ve Orman Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğü Resmi İstatistikler (MGM), (2023). <https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirm>.
- [4] Davis, P.H. (Ed.). (1988). Flora of Turkey and the East Aegean Islands, Edinburgh Univ. Press., (supple. 1), Vol. 10, Edinburgh Univ. Press, Edinburgh.
- [5] Güner, A., Özhatay, N., Ekim, T., Baser, K.H.C. (2000). Flora of Turkey and the East Aegean Islands, (supple. 2), Vol. 11, Edinburgh Univ. Press., Edinburgh.
- [6] Yıldırım, Ş. (2010). Some new taxa, records and taxon taxonomic treatments from Turkey. *Ot Sistemik Botanik Dergisi*, 17(2), 1-114.
- [7] Akkemik, Ü. (Ed.). (2014). Türkiye'nin Doğal-Egzotik Ağac ve Çalıları I. Orman Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara.

- [8] Duran, A., ve Aytaç, Z. (2016). *Astragalus nezaketiae* (Fabaceae), a new species from Turkey. *Annales Botanici Fennici*, 49(5), 381-385.
- [9] Fırat, M. (2016). Four new species of *Gundelia* L. (Asteraceae) from Anatolia: *G. komagenensis*, *G. colemerikensis*, *G. cilicica* and *G. anatolica*. Vameda Ofset Press, Van, 32 pp.
- [10] Fırat, M. (2017). *Allium hoshabicum* a new species of A. sect. *Codonoprasum* (Amaryllidaceae) from Van (Turkey). *Phytotaxa*, 312(1), 129-134.
- [11] Kandemir, A., Aytaç, A. ve Fişne, A.Y. (2017). *Aethionema erzincanum* (Brassicaceae), a new species from Turkey. *Annales Botanici Fennici*, 54, 1-5.
- [12] Fırat, M., Özüdoğru, B. ve Yıldırım, H. (2022). A new bellflower, *Campanula dersimensis* (Campanulaceae), from E Anatolia, Turkey, *Willdenowia*, 52(2):167-177.
- [13] Lyskov, D., Duran, A., Paksoy, M.Y. ve Samigullin, T. (2022). *Prangos munzurensis* (Apiaceae), a new species from East Anatolia, Turkey, *Phytotaxa*, 560(1), 57-70.
- [14] The Plant List (TPL), (2023). <https://www.theplantlist.org>.
- [15] International plant names index (IPNI), (2023). <https://www.ipni.org>.
- [16] Yıldırım, Ş. (1995). Flora of Munzur Dağları (Erzincan-Tunceli). *Ot Sistemik Botanik Dergisi*, 2(1), 1-78.
- [17] Yüce Babacan, E. ve E., Eker, İ. (2017). Munzur Vadisi (Tunceli) ve yakın çevresinin geofit florası. *Bağ Bahçe Bilim Dergisi*, 4(1), 31-49.
- [18] Yüce Babacan, E., Vitek, E. ve Çakılcıoğlu, U. (2017). Contributions to the flora of Tunceli (Turkey). *International Journal of Nature and Life Sciences (IJNLS)*, 1(2), 39-6.
- [19] Armağan, M. (2018). Petaloid Monocotyledonous Flora of Tunceli Province (Turkey). *Hacettepe J. Biol. & Chem.*, 46 (2), 199-219.
- [20] Armağan, M. (2020). The explorations on the flora of Tunceli (Turkey). *Anatolian Journal of Botany*, 4(1), 11-56.
- [21] Paksoy, M.Y. (2022). Tunceli Florası İçin Yeni Kayıtlar, *Int. J. Pure Appl. Sci.*, 8(1), 143-148.

Research Article

## The Effect of The Throat Length and The Hole Diameter in Throat Portion of The Venturi Nozzle on Aeration Efficiency

Şermin KOÇYIĞIT<sup>1,\*</sup> , Muhammet Emin EMİROĞLU<sup>2</sup> 

Received:29.02.2024

Accepted:17.05.2024

<sup>1</sup> Dicle University, Vocational School of Technical Sciences, Department of Construction, Diyarbakır, Türkiye; serminkocyigit01@gmail.com

<sup>2</sup> Fırat University, Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering, Elazığ, Türkiye; memiroglu@firat.edu.tr

\*Corresponding author

**Abstract:** Aeration is a procedure carried out to enhance water quality. Various hydraulic structures and devices for water aeration have been utilized in the literature. The venturi nozzle plays a significant role in water jet aeration. The aeration efficiency achieved with the venturi nozzle is seven times higher than that of the classic circular nozzle. In this experimental study, various holes of different sizes were created in the throat portion of the venturi nozzle; thus, air was drawn into the flow by creating negative pressure. The study examined the impact of the venturi nozzle on aeration efficiency by varying the length of the throat portion. The findings revealed that making a hole in the throat portion significantly improved aeration efficiency increasing the size of the throat portion had a detrimental effect.

**Keywords:** Drinking and domestic water; aeration; oxygen transfer; water jet; venturi nozzle

## Venturi Ağızlığın Boğaz Bölgesindeki Delik Çapının ve Boğaz Uzunluğunun Havalandırma Verimine Etkisi

**Özet:** Havalandırma, suların kalitesini artırmak için yapılan bir işlemdir. Suların havalandırılmasında farklı hidrolik yapılar ve aygıtlar literatürde kullanılmaktadır. Su jetleri ile havalandırmada venturi ağızlığın önemli bir yeri vardır. Venturi ağızlık ile elde edilen havalandırma verimi, klasik dairesel ağızlığa göre yedi kat daha fazladır. Bu deneysel çalışmada venturi ağızlığın boğaz bölgesinde farklı çaplarda delikler açılmış ve negatif basınç oluşturularak akım içerisine hava girişi sağlanmıştır. Ayrıca venturi ağızlığının boğaz bölgesi uzunluğu değiştirilerek havalandırma verimine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen bulgulara göre boğaz bölgesinde delik açılmasının havalandırma veriminin artırılmasına önemli bir katkı sağladığı ve boğaz bölgesinin uzunluğunun artırılmasının ise olumsuz yönde etki ettiği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** İçme ve kullanma suyu; havalandırma; oksijen transferi; su jeti; venturi ağızlık

## 1. Introduction

Water is the most essential substance for life of all creatures. Freshwater resources are limited in the world. Studies on the preservation and enhancement of the quality of limited waters have always attracted researchers' attention. The concentration of dissolved oxygen in water decreases with the pollution of water. It is crucial to replace the decreasing oxygen concentration in water. In some types of water, removing gases such as carbon dioxide, methane, and hydrogen sulfide may be necessary. In this case, the process of water aeration comes forward. Water aeration is necessary to increase the decreasing dissolved oxygen value in the waters and remove the volatile gases in the waters [1, 2].

Many different hydraulic structures have been used in water aeration. Waters in the streams can be aerated, and dissolved oxygen concentration can be increased by passing through the stepped spillways, cascades, weirs, and levees. For example, if the dissolved oxygen concentration value in a stream has decreased to 3-4 mg/L, this value can be increased to 8-9 mg/L using the cascade structure. The water collected from dam reservoirs is subject to treatment in the treatment facility before being supplied to the network as drinking and domestic water. Water can be aerated by flowing water through cascades built around the four sides of a pool. This method is frequently used in practice. Besides the above-mentioned hydraulic structures, using water jets in the aeration process is also very common. Differently from the hydraulic structures such as stepped spillways, cascades, and weirs, the water jets require energy. Water jets are a device frequently used for different purposes in civil engineering, environmental engineering, and chemical engineering.

Bin [3] conducted a very comprehensive review of water jets. The studies published until the publication date of the review article were collected in that article. In that article, it was reported that water jets are used for different purposes in different engineering fields. Bağatur [1] examined different types of nozzles in water jets in his doctoral thesis. He changed the outlet sections of the nozzles and investigated the effect of this change on the aeration efficiency. Bağatur [1] found that the change of nozzle outlet section has a significant impactsignificantly affected aeration efficiency. Emiroglu and Baylar [4] created holes near the outlet point of a circular nozzle and investigated the effect of these holes on aeration efficiency. They found that the air holes changed the shape of the water jet, and the expansion of the water jet was increased at the point of impact with the water and thus the aeration efficiency can be increased. Bağatur and Onen [5] used Gene Expression Programming (GEP) and Artificial Neural Network (ANN) models to determine the aeration efficiency of water jets. They stated that these models were a very successful technique for determining the aeration efficiency. Bağatur and Onen [6] used water jets to improve oxygen transfer efficiency. The authors used the GEP model to determine the oxygen transfer efficiency. Onen [7] used artificial intelligence techniques to determine the penetration depth of water jets and stated that artificial intelligence techniques successfully determined penetration depths. Puri et al. [8] prepared a review article on increasing oxygen yield in water. The authors reviewed and summarized the relevant studies up to the article's publication date. They stated that different hydraulic structures would be used to increase the oxygen transfer efficiency of water. Can et al., [9] numerically analyzed the aeration performance of turbulent water jets and compared it with experimental data. The authors used

ANSY-CFX commercial software for numerical analysis. They stated that the numerical and experimental results were very compatible.

Many studies have been carried out in the literature to increase aeration and oxygen transfer efficiency using water jets. A Venturi device has also been used as a nozzle. The present study focused on the effect of the diameter of the hole created in the throat portion of the venturi nozzle on aeration. Within the scope of the current study it is aimed to experimentally investigate the effect of changing the length of the throat portion of the venturi nozzle and the diameter of the hole created in the throat portion on air entrainment rate and oxygen transfer efficiency.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Basic Theory

Equation (2.1) calculates the oxygen transfer efficiency in the literature [1, 2, 4].

$$\frac{dC}{dt} = K_L \frac{A}{V_w} (C_s - C) \quad (2.1)$$

where,  $C_s$  expresses the saturation concentration of oxygen in the water. Instead of the  $A/V_w$  expression in Eq. (2.1), “ $a$ ” showing the specific intersection surface is used in the literature.

In Eq. (2.1), if integral for  $C=C_o$  and  $C=C$ ,  $t=0$  and  $t=t$  is taken, it becomes as

$$\int_{C_o}^C \frac{dC}{C_s - C} = (K_L a) \int_0^t dt \quad (2.2)$$

From the solution of Eq. (2.2);

$$\ln \left( \frac{C_s - C_t}{C_s - C_o} \right) = -(K_L a)t \quad (2.3)$$

Equation (2.3) is obtained. Where,  $C_o$  and  $C_t$  are water oxygen concentrations at baseline and at time  $t$ ,  $K_L a$  is the mass transfer coefficient. According to Eq. (3), the values of  $K_L a$  are obtained by using against time  $t$  on a semi-logarithmic paper.  $K_L a$  was normalized at 20 °C by using Eq. (2.4) to make a comparison in different systems.

$$(K_L a)_{20} = (K_L a)_T (1.024)^{(20-T)} \quad (2.4)$$

Oxygen transfer efficiency (OE) was calculated by Eq. (2.5).

$$OE = \frac{(K_L a)_{20} C_s^* V_w}{0.5 \rho Q_w V_j^2} \quad (2.5)$$

In Eq. (2.5), OE indicates the oxygen transfer efficiency (kgO<sub>2</sub>/kW-hr),  $C_s^*$  indicates the saturation concentration of dissolved oxygen (mg/ℓ),  $V_w$  indicates the volume of the water (m<sup>3</sup>),  $\rho$  indicates

the mass density of water ( $\text{kg/m}^3$ ),  $Q_w$  indicates the discharge of water ( $\text{m}^3/\text{s}$ ), and  $V_j$  indicates the velocity of the water jet (m/s).

### 3. Experimental setup and Method

The experimental study was conducted in the Hydraulic Laboratory of Firat University, Faculty of Engineering, Department of Civil Engineering. Within the scope of the study, a tank with a volume of  $1.80 \text{ m}^3$  was manufactured (Fig. 1). The front side of the tank was made of glass material. Thus, the movement and scattering of air bubbles in the tank could be monitored. The tank was filled with tap water. The water in the tank was circulated with the help of a water pump. After the pump drew water from the tank, it was fed into a supply pipe. A venturi nozzle was placed at the end of the supply line. Thus, the water coming out of the nozzle impacted the water in the tank from a certain distance ( $L_j=0.30 \text{ m}$ ). The impact angle of the water jet was taken as  $\theta=45^\circ$ . Air holes were created in the throat portion and the venturi nozzle's center. The diameters of the air holes were taken as 1.4, 1.7, 2.0, 2.8, 3.4, 4.0, 4.2, 5.1 and 6.0 in mm. The angle  $\alpha_1$  was chosen as  $21^\circ$  in the converging cone region of the venturi nozzle, and the angle  $\alpha_2$  was chosen as  $7^\circ$  in the diverging cone region (Fig. 2). These angles are both accepted in practice and in the literature [4]. The outlet diameters of the circular nozzles were taken in the same way as the venturi nozzles. Thus, comparisons were significant. The outlet diameters were  $D=18.67, 22.67, 26.67, 28.00, 34.00,$  and  $40.00 \text{ mm}$ .  $L/D=1$  and  $L/D=2$  ratios were used in all experiments for venturi and circular nozzles (Fig. 3). The throat diameters of venturi nozzles were taken as  $d=14, d=17,$  and  $d=20 \text{ mm}$ . The ratio of throat portion diameter to nozzle diameter was taken as  $d/D=0.50$  and  $d/D=0.75$ . The ratio of the diameter of the air holes to the diameter of the throat portion was selected as  $hd/d=0.1, hd/d=0.2$  and  $hd/d=0.3$ . The  $\ell/d=0.50$  and  $\ell/d=1.00$  ratios were used to manufacture venturi nozzles.

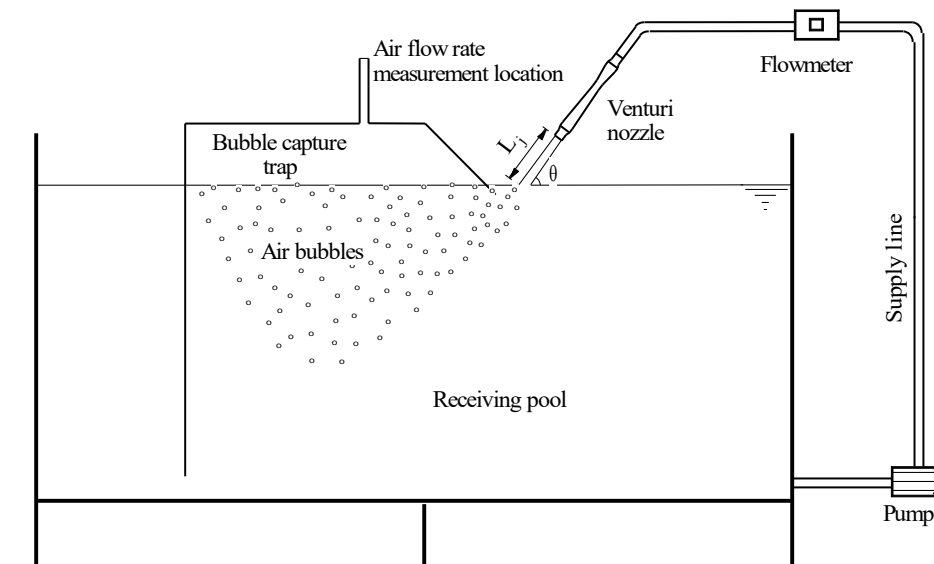


Fig. 1. Experimental set-up

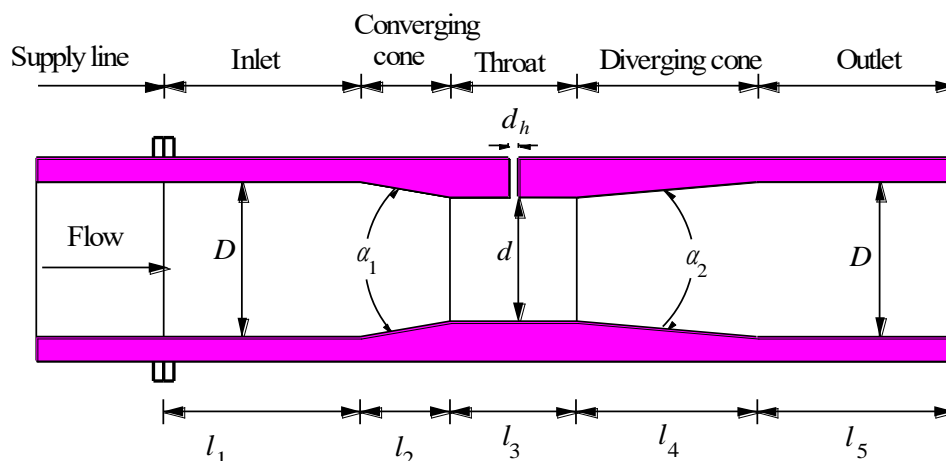


Fig. 2. Venturi nozzle and its geometric details

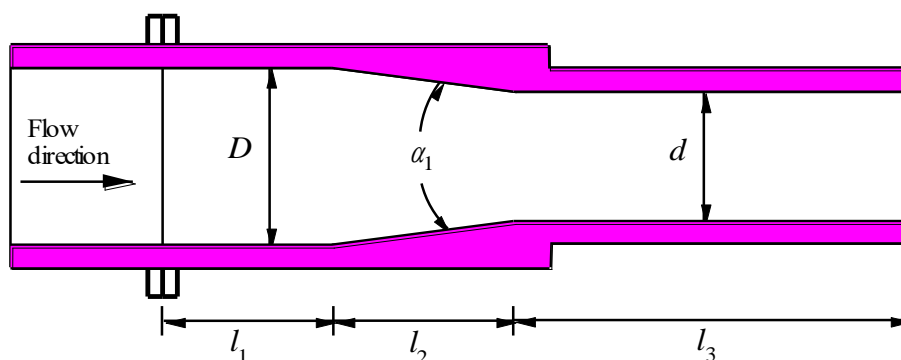


Fig. 3. Circular nozzle and its geometric details

After the tank was filled with tap water, the dissolved oxygen (DO) concentration in the water was decreased before each experiment was conducted for oxygen transfer. Sodium sulfite ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) and cobalt chloride ( $\text{CoCl}_2$ ) were used for this purpose. The experiments used these chemicals to reduce the DO concentration to 0 mg/L. After these chemicals are added to the water, it is necessary to mix them thoroughly. After the mixing process was completed, measurement was taken with the HANNA Model HI9142 dissolved oxygen meter. Then, the pump was started and the water coming out of the venturi nozzle was impacted into the impact pool. At this phase, the DO value of the water in the tank was measured continuously. When the DO value reached saturation, the time was determined. The air entrainment rate ( $Q_A$ ) was measured using a Testo 435 anemometer. In the current study, each nozzle was tested for jet velocities ( $V_j$ ) ranging from 2.50 m/s to 15.00 m/s. Reynolds number was calculated from the equation  $(\text{Re} = (V_j \times D) / \nu)$ . Where  $V_j$ = jet impact velocity (m/s),  $D$ = diameter of nozzle (m), and  $\nu$ = kinematic viscosity of water ( $\text{m}^2/\text{s}$ ). To determine the  $K_{LA}$  values,  $t$  expression in x-axis and  $-\ln((C_s - C_t)/(C_s - C_o))$  expression in y-axis were considered. The scatter diagram for these two parameters was plotted and the line was fitted. The  $(K_{LA})$  values were found (Fig. 4) from the fitted line. Then, the values of OE were obtained using Eq. (2.5).

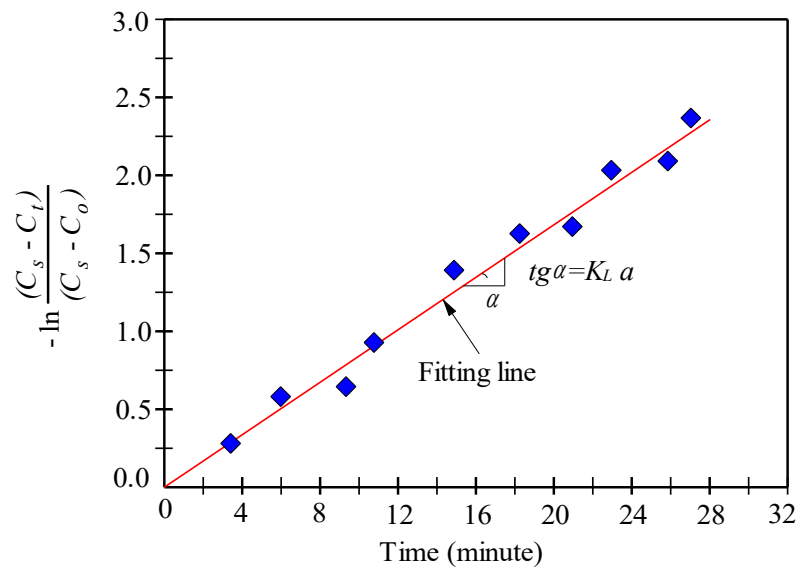


Fig. 4. Determination of  $K_L a$  values

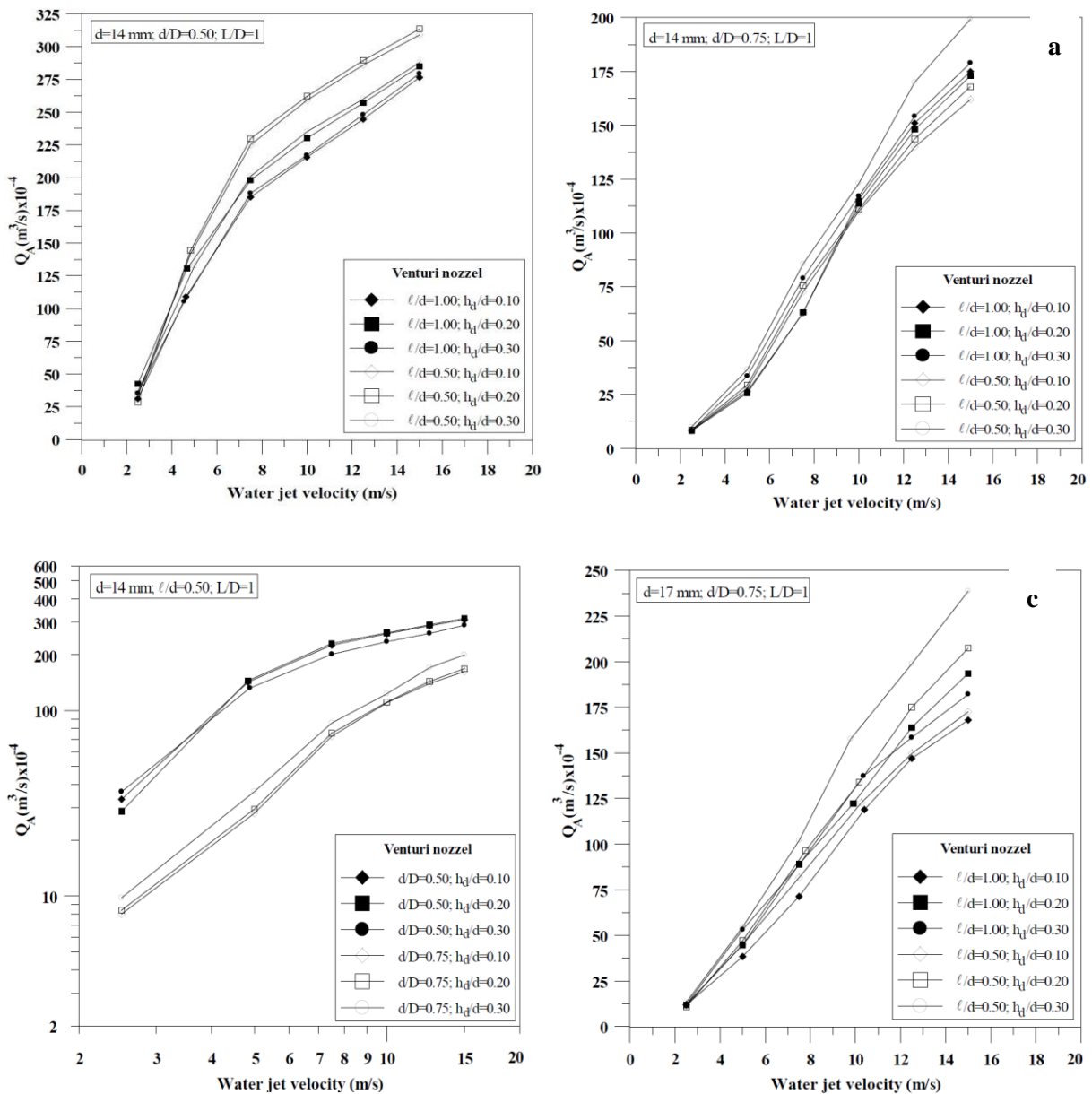
## 4. Results and Discussion

### 4.1. The Effect of Variation of Throat Portion Length and Hole Diameter on Air Entrainment Velocity

Figures 5(a-e) show the effect of both the change in the length of the throat portion of the venturi nozzle and the change in the diameter of the hole created in the throat portion on the air entrainment velocity. In Figs. 5(a-c), the throat diameter of the venturi nozzle is 14 mm. In Fig. 5(a), the ratio of the throat portion to the nozzle outlet diameter is 0.50, and the ratio of the nozzle outlet length to the outlet diameter is 1. As can be seen from Fig. 5(a), the increase in the length of the throat portion caused a decrease in the air entrainment rate values. The most important reason for this is the negative effect of the air drawn into the flow due to the negative pressure in the throat portion on the change in the shape of the jet with the increase in the length of the throat portion. In other words, when the length of the throat portion was shorter, the expansion of the water jet coming out of the nozzle was greater. With the increase in the jet expansion, the water jet impacting the pool carried much more air bubbles to the impact pool. Thus, the air entrainment rate values were higher when the throat portion was shorter. Figures 5(a-e) show the effect of the diameter of the air hole created in the throat portion of the Venturi nozzle on the air entrainment rate. In the throat portion of the Venturi nozzle, the velocity head ( $V^2/2g$ ) increased excessively while the pressure head ( $P/\gamma$ ) decreased. Thus, negative pressure was generated in the throat portion from the energy equation. When a hole was created in the throat portion, air was absorbed into the stream due to the negative pressure. The air absorbed into the flow changed the shape of the water jet, caused air to mix into the flow, and led the water jet to take the shape of a crescent at the outlet. Thus, the expansion of the jet increased at the point of impact with the pool. As the jet expansion and impact velocity increased, the values of the air entrainment rate also increased. Although there was no significant change with the change of the hole diameter, larger  $Q_A$  values were generally obtained for  $h_d/d=0.20$ .



In Fig. 5(d), the diameter of the throat portion of the venturi nozzle was 17 mm. The ratio of the diameter of the throat portion to the nozzle outlet diameter was 0.75. As shown in Fig. 5(d), the highest value was obtained for  $\ell/d=0.5$ . For  $h_d/d=0.20$ , higher  $Q_A$  values were obtained compared to other hole diameters. This was because  $d/D=0.75$  caused more air intake into the flow for  $h_d/d=0.20$ . In Figs. 5(e, f), the throat portion diameter of the venturi nozzle was 20 mm, and similar results were obtained with other diameters. It should also be stated that  $Q_A$  values increased with increasing water jet velocity, and the rate of increase was significant. This was due to the increase in the momentum of the jet ( $\rho QV_j$ ) at the point of impact on the receiving pool.



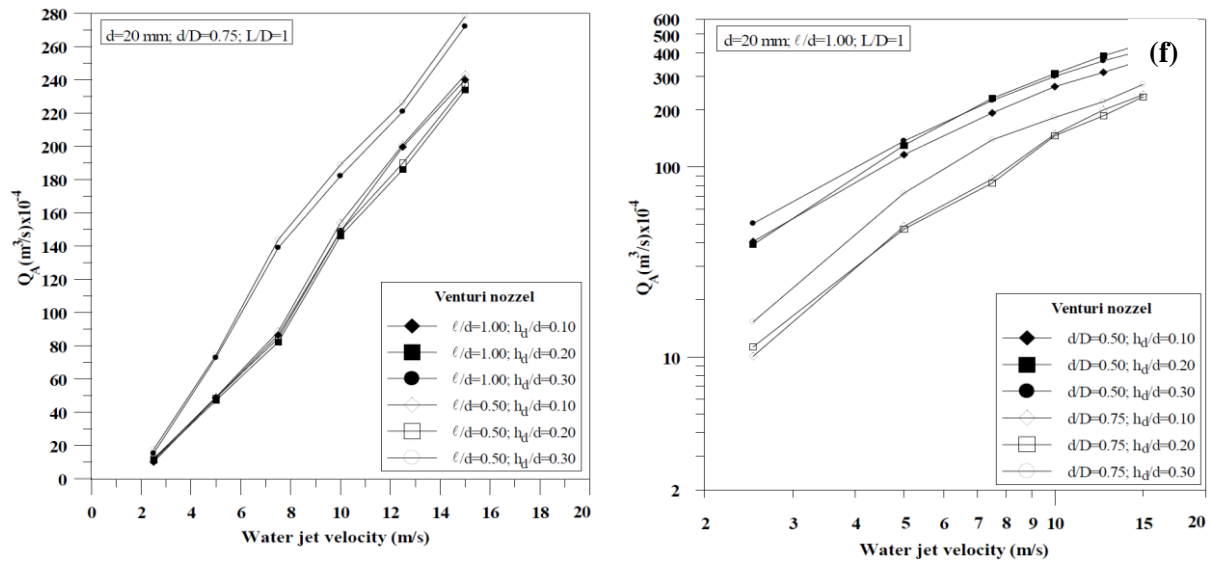


Fig. 5. Effect of changing the length of throat portion and hole diameter on air entrainment rate in a venturi nozzle

#### 4.2. Effect of Changes in Length of Throat Portion and Hole Diameter on Oxygen Transfer Efficiency

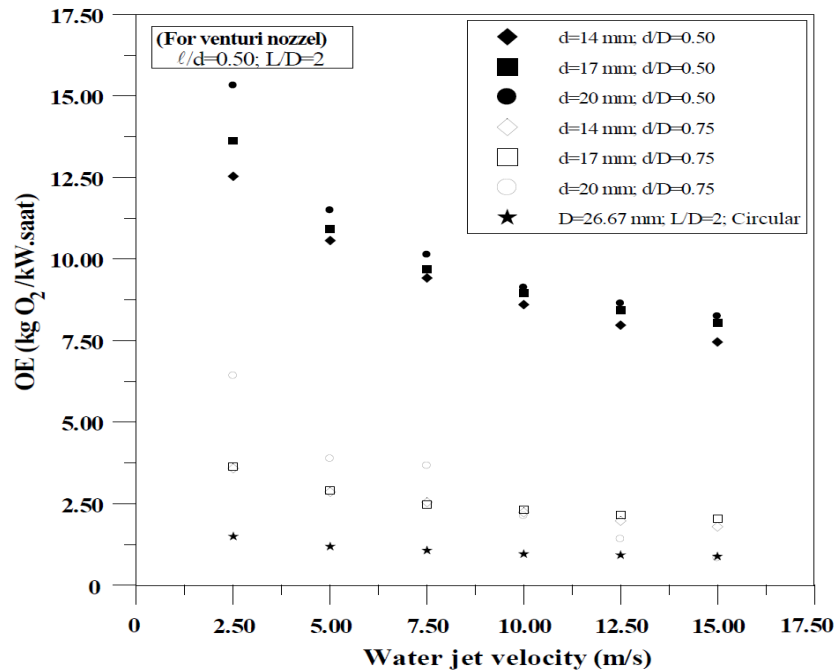
Figure 6(a) shows the change between water jet velocity and OE. The values of OE decreased with increasing water jet velocity. The most important reason for this was the increase in pump power. This is because  $N_j = 0.5 \rho Q_w V_j^2$  in the denominator of the OE equation given in Eq. (2.5) was equal to power. Oxygen transfer efficiency also increased with the increase in diameter. This was due to the increase in jet momentum ( $\rho Q V_j$ ). The OE values decreased with the increase in the ratio of the diameter of the throat portion to the outlet diameter. With the increase in the diameter of the throat portion, the outlet velocity of the water jet decreased. Thus, OE values decreased. The increase in the velocity of the water jet caused an increase in the momentum, and thus, the OE values increased. Figure 6(a) shows that the oxygen transfer efficiency of the venturi nozzle was considerably higher than that of the circular nozzle.

Figure 6(b) shows the change between water jet velocity and OE for circular nozzle. As shown from Fig. 6(b), OE values increased with increasing diameter. The most important reason for this was the increase in the momentum of the water jet.

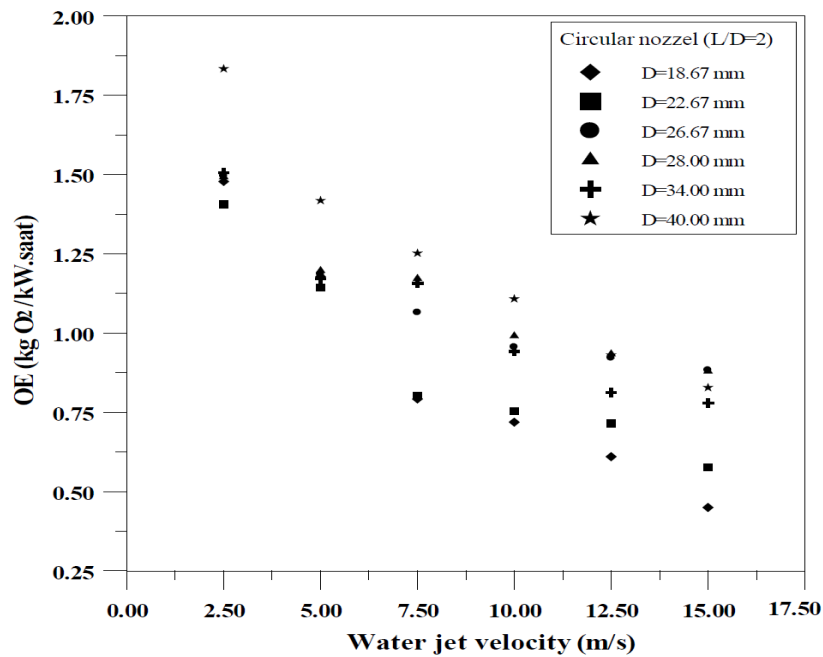
Figure 6(c) shows the effect of the change in the length of the throat portion on the oxygen transfer efficiency. As can be seen from Fig. 6(c), the most significant OE values were obtained when both the diameter of the throat portion was narrow and the length of the throat portion was small. It is also seen from the figure that the values of non-dimensional throat portion diameter  $d/D=0.50$  were considerably higher than  $d/D=0.75$ . In addition, the best OE values were obtained for  $l/d=0.50$ . In their study, Van de Sande and Smith [10] indicated the oxygen transfer efficiencies of 3.9, 5.8, 8, 10, and 12 mm circular nozzles. The maximum velocity was taken as 15 m/s.  $K_L a$  values increased with

increasing velocity. The slope of the obtained graph was in agreement with the slopes of the values obtained in the present study.

In the study by Van de Sande and Smith [10], a graph was plotted between velocity and OE, and OE values decreased with increasing velocity. The same trend was obtained in the current study.



(a)



(b)

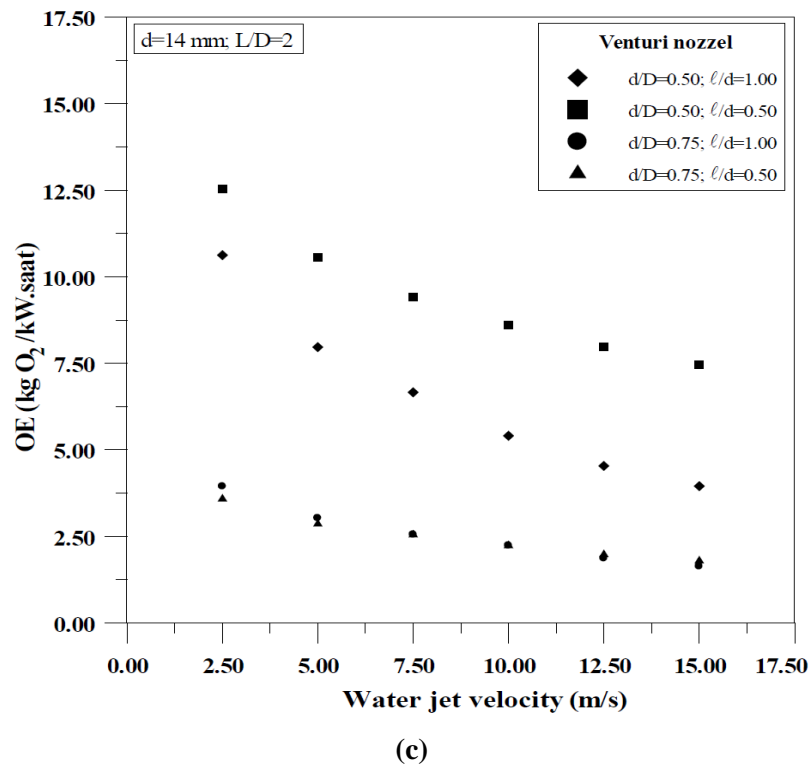


Fig. 6. Effect of the change in length of throat portion and hole diameter on oxygen transfer efficiency in venturi nozzle

#### 4. Conclusion

The current study investigated the air entrainment rate and oxygen transfer efficiency of circular and venturi nozzles with different diameters. Particular focus was attached to the effect of the length of the throat portion of the venturi nozzle and the effect of the hole made in the throat portion. Varying diameters of the air holes in the throat portion significantly affected the air entrainment rate and oxygen transfer efficiency. No increase in air entrainment rate was observed with increasing  $h_d/d$ . In general, higher data were obtained for  $h_d/d=0.2$  and  $h_d/d=0.3$ . The ratio of throat portion length to throat portion diameter,  $l/d$  was effective on air entrainment rate and oxygen transfer efficiency.  $l/d=0.50$  generally gave better results than  $l/d=1.00$ .

#### Acknowledgments

This study was funded by Firat University Scientific Research Projects (FÜBAP) Unit with project number 898. We would like to thank FÜBAP.

#### Conflict of Interest

The Author reports no conflict of interest relevant to this article

#### Research and Publication Ethics Statement

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

## References

- [1] Bağatur, T. (2000). Su jeti ile havalandırma sisteminde ağızlık tipinin havalandırma performansına etkisi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 89 s.
- [2] Koçyiğit, Ş. (2004). Venturi Aygıtı İle Oluşturulan Su Jetinin Havalandırma Performansının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2004, Elazığ.
- [3] Bin, A.K. (1993). Gas entrainment by plunging liquid jets, Chem. Eng. Sci., 48, 21, 3585-3630.
- [4] Emiroglu, M.E., and Baylar, A. (2003). Role of nozzles with air holes in air entrainment by a water jet, Water Quality Research Journal of Canada, 38(4), 785-795.
- [5] Bagatur, T., and Onen, F. (2014a). A predictive model on air entrainment by plunging water jets using GEP and ANN. KSCE Journal of Civil Engineering, 18, 304-314.
- [6] Bagatur, T., and Onen, F. (2014b). Prediction of flow and oxygen transfer by a plunging water jets with genetic expression programming (GEP) models. Arabian Journal for Science and Engineering, 39, 4421-4432.
- [7] Onen, F. (2014). Prediction of penetration depth in a plunging water jet using soft computing approaches. Neural Computing and Applications, 25, 217-227.
- [8] Puri, D., Sihag, P., and Thakur, M. S. (2023). A review: Aeration efficiency of hydraulic structures in diffusing DO in water. MethodsX, 102092.
- [9] Can, O. F., Bagatur, T., and Celik, N. (2024). Numerical analysis of a turbulent plunging water jet. International Journal of Fluid Mechanics Research, 51(1).
- [10] Van de Sande, E. and Smith, J.M., (1973). Surface entrainment of air by high velocity water jet, Chemical Engineering Science, 28(5), 1161-1168.

Research Article

## Comparative Investigation of the Color Removal Efficiency of Different Mosses Species from Dye Solutions

Salih PAŞA<sup>1\*</sup> , İbrahim DEMİR<sup>2</sup> , Yasin AYTEPE<sup>3</sup> 

Received: 2.03.2024

Accepted: 11.06.2024

<sup>1</sup>Afyon Kocatepe University, Faculty of Education, Department of Science, Afyonkarahisar, Türkiye; salihpasa@dicle.edu.tr

<sup>2</sup>Afyon Kocatepe University, Faculty of Arts and Science, Department of Chemistry, Afyonkarahisar, Türkiye; ibrahimdemir@aku.edu.tr

<sup>3</sup>Niğde Ömer Halisdemir University, Science Institute, Niğde, Türkiye; yasinaytepe@hotmail.com

\*Corresponding author

**Abstract:** In this study, Acid Red 88 (Sodium 4-(2-hydroxy-1-naphthalenylazo)-naphthalenesulfonate) dye solution, which is used extensively in textile industry, was used. Dye removal efficiency determination studies were firstly performed by using three moss species, *Chiloscyphus polyanthus*, *Cinclidotus pachylomoides* and *Palustriella Falcata* (Hedw). In the case of comparison of color removal efficiency of *Chiloscyphus polyanthus*, *Cinclidotus Pachylomoides* and *Palustriella Falcata* (Hedw), it was seen that the species with the highest color removal efficiency with increasing dye concentration was determined for *Palustriella Falcata* (Hedw). Furthermore, the effect on color removal efficiency was determined at specific concentration, pH and under UVA (Ultraviolet-A) lamp light by using a photo reactor with these mosses species. It has also been detected that these three mosses can be used in photocatalytic studies. Thus, these three mosses species can be employed as color removing material both separately and with UVA light.

**Keywords:** Mosses; color removal; dye solution; wastewater; photo-reactor

## Farklı Yosun Türlerinin Boya Çözeltilerinden Renk Giderme Etkinliğinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi

**Özet:** Bu çalışmada, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Asit Kırmızı-88 (Sodyum 4-(2-hidroksi-1-naftalenylazo)-naftalensülfonat) çözeltisi, çeşitli mantarlarla boya giderimi amacıyla kullanılmıştır. Boya giderim etkinliği belirleme çalışmaları ilk olarak *Chiloscyphus Polyanthus*, *Cinclidotus Pachylomoides* ve *Palustriella Falcata* (Hedw) adlı üç karayosunu türü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. *Chiloscyphus Polyanthus*, *Cinclidotus Pachylomoides* ve *Palustriella Falcata* (Hedw)'nın renk giderme etkinlikleri karşılaştırıldığında, artan boya konsantrasyonuyla en yüksek renk giderme etkinliğine sahip türün *Palustriella Falcata* (Hedw) için belirlendiği görülmüştür. Ayrıca bu yosun türleri ile foto-reaktör kullanılarak belirli konsantrasyon, pH ve UVA (Ultraviyole-A) lamba ışığı altında renk giderme etkinliği üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Ayrıca bu üç karayosununun foto-katalitik çalışmalarda kullanılabileceği tespit edilmiştir. Sonuç olarak, bu üç yosun türünün hem ayrı ayrı hem de UVA ışığıyla renk giderici madde olarak kullanılabileceği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Yosun; renk giderimi; boya çözeltisi; atık su; foto-reaktör

### 1. Introduction

A rapid enhancement has been observed in industrial activities due to the hasty increase in population and the development of technology. As a result of these activities, environmental pollutants and various wastes were emerged implicitly that has become a major problem for life and nature [15; 35; 43; 45; 54; 64]. This situation has made it necessary to struggle environmental pollution more effectively. In particular, water resources have been negatively affected due to pollutants released directly and indirectly from industrial facilities to receiving environments. There are lots of industries that cause poisonous wastewater in the technological growing world. The textile industry appears to be one of the most environmentally "polluting" industries, in the case of considering the volume and composition of wastewater. The textile industry is considered to be the industry that pollutes the environment the most, considering its discharge volume and effluent content compared to other industrial sectors [70; 72].

Scientific studies and researches in recent years have focused on preventing the pollution of water resources and reducing the current water pollution load [12; 15]. Synthetic dyes are widely used in the textile industry and they contain color, high chemical oxygen demand (COD), pH, and toxic solids. Accordingly, they create important environmental problems. Industrial waste-derived organic dyes pose significant challenges, much like numerous other organic pollutants, given their elevated toxicity to aquatic life. This toxicity can lead to severe repercussions for human health, as well as for plants and aquatic ecosystems [28; 51]. Treatment of this type of wastewater with high amounts of organic pollution is difficult and problematic due to the high concentrations of complex dyestuffs and stable chemical structures of these organic compounds [48]. So, the treatment of wastewater containing dyestuff requires using advanced treatment techniques. [19; 44; 55; 73; 76]. The adsorption process is one of the most used methods that have been employed for the highest purification performance in recent years [6; 7; 13; 18; 19; 24; 30; 33; 39; 42; 48; 59]. Many researchers have focused on dye removal experiments in the last decades due to the decreased clean water resources [11; 14; 16; 32; 56; 62].

Additional measures are required to remove color, which is the main characteristic of textile dyeing industry wastewater. Because classical treatment plants can only achieve partial success in removing the color of wastewater [17]. When colored wastewater is discharged into the receiving environment, it absorbs the sun rays and prevents the light from reaching the deep part where photo-synthetic activity takes place. As a result, the primary production chain is disrupted in natural systems. Due to the presence of color in natural water bodies, the permeability of dissolved oxygen is impeded. The reduction of dissolved oxygen in water bodies seriously affects life in the aquatic environment [31].

Even at low concentrations, wastewater containing dyestuff poses an aesthetically undesirable problem when discharged into the environment [52]. Due to the complex chemical structures of synthetic organic pigments in dyes, they are resistant to bacteriological decomposition [37].

While some azoic dyes undergo anaerobic degradation, the decomposition process leads to the formation of aromatic amines, which can have highly adverse effects on the environment [10]. In our country, dyestuffs have the potential to accumulate at high rates in the environment, thanks to their resistance to breakdown due to the azo bonds they contain. Their stable structure under acidic and alkaline conditions and resistance to aerobic degradation, heat, and light make it challenging to purify dyes using conventional treatment methods. Consequently, it is known that in some cases, reactive dyestuffs exit the treatment process at high rates, up to 90%, without undergoing treatment [31].

Among diverse treatment technologies, (bio)adsorption stands out as a highly promising technique for treating dye-laden effluents, particularly when the adsorbent is affordable and easily accessible. Cost-effectiveness is a crucial factor in industrial applications, making this meth-

od particularly appealing [63]. Sorbents, especially based on biowastes have gained significance due to their comparable efficiency. Materials locally abundant in large quantities, such as natural substances, agricultural waste, or industrial byproducts, can serve as low-cost adsorbents. Various types of these economical adsorbents, including black carrot residues, wheat shell, grape stalk waste, sugarcane bagasse, maize bran, coconut and seed hull, cotton waste, apple wastes, orange residue, rice bran, and lemon peel waste, have been employed for heavy metal removal [1; 2; 3; 5; 8; 20; 26; 27; 36; 47; 60; 63; 66].

Mosses, representing approximately 23,000 species among all land plants worldwide, have found extensive application as indicators of heavy metal pollution in numerous studies. A key aspect of these investigations involves standardizing the adsorption capacities of various moss species sourced from different regions, facilitating an objective comparison of pollution levels [38]. Mosses serve as sensitive bio-indicators for detecting heavy metal contamination and offer several advantages as indicator organisms: (a) lacking an epidermis or cuticle, their cell walls readily allow penetration by metal ions; (b) devoid of organs for mineral uptake from substrates, they primarily obtain minerals through precipitation; (c) mosses reflect metal concentrations correlated with atmospheric deposition amounts [25; 65; 71].

Among various bio-indicators, mosses were among the first used to trace pollution in Europe [9; 23], particularly in industrial areas [21; 22; 34; 49; 74]. Their ability to mirror the chemical composition of the surrounding atmosphere stems from the absence of a cuticle or roots. Due to their ectohydric nature, mosses directly acquire most elements and nutrients from atmospheric deposition [13]. While several other sorbents have been tested as pollution monitors, the low production cost of mosses and their potential for reutilization, combined with their high adsorption capacity, provide moss with additional value. *Chiloscyphus polyanthus*, *Cinclidotus pachylomoides* and *Palustriella Falcata* (Hedw). were selected for the removability of dye from wastewater.

*Chiloscyphus polyanthus* is one of the commonest leafy liverworts to be found on rocks and other surfaces in watercourses and lakes where it usually grows at least partially submerged. It's unlikely to find it in chalk or limestone streams or in other base-rich water as it prefers water with a pH of 6.5 or less. *Scapania undulata* is a common associate [69].

*Cinclidotus pachylomoides*, also known as lattice tooth-mosses, are a genus of deciduous moss in the family *Pottiaceae*. They are aquatic mosses that live in and on streams and rivers and are widespread in the Holarctic - especially in Europe and the Mediterranean [75].

*Palustriella Falcata*, this large hook-moss is surprisingly variable in habit, although not habitat. It is a characteristic species of strongly basic and often stony flushes and fens. For the field bryologist, its stand-out field character (other than habitat of course) is its strongly pleated leaves. This places it in a small but select group of lookalikes and rules out others which do not have pleated leaves. Confusion is therefore only likely with *Sanionia* species, which rarely grow in wet habitats, *Hamatocaulis vernicosus*, a smaller, reddish species with more weakly pleated leaves, and the two other species of *Palustriella* [68].

In the current study, the dye removal of Acid Red 88 textile dye with three different mosses was made comparatively for the first time in the literature. In addition, it has been determined that these three mosses can be used both separately and in dye removal processes with photocatalytic oxidation.

## 1. Materials And Methods



## 1.1. Materials

Mosses used in the dye removal experiment were collected from different regions. *Chiloscyphus Polyanthos* was got from Kayseri city, Soysalli village, near Buyuleyen Lake at an altitude of 1100 m with coordinates 38° 23'300"N - 35°21'580"E; *Cinclidotus Pachylomoides*, from Kayseri city, Yahyali province near Kapuzbasi Waterfall at 750 m altitude and at 37°46'26"N-35°23'36"E coordinates; *Palustriella Falcata*, from Kayseri city, Yahyali province, near Kapuzbasi Waterfall at 750 m altitude and 37°46'26" N - 35°23'36"E coordinates.

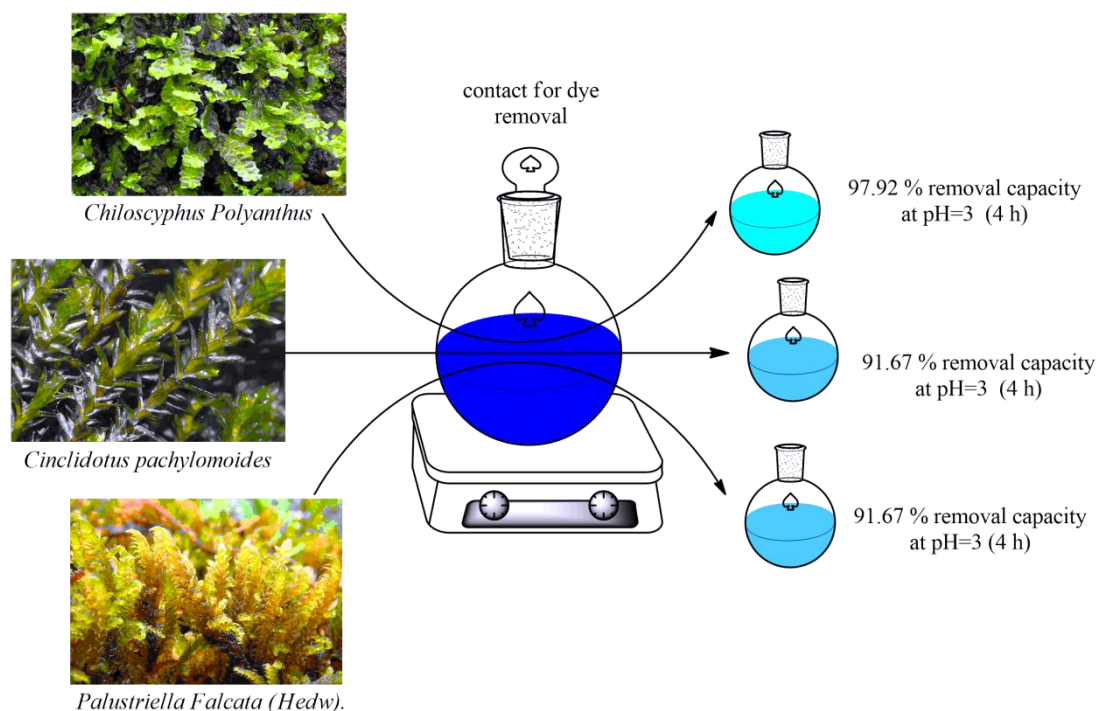
The Acid Red 88 was obtained from Fisher Scientific (TCI, America), NaOH and HCl were obtained from Merck (KGaA, Germany) and purified accordingly [40]. UV-Visible spectra were recorded on a Shimadzu UV-160-A spectrophotometer. The pH adjustments were made with the Thermo ORION 3-STAR benchtop pH meter. Centrifugation was carried out with the Hettich Benchtop centrifuge ROTOFIX 32 A. Weighing operations were done with Shimadzu AUX320 Analytical Balance.

## 2.2. Methods

### 2.2.1. Biosorption Experiment

In this study, mosses were subjected to dye removal applications in a shaking water bath to assess their biosorption capabilities. Each experiment utilized 100 mL of dye solution with the biosorbent material, aiming to determine the optimal values for experimental parameters. Following each biosorption experiment, samples underwent centrifugation for biosorbent-solution separation, and the remaining dye concentration in the supernatant was quantified using a UV-Visible spectrophotometer [2; 3; 4; 63].

Biosorption studies were carried out at room temperature. A 250 mL capacity flask was used for this purpose. The optimum pH study was conducted to determine the pH at which the bryophytes used exhibited the best absorbance properties [5]. 100 mL dye solution at 50 ppm concentration was put into 250 mL flasks. The initial pH of each dye solution was individually adjusted to the desired values with 0.1 M HCl and 0.1 M NaOH. (Selected pH values are 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, and 10 for each dye). Then, 1 g of pre-prepared moss biosorbents was added to dye-containing flasks at the initial time. They were agitated at a constant speed at room temperature. [46; 57]. (Fig. 1) Samples were taken at particular time periods such 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup>, and 5<sup>th</sup> hour. After centrifugation separately, each sample was examined for dye removal activity. The dye concentration in the aqueous part was measured with a UV-Visible spectrophotometer to calculate the removal capacity. All procedures were applied in the same order for all three bryophyte types used in the experiments.



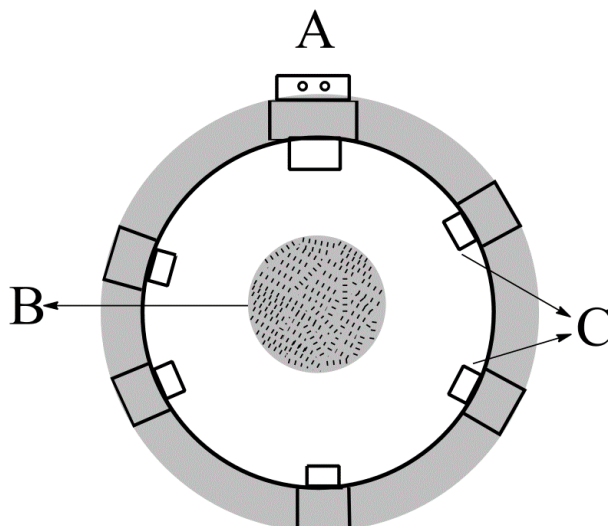
**Figure 1.** The illustration of biosorption experiment of dye solution by three mosses

The employed solutions at various concentrations, such as 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, and 400 ppm were prepared from stock dye solution. The pH of the solutions was adjusted to pH=3 value, which was determined as the optimum working value. The 100 mL of each solution was taken into the flask, and it interacted with 1 g of algae in the erlenmeyer. The contact time was determined as 1, 2, 3, 4, and 5 hours in a shaker water bath at room temperature. Biosorption studies were performed for *Chiloscyphus Polyanthus*, *Cinclidotus Pachylomoides* and *Palustriella Falcata (Hedw)* at room temperature, at different dye concentrations, pH = 3, and agitation speed of 150 rpm/min.

### 2.2.2. Photo-reactor Process

A batch-type cylindrical Pyrex glass reactor (50 cm x 4.6 cm) with a capacity of 500 mL and a UV lamp system were used. The mixture in the reactor was provided by bottom-fed airflow. The UV lamp system used in the process is cylindrical in shape, made of flexible transparent material, with a height of 33.5 cm and a diameter of 14.3 cm. Its inner surface is covered with aluminum foil, allowing a maximum of 6 UV lamps to be placed hexagonally at equal intervals and the lamp type to be changed. Lamps with two different types of UV range were used in the lamp system. These lamps are classified as UVA (315-400 nm) and UVC (100-280 nm) according to the International Commission on Illumination.

The photo-reactor mechanism was formed by placing the lamp assembly on the shaker. The experimental setup used for photo-reactor experiments is shown in Fig. 2 below [41; 67].



**Figure 2.** Schematic representation of the reactor system used by applying photoreactor and UVA light. (A: Switch On/Off, B: Erlenmeyer, C: UV A Lamps)

For photocatalytic application, 50 ppm and 100 mL of Acid Red 88 dyestuff solutions were used. It was placed in a 250 mL flask and the pH was adjusted to 3. Then, 1 gr *Chiloscyphus polyanthus*, *Cinclidotus pachylomoides* and *Palustriella Falcata (Hedw)* were added to these dye solutions. UV lamps were turned on and the reaction was started. The contact duration continued for 120 minutes. Solution samples were taken in every 20 minutes to calculate the removal capacity. They were centrifuged at 4000 rpm for 5 minutes. Then, the samples were placed in a 10 mm quartz cell in a spectrophotometer device and the absorbance was measured at 510 nm wavelength [61]. The color removal efficiencies over measured absorbance values were calculated using the equation below and the color removal graph was drawn.

$$\text{CRE (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

CRE %: Color removal efficiency,  
 $C_0$ : initial dye concentrations,  
 $C_t$ : dye concentrations at t.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Determining the optimum pH

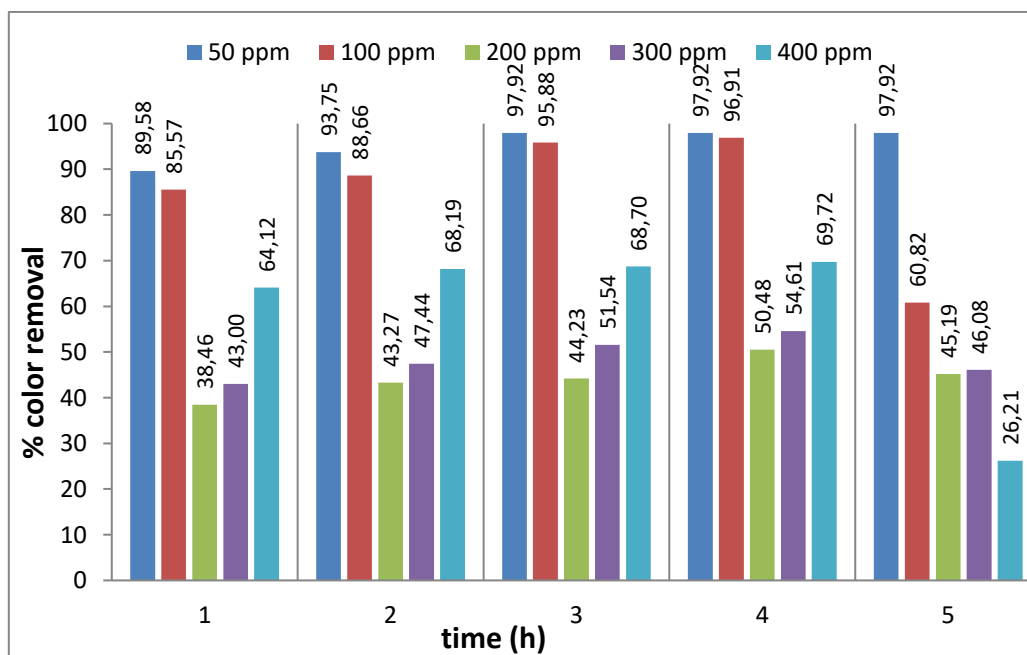
As can be seen from the values obtained in Table 1, the pH values determined to be pH=3 in all three bryophyte types which provided the best color removal performance and gave the most efficient absorbance results.

**Table 1.** Color removal percentages of moss-dye solution at various pHs

Plant	Time	pH							
		3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Chiloscyphus polyanthus</i>	1 <sup>st</sup> hour	89.58	72.55	64.71	63.83	68.00	58.33	61.70	67.31
	2 <sup>nd</sup> hour	93.75	74.51	66.67	65.96	68.00	64.58	61.70	67.31
	3 <sup>rd</sup> hour	97.92	82.35	66.67	72.34	66.00	62.50	61.70	67.31
	4 <sup>th</sup> hour	<b>97.92</b>	86.27	66.67	76.60	74.00	62.50	63.83	69.23
	5 <sup>h</sup> hour	97.92	82.35	62.75	72.34	68.00	70.83	72.34	67.31
<i>Cinclidotus Pachylomoides</i>	1 <sup>st</sup> hour	89.58	86.27	84.31	80.85	86.00	83.33	78.72	82.69
	2 <sup>nd</sup> hour	89.58	86.27	86.27	80.85	86.00	85.42	78.72	82.69
	3 <sup>rd</sup> hour	91.67	86.27	88.24	82.98	86.00	85.42	85.11	84.62
	4 <sup>th</sup> hour	<b>91.67</b>	88.24	88.24	82.98	88.00	85.42	87.23	86.54
	5 <sup>h</sup> hour	95.83	90.20	90.20	87.23	90.00	89.58	85.11	90.38
<i>Palustriella Falcata</i>	1 <sup>st</sup> hour	85.42	72.55	62.75	53.19	66.00	56.25	53.19	59.62
	2 <sup>nd</sup> hour	87.50	76.47	74.51	57.45	70.00	62.50	59.57	65.38
	3 <sup>rd</sup> hour	91.67	78.43	76.47	59.57	72.00	64.58	63.83	67.31
	4 <sup>th</sup> hour	<b>91.67</b>	78.43	78.43	61.70	72.00	66.67	65.96	67.31
	5 <sup>h</sup> hour	93.75	88.24	86.27	76.60	84.00	79.17	76.60	80.77

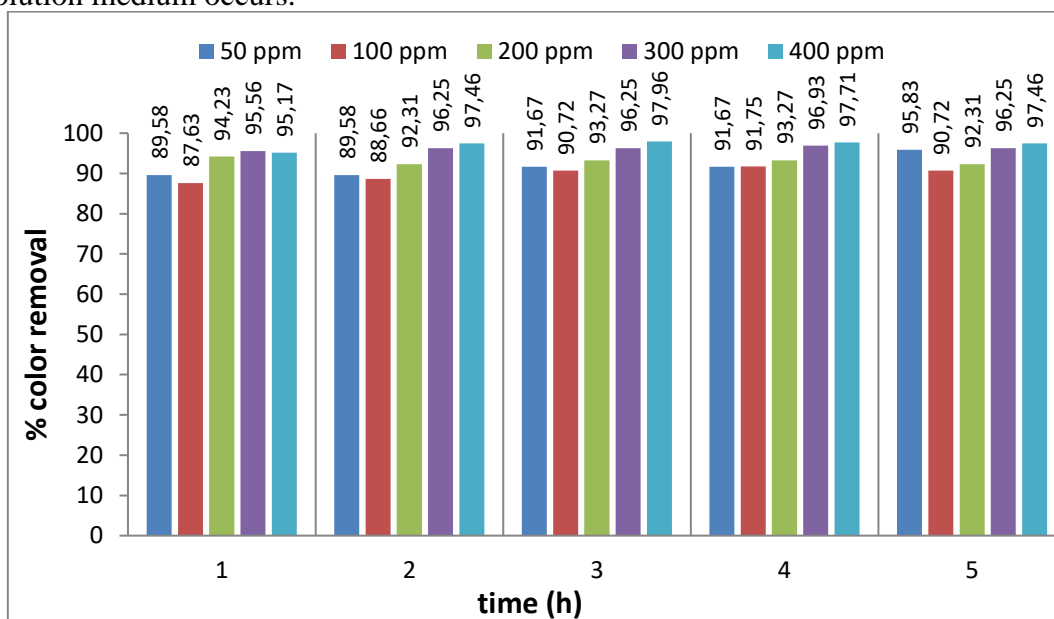
### 3.2. Color Removal Application in Different Dye Concentrations

The dye removal efficiency of *Chiloscyphus polyanthus* was observed up to 89.58%. This result was obtained with 50 ppm dye solution at the end of the first hour. The color removal efficiency increased with the progress of application time. The highest color removal efficiency was recorded as 97.92% at the 3rd hour. In the case of examining the values in Fig. 3, the dye removal efficiency regularly increased in the first 4 hours.



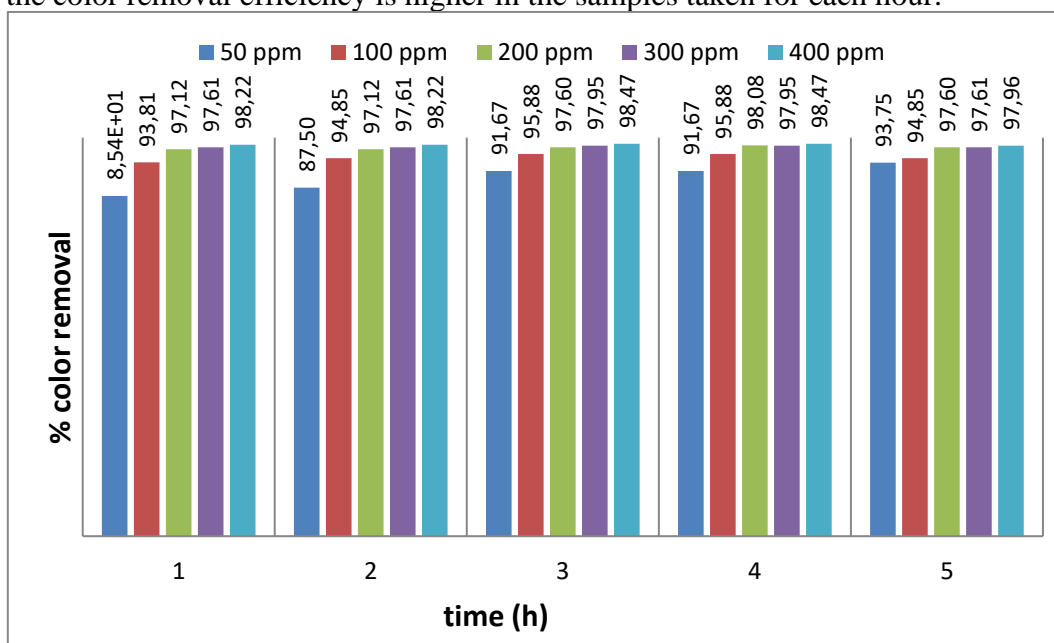
**Figure 3.** Color removal percentages graph of "*Chiloscyphus polyanthus*" versus dye concentration and time

In general, the *Chiloscyphus polyanthus* fungus shows increasing dye removal efficiency for Acid Red 88 with increasing concentration and contact time within the first 4 hours. However, after the 5th hour, it is thought that the dye adsorption reverses and desorption into the solution medium occurs.



**Figure 4.** Color removal percentages graph of "*Cinclidotus Pachylomoides*" versus dye concentration and time

High color removal efficiency of *Cinclidotus Pachylomoides* was obtained as a result of the dye removal experiments conducted (Fig. 4). The color removal efficiency increased at low concentrations between 1<sup>st</sup> and 5<sup>th</sup> hours. The highest decolorization efficiency occurred with 50 ppm concentration at the end of the 5-hour experiment process. However, the maximum color removal was achieved in a shorter time for higher concentrations. The highest decolorization efficiency, 97.96%, was detected in 400 ppm solution after 3 hours. In addition, it is noteworthy that, generally, when the dye concentration is increased from 50 ppm to 400 ppm, the color removal efficiency is higher in the samples taken for each hour.



**Figure 5.** Color removal percentages graph of "*Palustriella Falcata*" versus dye concentration and time

*Palustriella falcata* (Hedw) type bryophyte has also shown significant color removal efficiency against Acid Red 88 textile dye (Fig. 5). 85.42% color removal efficiency was determined in 50 ppm solution after 1<sup>st</sup> hour. Besides, the color removal efficiency of *Palustriella falcata* (Hedw) was obtained 98.22% with 400 ppm solution at the same time interval. The highest color removal efficiency was acquired as 98.47% with 400 ppm dye solution at the end of 3<sup>rd</sup> hour.

In the case of comparison of three types of mosses, such *Chiloscyphus polyanthus*, *Cinclidotus Pachylomoides*, and *Palustriella Falcata* (Hedw); the highest color removal efficiency during the time increasing versus concentrations was determined by employing *Palustriella Falcata* (Hedw).

It can clearly be seen that, even in the first hour, the color removal efficiency with 400 ppm Acid Red 88 textile dye solution was found to be 98.22%. It can be evaluated that *Palustriella Falcata* (Hedw) has an effective color removable ability at higher dye concentrations in a short time. *Chiloscyphus polyanthus*, among these three mosses, achieved better color removal activity as 97.92% at 50 ppm than other moss species.

**3.3. Photo-Reactor Studies**

In order to determine whether *Chiloscyphus polyanthus*, *Cinclidotus Pachylomoides*, and *Palustriella Falcata* (Hedw) can be used with Photo reactor or not was investigated. The results of photo-reactor experiments with 50 ppm Acid Red 88 solution are given in Table 2.

**Table 2.** The color removal efficiency of "Mosses - dye solution" batches with photo-reactor

Time	<i>Chiloscyphus polyanthus</i> + UV	<i>Cinclidotus Pachylomoides</i> + UV	<i>Palustriella Falcata</i> + UV
20 min.	87.50	81.25	75.00
40 min.	87.50	83.33	85.42
80 min.	93.75	87.50	85.42
100 min.	95.83	91.67	87.50
120 min.	97.92	93.75	89.58

*Chiloscyphus polyanthus*, *Cinclidotus Pachylomoides* and *Palustriella Falcata* (Hedw) were employed in order to determine whether they could be used as water purification from dye solution or not. The results of photo-reactor experiments with 50 ppm Acid Red 88 are given in the Table 2.

Herewith, *Chiloscyphus polyanthus* demonstrated 97.92% color removal performance after 2 hours. *Chiloscyphus polyanthus* was found to have 93.75% color removal activity in the 2<sup>nd</sup> hour during the experiment performed without UV light alone. Photo-reactor application has increased the color removal efficiency approximately as 4.44%.

93.75% color removal efficiency with photo reactor for *Cinclidotus Pachylomoides* was obtained in the 2<sup>nd</sup> hour. It was observed that the moss alone performed 89.58% color removal activity in the 2<sup>nd</sup> hour without UV light. This shows that 4.65% increase occurred in photo-reactor investigation.

Lastly, *Palustriella falcata* showed 89.58% efficiency under UV light at the end of 2 hours. Furthermore, in the experiment conducted without UV light, it was observed that the

*Palustriella falcata* achieved 87.50% color removal ability after 2 hours. An increase just about 2.3% has happened in color removal efficiency.

### 3. Conclusion and Suggestion

The moss species such as *Chiloscyphus polyanthus*, *Cinclidotus Pachylomoides* and *Palustriella Falcata* (Hedw) were found low-cost biosorbent candidates for removal of Acid Red 88 dyestuff from wastewater. Therefore, they can be frequently used in the textile industry to purify water contaminants. The optimum pH at which biosorbents could get the highest efficiency was determined as 3. The increasing concentration from 50 ppm to 400 ppm of dye solution didn't significantly change the adsorption performance. It can be evaluated that selected mosses have an adequate adsorption capacity. However, increasing time had a slightly increasing effect on dye removal. But after the 5<sup>th</sup> hour, the adsorption process reversed to desorption in some cases. The highest color removal efficiency was determined as 98.47% with *Palustriella falcata* with 400 ppm dye concentration at the 3<sup>rd</sup> hour. Besides, *Chiloscyphus polyanthus* was found to be more effective in low concentrations. It was obtained 97.92% dye removal efficiency with 50 ppm at the 3<sup>rd</sup> hour.

These significant results can also be encountered from similar researches such; Nath et al. (2015) investigated the biosorption of malachite green by *Bacillus cereus*. They observed a maximum dye removal efficiency of 91% under optimal conditions: pH 5, biomass concentration of 0.5 g/L, initial dye concentration of 400 mg/L, and a contact time of 360 minutes [50]. Padmesh et al. (2008) investigated the biosorption of basic dyes (methylene blue and rhodamine B) using *Azolla filiculoides*. They found maximum biosorption capacities of 166.7 mg/g and 91.8 mg/g at 30°C, respectively. The authors concluded that the isotherm data fit best to Langmuir models, while the kinetics of adsorption followed the pseudo-second-order model most accurately [53]. Bhagavathi et al. (2016) examined the biosorption of basic dyes (methylene blue, malachite green, and basic blue 41) using effective microorganisms-based water hyacinth compost. They found that the maximum dye removal efficiencies for methylene blue, malachite green, and basic blue 41 were 98.9%, 98.4%, and 89.1%, respectively, with uptake values of 286.15 mg/g, 147.81 mg/g, and 139.29 mg/g. The optimized operational parameters for batch adsorption studies were observed to be pH (8, 8, and 7), dosage (4 g/L), and initial dye concentration (50 mg/L) [58]. Vijayaraghavan et al. (2015) explored the capability of *Gracilaria corticata* for removing crystal violet. They noted the highest sorption capacity at pH 8, with a biosorbent dosage of 5 g/L, and an initial dye concentration of 1000 mg/L [29].

It has also been studied that these three biosorbent species can also be employed in photo-reactor experiments for the purification of wastewater. The activities on color removal efficiencies were investigated with mosses by sending UVA rays to the solution, including 50 ppm dye concentration. They all enhanced the dye removal in different percentages: *Chiloscyphus polyanthus* 4.44%; *Cinclidotus Pachylomoides* 4.65%; and *Palustriella falcata* 2.30%. Thus, it can be concluded that these three mosses can remove color from wastewater solution both individually and with UVA light.

### Acknowledgments

Authors would like to acknowledge to Niğde Ömer Halisdemir University and Afyon Kocatepe University for providing facilities of this research work.

#### **Conflict of Interest**

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

#### **Research and Publication Ethics Statement**

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

#### **References**

- [1] Ahluwalia, S., Goyal, D. (2005). Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution. *Engineering in life Sciences*, 5(2), 158-162.
- [2] Akkaya, G., Güzel, F. (2013). Bioremoval and recovery of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solution by a novel biosorbent watermelon (*Citrullus lanatus*) seed hulls: kinetic study, equilibrium isotherm, SEM and FTIR analysis. *Desalination and Water Treatment*, 51(37-39), 7311-7322.
- [3] Akkaya, G., Güzel, F. (2013). Optimization of copper and lead removal by a novel biosorbent: cucumber (*Cucumis Sativus*) peels—kinetic, equilibrium, and desorption studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34(10), 1295-1307.
- [4] Akkaya, G., Güzel, F. (2014). Application of some domestic wastes as new low-cost biosorbents for removal of methylene blue: kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Communications*, 201(4), 557-578.
- [5] Argun, Y. A., Karacalı, A., Çalışır, U., Kılınç, N., Irak, H. (2016). Biosorption method and biosorbents for dye removal from industrial wastewater: a review.
- [6] Ayub, S., Khorasgani, F. C. (2014). Adsorption process for wastewater treatment by using coconut shell. *Research Journal of Chemical Sciences*, 4(12), 1-8.
- [7] Bazrafshan, E., Alipour, M. R., Mahvi, A. H. (2016). Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes. *Desalination and water treatment*, 57(20), 9203-9215.
- [8] Bhatnagar, A., Minocha, A., Sillanpää, M. (2010). Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, 48(2), 181-186.
- [9] Brinkman, A. H. (1929). Hepatics and sites: a short study in the ecology of hepatics. *The Bryologist*, 32(2), 29-30.
- [10] Brown, M. A., De Vito, S. C. (1993). Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology*, 23(3), 249-324.
- [11] Butler, E., Hung, Y.-T., Ahmad, M. A., Fu, Y.-P. (2016). Treatment and management of industrial dye wastewater for water resources protection. *Natural Resources and Control Processes*, 187-232.
- [12] Chen, H. L., Liu, Y., Gong, X. Z., Hao, L. W., Sun, B. X., Li, X. Q. (2020). A Review on Water Footprint Research of Materials Industry. Paper presented at the Materials Science Forum.
- [13] Cooney, D. O. (1998). Adsorption design for wastewater treatment: CRC press.



- [14] Dalvand, A., Gholami, M., Joneidi, A., Mahmoodi, N. M. (2011). Dye removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of textile wastewater as a clean process. *Clean–Soil, Air, Water*, 39(7), 665-672.
- [15] Dietz, T., Rosa, E. A. (1994). Rethinking the environmental impacts of population, affluence and technology. *Human ecology review*, 1(2), 277-300.
- [16] Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., Gupta, A. K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*, 2(14), 4497-4531.
- [17] Eren, H. A., Pervin, A. (2006). Tekstil boyama atıksularının ozonlama ile renk giderimi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 11(1), 83-91.
- [18] Foo, K., Hameed, B. H. (2010). An overview of dye removal via activated carbon adsorption process. *Desalination and Water Treatment*, 19(1-3), 255-274.
- [19] Ganzenko, O., Huguenot, D., Van Hullebusch, E. D., Esposito, G., Oturan, M. A. (2014). Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 8493-8524.
- [20] Garg, U. K., Kaur, M., Garg, V., Sud, D. (2007). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous materials*, 140(1-2), 60-68.
- [21] Glime, J. M. (2007). Economic and ethnic uses of bryophytes. *Flora of North America*, 27(1919), 14-41.
- [22] Gonçalves, E. P. R., Soares, H. M. V. M., Boaventura, R. A. R., Machado, A. A. S. C., Esteves da Silva, J. C. G. (1994). Seasonal variations of heavy metals in sediments and aquatic mosses from the Cávado river basin (Portugal). *Science of the Total Environment*, 142(3), 143-156. doi:[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90322-0](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90322-0)
- [23] González, A., Pokrovsky, O. (2014). Metal adsorption on mosses: toward a universal adsorption model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 415, 169-178.
- [24] Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., Lofrano, G. (2012). Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. *Emerging compounds removal from wastewater: natural and solar based treatments*, 15-37.
- [25] Grodzińska, K., Szarek-Łukaszewska, G. (2001). Response of mosses to the heavy metal deposition in Poland—an overview. *Environmental Pollution*, 114(3), 443-451.
- [26] Gueu, S., Yao, B., Adouby, K., Ado, G. (2007). Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 4, 11-17.
- [27] Güzel, F., Yakut, H., Topal, G. (2008). Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *Journal of Hazardous materials*, 153(3), 1275-1287.
- [28] Hasanpour, M., Hatami, M. (2020). Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study. *Journal of Molecular Liquids*, 309, 113094.

- [29] Jegan, J., Vijayaraghavan, J., Bhagavathi Pushpa, T., Sardhar Basha, S. (2016). Application of seaweeds for the removal of cationic dye from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 57(53), 25812-25821.
- [30] Jiuhui, Q. (2008). Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review. *Journal of environmental sciences*, 20(1), 1-13.
- [31] Karacakaya, P., Kılıç, N. K., Duygu, E., Dönmez, G. (2009). Stimulation of reactive dye removal by cyanobacteria in media containing triacontanol hormone. *Journal of Hazardous materials*, 172(2-3), 1635-1639.
- [32] Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 4676-4697.
- [33] Kaykhaii, M., Sasani, M., Marghzari, S. (2018). Removal of dyes from the environment by adsorption process. *Chem. Mater. Eng*, 6(2), 31-35.
- [34] Kelly, M. G., Girton, C., Whitton, B. A. (1987). Use of moss-bags for monitoring heavy metals in rivers. *Water Research*, 21(11), 1429-1435. doi:[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(87\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(87)90019-4)
- [35] Khan, Z., Shahbaz, M., Ahmad, M., Rabbi, F., Siqun, Y. (2019). Total retail goods consumption, industry structure, urban population growth and pollution intensity: an application of panel data analysis for China. *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 32224-32242.
- [36] Khormaei, M., Nasernejad, B., Edrisi, M., Eslamzadeh, T. (2007). Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue. *Journal of Hazardous materials*, 149(2), 269-274.
- [37] Kocaer, F. O., Alkan, U. (2002). Boyarmadde içeren tekstil atıksularının aritim alternatifleri. *Uludag Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7, 47-55.
- [38] Koz, B., Cevik, U. (2014). Lead adsorption capacity of some moss species used for heavy metal analysis. *Ecological Indicators*, 36, 491-494. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.08.018>
- [39] Kumar, P. S., Joshiba, G. J., Femina, C. C., Varshini, P., Priyadharshini, S., Karthick, M., Jothirani, R. (2019). A critical review on recent developments in the low-cost adsorption of dyes from wastewater. *Desalin. Water Treat*, 172, 395-416.
- [40] Leonard, J., Lygo, B., Procter, G. (2013). *Advanced practical organic chemistry*: CRC press.
- [41] Lerche, C., Philipsen, P., Wulf, H. (2017). UVR: sun, lamps, pigmentation and vitamin D. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 16, 291-301.
- [42] Li, W., Mu, B., Yang, Y. (2019). Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresource Technology*, 277, 157-170.
- [43] Liang, L., Wang, Z., Li, J. (2019). The effect of urbanization on environmental pollution in rapidly developing urban agglomerations. *Journal of cleaner production*, 237, 117649.

- [44] Lin, S., Qi, H., Hou, P., Liu, K. (2023). Resource recovery from textile wastewater: Dye, salt, and water regeneration using solar-driven interfacial evaporation. *Journal of Cleaner Production*, 391, 136148.
- [45] Liu, Y., Zhou, Y., Wu, W. (2015). Assessing the impact of population, income and technology on energy consumption and industrial pollutant emissions in China. *Applied Energy*, 155, 904-917.
- [46] Marešová, J., Pipiška, M., Rozložník, M., Horník, M., Remenárová, L., Augustín, J. (2011). Cobalt and strontium sorption by moss biosorbent: Modeling of single and binary metal systems. *Desalination*, 266(1-3), 134-141.
- [47] Martinez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I., Poch, J. (2006). Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste. *Journal of Hazardous materials*, 133(1-3), 203-211.
- [48] Mikosz, J. (2015). Determination of permissible industrial pollution load at a municipal wastewater treatment plant. *International journal of environmental science and technology*, 12, 827-836.
- [49] Mouvet, C. (1984). Accumulation of chromium and copper by the aquatic moss *fontinalis antipyretica* L. ex hedw transplanted in a metal-contaminated river. *Environmental Technology Letters*, 5(12), 541-548. doi:10.1080/09593338409384309
- [50] Nath, J., Das, A., Ray, L. (2015). Biosorption of Malachite Green from Aqueous Solution Using Resting and Immobilised Biomass of *Bacillus cereus* M116 (MTCC 5521). *Indian Chemical Engineer*, 57(1), 82-100.
- [51] Naushad, M., Lichtfouse, E. (2019). Green materials for wastewater treatment (Vol. 38): Springer.
- [52] Nigam, P., Banat, I. M., Singh, D., Marchant, R. (1996). Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. *Process Biochemistry*, 31(5), 435-442.
- [53] Padmesh, T., Vijayaraghavan, K., Anand, K., Velan, M. (2008). Biosorption of basic dyes onto *Azolla filiculoides*: equilibrium and kinetic modeling. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 3(4), 368-373.
- [54] Pandey, A., Sadavarte, P., Rao, A. B., Venkataraman, C. (2014). Trends in multi-pollutant emissions from a technology-linked inventory for India: II. Residential, agricultural and informal industry sectors. *Atmospheric Environment*, 99, 341-352.
- [55] Periyasamy, A. P. (2024). Recent Advances in the Remediation of Textile-Dye-Containing Wastewater: Prioritizing Human Health and Sustainable Wastewater Treatment. *Sustainability*, 16(2), 495.
- [56] Piaskowski, K., Świdarska-Dąbrowska, R., Zarzycki, P. K. (2018). Dye removal from water and wastewater using various physical, chemical, and biological processes. *Journal of AOAC International*, 101(5), 1371-1384.
- [57] Pipiška, M., Zarožňanská, S., Horník, M., Ďuriška, L., Holub, M., Šafařík, I. (2020). Magnetically functionalized moss biomass as biosorbent for efficient  $\text{Co}^{2+}$  ions and thioflavin T removal. *Materials*, 13(16), 3619.

- [58] Pushpa, T. B., Vijayaraghavan, J., Basha, S. S., Sekaran, V., Vijayaraghavan, K., Jegan, J. (2015). Investigation on removal of malachite green using EM based compost as adsorbent. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 118, 177-182.
- [59] Rathi, B. S., Kumar, P. S. (2021). Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*, 280, 116995.
- [60] Riaz, M., Nadeem, R., Hanif, M. A., Ansari, T. M. (2009). Pb (II) biosorption from hazardous aqueous streams using *Gossypium hirsutum* (Cotton) waste biomass. *Journal of Hazardous materials*, 161(1), 88-94.
- [61] Russell, D. L. (2019). *Practical wastewater treatment*: John Wiley & Sons.
- [62] Saravanan, A., Kumar, P. S., Jeevanantham, S., Karishma, S., Tajsabreen, B., Yaashikaa, P., Reshma, B. (2021). Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development. *Chemosphere*, 280, 130595.
- [63] Saygılı, H., Akkaya Saygılı, G., Güzel, F. (2018). Surface modification of black tea waste using bleaching technique for enhanced biosorption of Methylene blue in aqueous environment. *Separation Science and Technology*, 53(18), 2882-2895.
- [64] Sen, N., Bektas, N., Tekbas, M., Yatmaz, H. C. (2013). Investigation of Total Organic Carbon (TOC) Removal in Domestic Wastewater by Photo-Fenton Process. *Ekoloji*, 22(88), 58-64.
- [65] Sharma, S. (2009). Study on impact of heavy metal accumulation in *Brachythecium populeum* (Hedw.) BSG. *Ecological Indicators*, 9(4), 807-811.
- [66] Singh, K., Talat, M., Hasan, S. (2006). Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran. *Bioresource Technology*, 97(16), 2124-2130.
- [67] Sliney, D. H. (2007). Radiometric quantities and units used in photobiology and photochemistry: recommendations of the Commission Internationale de l'Eclairage (International Commission on Illumination). *Photochemistry and Photobiology*, 83(2), 425-432.
- [68] Society, T. B. B. (2003). *Palustriella falcata*. Retrieved from <https://www.britishbryologicalsociety.org.uk/learning/species-finder/palustriella-falcata/>
- [69] Society, T. B. B. (2014). *Chiloscyphus polyanthos*. Retrieved from <https://www.britishbryologicalsociety.org.uk/learning/species-finder/chiloscyphus-polyanthos/>
- [70] Şen, S., Demirer, G. (2003). Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. *Water Research*, 37(8), 1868-1878.
- [71] Uyar, G., Oren, M., Ince, M. (2007). Atmospheric heavy metal deposition in Duzce province by using mosses as biomonitors. *Fresenius Environmental Bulletin*, 16(2), 145.
- [72] Uzal, N., Yılmaz, L., Yetiş, Ü. (2005). İndigo boyama atıklarının ön arıtımı: kimyasal çöktürme ön filtrasyon süreçlerinin karşılaştırılması, 6. *Ulusal Çevre Müh. Kongresi*, 429, 437.

[73] Vosough, M., Khayati, G. R., Sharafi, S. (2024). A novel nanocomposite for photocatalytic rhodamine B dye removal from wastewater using visible light. *Environmental Research*, 118415.

[74] Whitton, B., PJ, S., JD, W. (1981). Use of plants to monitor heavy metals in rivers.

[75] Wikipedia. (2019). *Cinclidotus Pachylomoides* Retrieved from <https://de.wikipedia.org/wiki/Cinclidotus>

[76] Zhu, S., Xu, J., Yu, W., Kuang, Y., Wang, B., Ying, G., Chen, K. (2022). Simultaneous production of clean water and organic dye from dyeing wastewater by reusable lignin-derived porous carbon. *Industrial Crops and Products*, 187, 115314.

Araştırma Makalesi

## Zeytin Kara Suyu, Pirina ve Külünün Kimyasal İçeriği ile Antimikrobiyal Özellikleri

Elif ÖZBEY 

Gönderim: 4.03.2024  
Kabul: 25.06.2024

Park ve Bahçe Bitkileri Bölümü, Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Malatya, Türkiye; elif.ozbey@ozal.edu.tr

**Özet:** Ülkemiz zeytin ağacı yetiştiriciliği ve zeytinyağı üretimi konusunda dünyanın önde gelen ülkelerinden biridir. Zeytinyağı üretiminin ekstraksiyon süreci, yüksek organik yükleri nedeniyle ciddi çevresel sorunlara neden olabilecek yan ürünler üretir. Zeytinyağı üretimi sırasında, kullanılan üretim yöntemine bağlı olarak üç farklı yan ürün ortaya çıkmaktadır. Bunların yaklaşık %20' si zeytinyağı, %30 'u pirina ve yaklaşık %50' si de atık su olarak bildiğimiz kara sudur. Bu çalışmamızda zeytin işleme sürecinden elde edilen zeytin kara suyu, pirina ve atık durumundaki yaprak ve dal parçalarının yakıl-ması ile elde edilen külünün kimyasal içerikleri LC/MS ile tespit edilmiştir. Ayrıca kara su ve pirinanın antimikrobiyal aktiviteleri seçilmiş mikroorganizmalar üzerinde disk difüzyon yöntemiyle araştırılmıştır. Buna göre; *Pseudomonas aeruginosa* ve *Klebsiella pneumoniae* türlerinde aktivite gözlenmezken diğer bütün türlerde antimikrobiyal aktivite tespit edilmiştir. En iyi sonuç kara su örneklerinde ve *Bacillus spizizenii*, *Enterococcus faecalis*, *Klebsiella aerogenes*, *Streptomyces pyogenes* ve *Candida albicans*' da 0.3 cm olarak ölçülmüştür. LC/MS sonuçları, kara suda 10 farklı fenolik bileşik olduğunu kanıtlarken yan ürünlerde olması beklenen hidroksitirosol: 153.05, oleuropein: 377.14, elenolik asit: 213.07 gibi temel bileşenler farklı miktarlarda tespit edilmiştir. Pirina da 6 bileşik tanımlanırken, hidroksitirosol ve oleuropein içeriğine rastlanamamıştır. Kül de ise kara su ve pirinada da tespit edilen Pinoresinol ve Gingerol dışında fenolik bileşik tespit edilememiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Zeytin kara suyu; pirina; antimikrobiyal aktivite

## Chemical Content and Antimicrobial Properties of Olive Black Water, Pomace and Ash

**Abstract:** Our country is one of the world's leading countries in olive tree cultivation and olive oil production. The extraction process of olive oil production produces

by-products that can cause serious environmental problems due to their high organic load. During olive oil production, three different by-products are produced depending on the production method used. Approximately 20% of these are olive oil, 30% are pomace and approximately 50% are black water, which we know as wastewater. In this study, the chemical contents of olive black water, pomace and ash obtained by incineration of waste leaves and twigs were determined by LC/MS. In addition, the antimicrobial activities of black water and pomace were investigated by disk diffusion method on selected microorganisms. Accordingly, no activity was observed in *Pseudomonas. aeruginosa* and *Klebsiella. pneumoniae* species, while antimicrobial activity was detected in all other species. The best result was measured at 0.3 cm in black water samples and in *Bacillus. spizizenii*, *Enterococcus. faecalis*, *Klebsiella. aerogenes*, *Streptomyces. pyogenes* and *Candida. albicans*. LC/MS results proved that there are 10 different phenolic compounds in black water, while hydroxytyrosol, which is expected to be in by-products: 153.05, oleuropein: 377.14, elenolic acid: 213.07 were detected in different amounts. While 6 compounds were identified in pomace, hydroxytyrosol and oleuropein content was not found. No phenolic compounds were detected in ash except for Pinoresinol and Gingerol which were also detected in black water and pomace

**Keywords:** Olive black water; olive pomace; antimicrobial activity

---

## 1. Giriş

Yeni bir ekonomik kavram olan döngüsel ekonominin temel amacı ürün ömrü, geri dönüşüm ve yeniden kullanımın teşvik edilmesidir. Bu ekonomik ve çevresel sürdürülebilirliğe odaklanarak, tarımsal gıda yan ürünleri atık değil, değerlendirilmesi gereken kaynaklardır. Sürdürülebilir uygulamalar endüstriyel ölçekte zeytinyağı sektörüne uygulanabilir. Zeytin ağacı (*Olea europaea*) yetiştiriciliği özellikle yaygın olan ve giderek artan bir potansiyele sahiptir [1, 2].

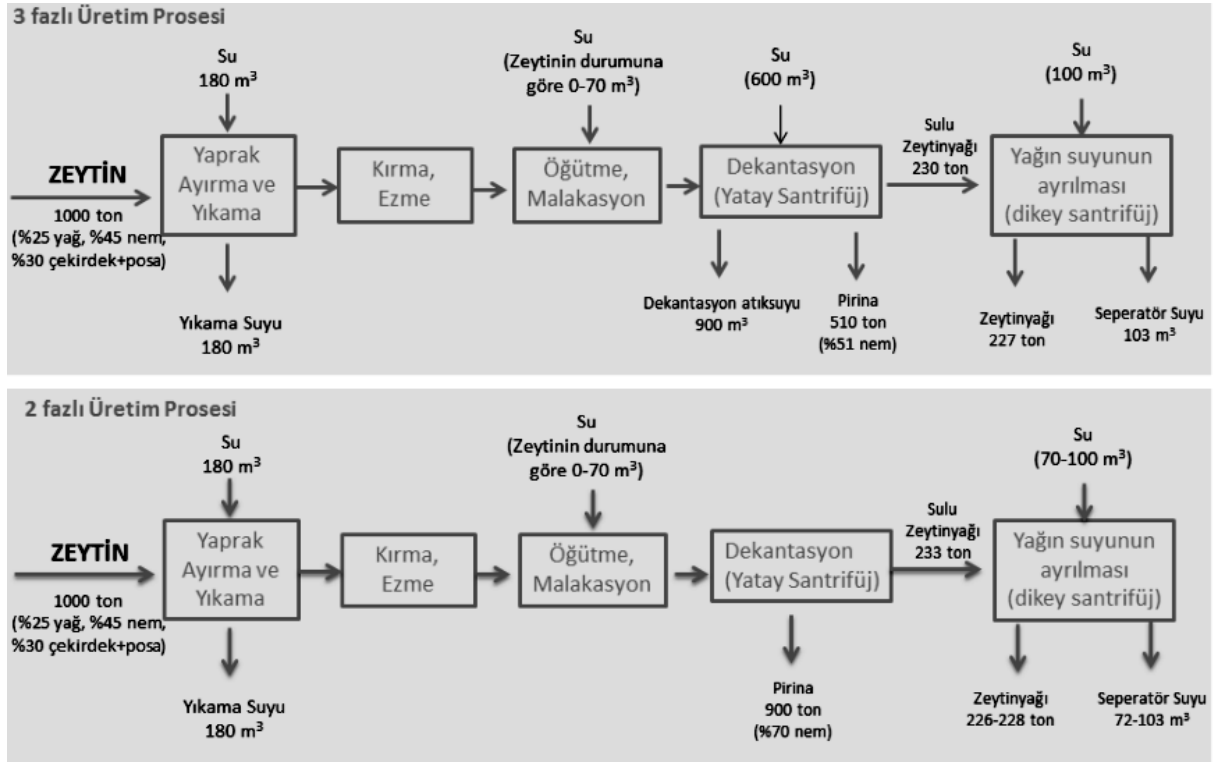
Bitkilerde bulunan sekonder metabolitler antioksidan ve antimikrobiyal etkiye sahip olmaları açısından önem taşımaktadır [3]. Sentetik antioksidanlara, antimikrobiyal bileşiklerin yan etkilerine ve toksisitesine karşı şüphelerin giderek artmasından dolayı bu doğal kaynaklara olan ilgi her geçen gün artmaktadır[4, 5].

Zeytinyağı üretimi, Akdeniz ülkelerinde önemli bir tarımsal-endüstriyel faaliyeti temsil etmektedir. Akdeniz ülkeleri tek başlarına dünya çapındaki toplam zeytinyağı üretiminin %98'ini gerçekleştirmektedir [6, 7]. Önde gelen zeytinyağı üreticileri [8]. Türkiye, Yunanistan, İtalya, Fransa, İspanya, Portekiz, Fas, Tunus, Cezayir, Mısır, İsrail ve Suriye'yi içeren Akdeniz havzasında; Avustralya kıtasının bir kısmında ve Amerika Birleşik Devletleri'nin Kaliforniya eyaletinde zeytin ağacı yetiştirilmektedir [9, 10]. Zeytinyağı ekstraksiyonu, gıda sektöründeki en yoğun kirletici çıktısı olan endüstrilerden biridir [11]. Zeytinyağının mekanik olarak ekstraksiyonu toprak ve sucul çevrelerde yüksek fitotoksik etkiye sahip yan ürünler oluşturmaktadır. Birçok LCA analizi, zeytin ve zeytin yan ürünlerinin bu

sektörün sürdürülebilir bir üretime ulaşmasının önündeki en büyük engel olduğuna dikkat çekmektedir [12].

Zeytinyağı üretimi (Şekil 1) zeytin bahçelerinde zeytin ağaçlarının budanması ile başlar (genellikle her iki yılda bir) verimsiz ve eski dalların ortadan kaldırılmasıyla zeytinyağı üretimi iyileştirilir. Bu da büyük miktarda atık biyokütlenin oluşumu ile sonuçlanır [13]. Zeytinler toplandıktan ve zeytin değirmenine getirildikten sonra zeytinlerle birlikte toplanan yapraklar ayrılır. Zeytinyağının kendisini elde etmek için öğütme, karıştırma veya malaksasyon gibi işlemlere tabi tutularak ayıklama yapılır [13,14].

Yan ürün kompozisyonu, zeytinyağını ezilmiş zeytin posasından ayırmak için uygulanan işleme bağlıdır [13]. Üç fazlı sistem iki temel atık üretir: katı bir posa (zeytin posası veya zeytin çekirdeği) ve büyük miktarlarda separatörden gelen durulama suyu ile dekantasyon aşamasından gelen zeytin değirmeni suyudur [7]. Öte yandan, iki fazlı sistem üç fazlı yöntemin değiştirilmiş bir versiyonu olarak düşünülebilir ve yağ su ilavesi olmadan zeytin posası üretir ve bitkisel atık su sorununu ortadan kaldırır.



Şekil 1. Üç fazlı ve iki fazlı zeytinyağı ekstraksiyon sistemi kullanılarak zeytinyağı üretimi

İki fazlı sistem, yalnızca doğal olarak buharlaşan az miktarda artık su ve yarı katı bir ürün olan pirina üretir [15]. Literatüre göre, bir hektar zeytin ağacından yaklaşık 2500 kg zeytin elde edilir [7] ve 100 kg zeytin başına yaklaşık 40-70 kg pirina üretilmektedir [16-19]. Pirina günümüzde zeytinyağı endüstrisinde en bol bulunan ve en önemli yan üründür [10]. Fitotoksiktir, biyolojik olarak parçalanamaz ve arıtılması zordur. Organik bileşikler bakımından zengin bileşimi ve yüksek nem içeriğinden dolayı pirina önemli bir kirleticidir ve bu kirletici yan ürünün uygun şekilde arıtılması/değerlendirilmesi zeytin üreticileri ekonomik kârına zarar verdiği için zorunludur [6,20].



Zeytin fenoliklerinin %98'i pirina da kaldığı için zengin bir fenolik bileşik kaynağı olarak kabul edilir [17,21]. Pirinada tanımlanan ana fenolik bileşik hidroksitirozol ve türevleridir [17,21,22]. Yüksek miktarlarda bulunan diğer pirina fenolikleri ise oleuropein, tirosol ve elenolik asittir [17,23].

Zeytinyağı endüstrisi sonucu oluşan diğer atıklar ise zeytin yaprakları ve karasudur [24]. Zeytin yaprağı, çok sayıda biyoaktif bileşeni doğal olarak içinde barındıran bir yan üründür. Çoğunlukla ağacın budanması, hasat edilmesi ve üretim faaliyetleri esnasında açığa çıkar ve polifenolik bileşikler bakımından zengin bir üründür. 1 ton zeytinin işlenmesi sırasında 50-100 kg zeytin yaprağı atığı oluşmaktadır. Bu atıkların kullanılmayan kısmı ise yakılarak kül haline getirilmektedir [25].

Zeytinlerin yağa dönüşümünde önemli miktarlarda zeytin atık suyu olarak bildiğimiz kara su ortaya çıkmaktadır. Kara su, organik ve mineral madde açısından zengin, asidik karakterde olan bir yan üründür. Kara suyun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri; üretimin yapıldığı yere, ürün alınan ağacın türüne, yaşına, hasat mevsimine ve ekstraksiyon yöntemlerine göre değişkenlik göstermektedir. Zeytin karasuyu miktar bakımından %83-96 su, %3.5-15 organik maddeler, %0.5-2 mineral tuzlardan oluşmaktadır. Organik kısım ise şeker, azot bileşikleri, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ, polifenoller ve karasuya koyu rengi veren tanenleri içermektedir [26]. Bu çalışmanın amacı ülkemiz için büyük öneme sahip olan zeytinin yağa dönüşümü sürecinde oluşan çeşitli ara ürünlerin sahip oldukları fenolik bileşiklerin tespit edilmesi ve bu ara ürünlerin taşıdıkları antimikrobiyal özelliklerin belirlenmesidir.

## 2. Materyalve Metod

### 2.1. Zeytin Kara Suyu, Pirina ve Külünün Eldesi

Çalışmada kullanılan karasu, pirina ve kül örnekleri Mersin'in Tarsus ilçesinde bulunan zeytinyağı işletmelerinden temin edilmiştir. Sıkımdan sonra elde edilen karasu ve zeytin ekstraksiyon işleminden elde edilen pirina ve kül Malatya Turgut Özal Üniversitesi Laboratuvarı'na getirilmiş ve uygulamalarda kullanılmaya kadar +4°C' de muhafaza edilmiştir.

### 2.2. Zeytin İşletmesi Yan Ürünlerinin Kimyasal İçeriklerinin Belirlenmesi

Kara su, pirina ve kül içerisinde bulunan fenolik bileşiklerinin tanısı, standart maddelerin alıkonma zamanları, spektrumlarından ve literatür verilerinden yararlanılarak LC-MS yöntemi ile yapılmıştır. LC-MS analizleri Thermo Scientific marka elektrosprey kütle spektrometrisi (Thermo Scientific, LCQ Deca XP MAX) kullanılarak negatif moda gerçekleştirilmiştir [27]. Standart maddelerin her biri farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak ve kolona enjekte edilerek her bir bileşik için kalibrasyon eğrisi oluşturulup miktar tayinleri belirlenmiştir.

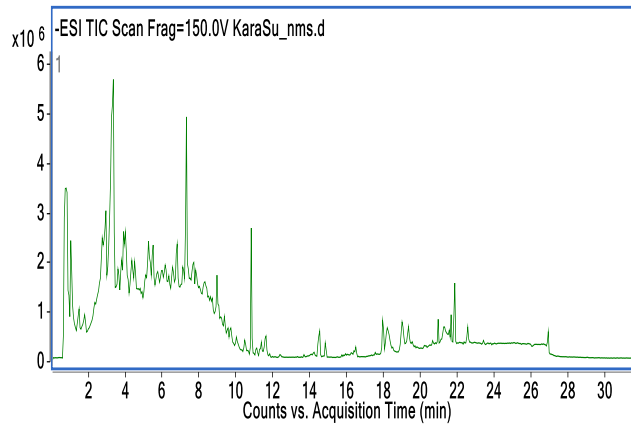
### 2.3. Zeytin Yan Ürünlerinin Antimikrobiyal Aktivitelerinin Belirlenmesi

Zeytinyağı işletmesi yan ürünleri olan kara su ve pirinanın antimikrobiyal etkileri seçilmiş olan mikroorganizmalar üzerinde (*Escherichia coli*, *Enterococcus faecalis*, *Streptococcus pyogenes*, *Staphylococcus aureus*, *B. spizizenii*, *B. subtilis*, *P. aeruginosa*, *K. pneumoniae*, *K. aerogenes* ve *C. albicans*) test edilmiştir. Antimikrobiyal aktivite için örnekler boş antibiyotik disklerine emdirilmiş ve pozitif

kontrol olarak da Cefadroksil antibiyotik diskleri kullanılmıştır. Disk difüzyon yöntemi ile test edilen olan antimikrobiyal aktivite için hazırlanan Nutrient Agar ve Saboraud Dextroz Agar besi ortamlarına mikroorganizmaların ekimi yapılmış ve daha sonra örneklerin emdirildiği diskler ve CFR antibiyotik dikleri yerleştirilerek mikroorganizmaya uygun şekilde 37 ve 28 °C’de inkübasyona bırakılmıştır. Bakteri için 1 gün fungus için 3 günlük inkübasyon sonunda elde edilen zon çapları ölçülerek anti-mikrobiyal aktivite tespit edilmiştir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Araştırmada kara su içinde Hydroxytyrosol, Acyclodihydroelenolic acid hexoside, Elenolic acid, Oleuropin, Verbacoside, Taxifolin, Trihydroxy-octadecenoic acid, Pinoresinol, Gingerol ve Maslinic acid olmak üzere 10 farklı fenolik bileşik farklı miktarlarda tespit edilmiştir (Şekil 2, Tablo 1). Pirina da Elenolic acid, Hydroxy-decarboxymethyl, Apigenin, Pinoresinol, Gingerol ve Maslinic acid olmak üzere 6 farklı fenolik bileşik tespit edilmiştir (Şekil 4, Tablo 3) Kül de ise kara su ve pirina da aynı miktarlarda tespit edilen Pinoresinol ve Gingerol fenolikleri tanımlanmıştır (Şekil 3, Tablo 2). Benzer çalışmalarda tirozol ve hidroksitirozol’ün zeytinyağlarında baskın olan fenolik bileşikler olduğu belirtilmiştir [28,29]. Fenollerin miktarı zeytinin yetiştiği bölgenin koşullarına, ekstraksiyon metoduna ve depolama koşullarına bağlı olarak değişmektedir [30].

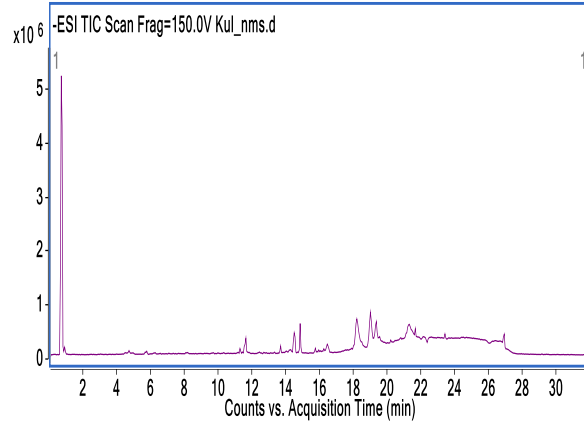


Şekil 2. LC/MS sonucu kara suda tespit edilen fenolik bileşikler

Tablo 1. LC/MS sonucu Kara su içeriğinde bulunan fenolik bileşiklerin miktarları

No	RT (dk)	Pik adı	Yükseklik
1	2.9	Hydroxytyrosol	153.05
2	3.3	Acyclodihydroe- lenolic acid hexoside	407.15
3	4.0	Elenolic acid	213.07
4	5.5	Oleuropin	377.14
5	7.3	Verbacoside	623.2
6	9.7	Taxifolin	303.2
7	10.8	Trihyd- roxy-octadecenoic acid	329.23

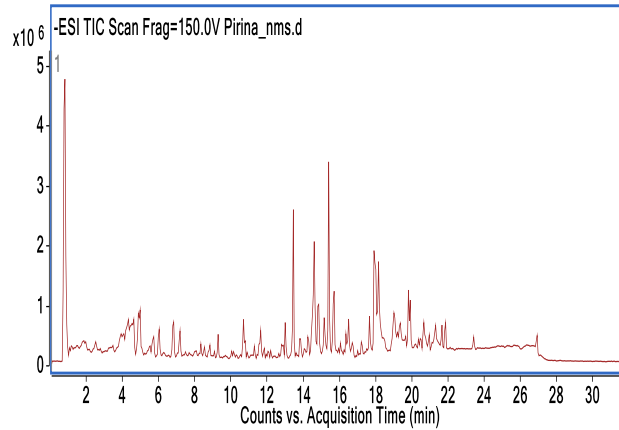
8	11.6	Pinoresinol	357.05
9	14.9	Gingerol	293.17
10	18.0	Maslinic acid	471.34



Şekil 3. LC/MS sonucu külde tespit edilen fenolik bileşikler

Tablo 2. LC/MS sonucu külde bulunan fenolik bileşiklerin miktarları

No	RT (dk)	Pik adı	Yükseklik
1	11.6	Pinoresinol	357.06
2	14.9	Gingerol	293.17



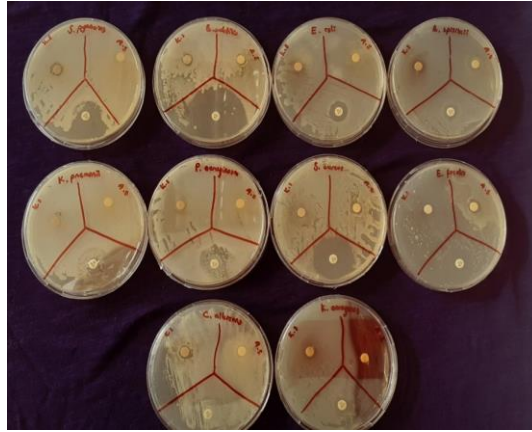
Şekil 4. LC/MS sonucu pirina da tespit edilen fenolik bileşikler

Tablo 3. LC/MS sonucu pirina içeriğinde bulunan fenolik bileşiklerin miktarları

No	RT (dk)	Pik adı	Yükseklik
1	4.9	Elenolic acid	229.07
2	7.1	Hydroxy-decarboxymethyl	199.09
3	10.8	Apigenin	269.04
4	11.6	Pinoresinol	357.05

5	14.9	Gingerol	293.17
6	18.0	Maslinic acid	471.34

Kara su ve pirina örneklerinin antimikrobiyal aktiviteleri incelendiğinde; *P. aeruginosa* ve *K. pneumoniae* dışındaki diğer bütün türlerde antimikrobiyal aktivite tespit edilmiştir. En iyi sonuç kara su örneklerinde ve *B. spizizenii*, *E. faecalis*, *K. aerogenes*, *S. pyogenes* ve *C. albicans*' da 0.3 cm olarak gözlemlenmiştir. Zeytin ve zeytin yan ürünlerinde bulunan oleuropeinin, mikroorganizmaların gelişme hızını geciktirdiği veya inhibe ettiği yapılan çalışmalarda gösterilmiştir [31-34]. Çok sayıda çalışmada oleuropein ve türevlerinin *B. cereus*, *E. faecalis*, *E. coli*, *H. influenzae*, *K. pneumoniae*, *L. plantarum*, *M. catarrhalis*, *P. fragi*, *S. enteritidis*, *S. typhi*, *S. aureus*, *S. carnosus*, *V. parahaemolyticus*, *V. cholerae*, *V. alginolyticus* ve küfler üzerinde üremeyi engelleyici etkisinin olduğunu göstermiştir [5,35-38].



Şekil 5. Kara su ve Pirinanın antimikrobiyal aktivite sonuçları

#### 4. Sonuç

Dünyadaki endüstriyel kaynaklı atıklar ve çeşitliliğinin zaman içinde arttığı düşünüldüğünde bu endüstrilerin atıklarının, yapılarındaki önemli bileşiklerden ötürü değerli maddelere dönüşme potansiyeline olduğu bilinmektedir. Ülkemiz için stratejik bir değeri olan zeytinin yağa dönüşümü esnasında meydana gelen zeytin yaprağı, pirina ve karasu gibi bileşikler de sahip oldukları fenolik bileşiklerden ötürü önem arz etmektedir. Bu bileşiklerin doğalkatki maddesi olarak kullanımı için, yan ürün olan zeytin yapraklarının, kara su ve pirina gibi ürünlerin değerlendirilme imkânına sahip olması ve taşıdıkları antimikrobiyal özellikler nedeniyle de sentetik kimyasallara alternatif olabileceği düşünülmektedir.

#### Çıkar Çatışması

Yazar(lar) bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

#### Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazar(lar) bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

### Kaynaklar

- [1] Souilem, S., Fki, I., Kobayashi, I., Khalid, N., Neves, M. A., Isoda, H., Sayadi, S., Nakajima, M. (2017). Emerging technologies for recovery of value-added components from olive leaves and their applications in food/feed industries. *Food and Bioprocess Technology*, 10(2), 229-248.
- [2] Xu, Y., Burton, S., Kim, C., Sismour, E. (2016). Phenolic compounds, antioxidant, and antibacterial properties of pomace extracts from four Virginia-grown grape varieties. *Food Science & Nutrition*, 4(1), 125-133.
- [3] Oskay, D., Oskay, M. (2009). Bitki sekonder metabolitlerinin biyoteknolojik önemi. *Ecological Life Sciences*, 4(2), 31-41.
- [4] Aytul, K. K. (2010). Antimicrobial and antioxidant activities of olive leaf extract and its food applications (Doktora Tezi), İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir-Türkiye.
- [5] Bisignano, G., Tomaino, A., Cascio, R. L., Crisafi, G., Uccella, L., Saija, A. (1999). On the In-vitro Antimicrobial Activity of Oleuropein and Hydroxytyrosol. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, (51), 971-974.
- [6] Esteve, C., Marina, M. L, García, M. C (2015). Novel strategy for the revalorization of olive (*Olea europaea*) residues based on the extraction of bioactive peptides. *Food Chem.* (167), 272–280.
- [7] Rodrigues, F., Pimente, F. B., Oliveira, M. B. P. P. (2015). Olive by-products: Challenge application in cosmetic industry. *Ind. Crops Prod.*(70), 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.027>
- [8] Vogel, P., Kasper Machado, I., Garavaglia, J., Zani, V. T., de Souza D., Morelo, S. D. B. (2014). Polyphenols benefits of olive leaf (*Olea europaea* L) to human health. *Nutricion Hospitalaria*, 31(3), 1427-1433.
- [9] Başoğlu, F. (2010). Yemeklik Yağ Teknolojileri. Dora Yayın Dağıtım, Bursa.
- [10] Dermeche, S., Nadour, M., Larroche, C., Moulti-Mati, F., Michaud, P. (2013). Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies. *Process Biochem.* (48), 1532–1552. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2013.07.010>
- [11] Filotheou, A., Ritzoulis, C., Avgidou, M., Kalogianni, E. P., Pavlou, A., Panayiotou, C. (2015). Novel emulsifiers from olive processing solid waste. *Food Hydrocoll.* (48), 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.02.029>
- [12] Muñio, I., Díaz, M. T., Apeleo, E., Pérez-Santaescolástica, C., Rivas-Cañedo, A., Pérez, C., Cañeque, V., Lauzurica, S., Fuente, J. (2017). Valorisation of an extract from olive oil waste as a natural antioxidant for reducing meat waste resulting from oxidative processes. *J. Clean. Prod.* (140), 24–932. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.175>
- [13] Negro, M. J., Manzanares, P., Ruiz, E., Castro, E., Ballesteros, M. (2017). The biorefinery concept for the industrial valorization of residues from olive oil industry, in: *Olive Mill Waste. Elsevier*, pp. 57–78. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805314-0.00003-0>
- [14] Manzanares, P., Ruiz, E., Ballesteros, M., Negro, M. J., Gallego, F. J., López-Linares, J. C., Castro, E. (2017). Residual biomass potential in olive tree cultivation and olive oil industry in

- Spain: valorization proposal in a biorefinery context. *Spanish J. Agric. Res.* 15, e0206. <https://doi.org/10.5424/sjar/2017153-10868>
- [15] Nunes, M. A, Pimentel, F. B., Costa, A. S. G., Alves, R. C., Oliveira, M. B. P. P. (2016). Olive by-products for functional and food applications: Challenging opportunities to face environmental constraints. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* (35), 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.04.016>
- [16] AGAPA.(2015). Evaluación de la producción y usos de los subproductos de las agroindustrias del olivar en Andalucía. *Cons. Agric. Pesca Desarro.* <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.14921.39520>
- [17] Nunes, M. A., Costa, A. S. G., Bessada, S., Santos, J., Puga, H., Alves, R. C, Freitas, V., Oliveira, M. B. P. P. (2018). Olive pomace as a valuable source of bioactive compounds: A study regarding its lipid- and water-soluble components. *Sci. Total Environ.* (644), 229–236. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.350>
- [18] Romero-García, J. M., Niño, L., Martínez-Patiño, C., Álvarez, C., Castro, E., Negro, M. J. (2014). Biorefinery based on olive biomass. State of the art and future trends. *Bioresour. Technol.* (159), 421–432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.062>
- [19] Ruiz, E., Romero-García, J. M., Romero, I., Manzanare, P., Negro, M. J, Castro, E. (2017). Olive-derived biomass as a source of energy and chemicals. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* (11), 1077–1094. <https://doi.org/10.1002/bbb.1812>
- [20] Lama-Muñoz, A., Rodríguez-Gutiérrez, G., Rubio-Senent, F., Fernández-Bolaños, J. (2012). Production, characterization and isolation of neutral and pectic oligosaccharides with low molecular weights from olive by-products thermally treated. *Food Hydrocoll.* (28), 92–104. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.11.008>
- [21] Araújo, M., Pimentel, F. B., Alves, R. C., Oliveira, M. B. P. P. (2015). Phenolic compounds from olive mill wastes: Health effects, analytical approach and application as food antioxidants. *Trends Food Sci. Technol.* (45), 200–211. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.06.010>
- [22] Rubio-Senent, F., Rodríguez-Gutiérrez, G., Lama-Muñoz, A., Fernández-Bolaños, J. (2012). New phenolic compounds hydrothermally extracted from the olive oil byproduct alperujo and their antioxidative activities. *J. Agric. Food Chem.* (60),1175–1186. <https://doi.org/10.1021/jf204223w>
- [23] Cioffi, G., Pesca, M. S., De Caprari, P., Braca, A., Severino, L., De Tommasi, N. (2010). Phenolic compounds in olive oil and olive pomace from Cilento (Campania, Italy) and their antioxidant activity. *Food Chem.* (121), 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.12.013>
- [24] Dalkılıç, B. (2018). Zeytinyağı Endüstrisi Yan Ürünlerinin Hayvan Besleme Alanında Değerlendirilme Olanakları. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(3), 904–913. <https://doi.org/10.31202/ecjse.433078>
- [25] Seçmeler, Ö., ve Üstündağ, G. Ö. (2016). Zeytinyağı Sektörü Atık ve Yan Ürünlerindeki Biyoaktif Maddelerin Değerlendirilmesi. *Dünya Gıda Dergisi*, May 2015.
- [26] Çelik, G., Seven, Ü., Güçer, Ş. (2008). Zeytin karasuyunun değerlendirilmesi. *I.Ulusal Zeytin Öğrenci Kongresi*, 1, 162–167.
- [27] Ouni, Y., Taamalli, A., Gómez-Caravaca, A. M., Segura-Carretero, A., Fernández-Gutiérrez, A., Zarrouk, M. (2011). Characterisation and quantification of phenolic compounds of extra-virgin

- olive oils according to their geographical origin by a rapid and resolute LC–ESI-TOF MS method. *Food Chem.*, (127), 1263-1267.
- [28] Boselli, E., Di Lecce, G., Strabbioli, R., Pieralisi, G., Frega, N. (2009). Are Virgin Olive Oils Obtained Below 27 °C Better than Those Produced at Higher Temperatures? *Food Sci Tech.*, (42), 748-757.
- [29] Alkan, D., Tokatli, F., Ozen, B.(2011). Phenolic characterization and geographical classification of commercial extra virgin olive oils produced in Turkey. *J Am Oil Chem Soc.*Basımda. doi 10.1007/s11746-011-1917-6.
- [30] Visioli, F., Poli, A., Gall, C. (2002). Antioxidant and Other Biological Activities of Phenols from Olives and Olive Oil. *Med Res Review*, (22), 65-75.
- [31] Sousa, A. I. C., Ferreira, R., Calhelha, P. B., Andrade, P., Valentao, R., Seabra, L., Estevinho, A., Bento and Pereira, J. A. (2006). Phenolics and antimicrobial activity of traditional stoned table olives 'alcaparra'. *Bioorg. Med. Chem.* (14), 8533-8538.
- [32] Sanchez, J. C, Alsina, M. K., Herrlein and Mestres, C. (2007). Interaction between the antibacterial compound, oleuropein, and model membranes. *Colloid Polym. Sci.* (285), 1351–1360.
- [33] Sudjana, A. N. C., D'Orazio, V., Ryan, N., Rasool, J., Ng, N., Islam, T. V, and Hammer, K. A. (2009). Antimicrobial activity of commercial *Olea europaea* (olive) leaf extract. *Int. J. Antimicrob. Age.* 33(5), 461-463.
- [34] Lee, O. H., Lee, B. Y. (2010). Antioxidant and antimicrobial activities of individual and combined phenolics in *Olea europaea* leaf extract. *Bioresour. Technol.* 101(10), 3751-3754.
- [35] Juven, B., Henis, Y. (1970). Studies on antimicrobial activity of olive phenolic compounds. *J. Appl. Bact.* (33), 721-32.
- [36] Tassou, C. C, and Nychas, G. J. (1995). Inhibition of *Salmonella enteritidis* by oleuropein in broth and in a model food system. *Lett. Appl. Microbiol.* (20), 120-124.
- [37] Aziz, N. H., Farag, S. F., Mousa, L. A., Abo-Zaid, M. A.(1998). Comparative antibacterial and antifungal effects of some phenolic compounds. *Microbios.* (93), 43–54.
- [38] Furneri, P. M., Marino, A., Saija, A., Uccella, N., Bisignano, G.(2002). In vitro antimycoplasmal activity of oleuropein. *Int. J. Antimicrob. Age.* (20), 293-296.

Research Article

## Evaluation of YOLOv8 Model Series with HPO for Object Detection in Complex Agriculture Domains

Jale BEKTAŞ 

Received: 06.03.2024

Accepted: 09.05.2024

Mersin University, Faculty of Engineering, Department of Computer Engineering, Mersin, Türkiye; jale@mersin.edu.tr

**Abstract:** In recent years, many studies have been conducted in-depth investigating YOLO Models for object detection in the field of agriculture. For this reason, this study focused on four datasets containing different agricultural scenarios, and 20 different trainings were carried out with the objectives of understanding the detection capabilities of YOLOv8 and HPO (optimization of hyperparameters). While Weed/Crop and Pineapple datasets reached the most accurate measurements with YOLOv8n in mAP score of 0.8507 and 0.9466 respectively, the prominent model for Grapes and Pear datasets was YOLOv8l in mAP score of 0.6510 and 0.9641. This situation shows that multiple-species or in different developmental stages of a single species object YOLO training highlights YOLOv8n, while only object detection extracting from background scenario naturally highlights YOLOv8l Model.

**Keywords:** YOLOv8 state-of-the-art networks; hyperparameter optimization; agricultural images; object detection

## Karmaşık Tarım Senaryoları Üzerinde Nesne Tespiti için HPO ile YOLOv8 Model Serisinin Değerlendirilmesi

**Özet:** Son yıllarda, tarım alanında nesne tespitine yönelik YOLO modellerini derinlemesine inceleyen birçok çalışma yapılmıştır. Bu nedenle bu çalışmada farklı tarımsal senaryolar içeren dört veri seti üzerine odaklanılmış ve YOLOv8 üzerinde HPO'nun (hiper parametrelerin düzenlenmesi) tespit yeteneklerinin anlaşılması amacıyla 20 farklı eğitim gerçekleştirilmiştir. Weed/Crop ve Pineapples veri setleri sırasıyla 0.8507 ve 0.9466 mAP skorunda YOLOv8n ile optimal ölçümlere ulaşırken, Grapes ve Pears veri setleri için öne çıkan model 0.6510 ve 0.9461 mAP skorunda YOLOv8l olmuştur. Bu durum birden fazla türün veya tek bir türün farklı gelişim aşamalarındaki nesnelere üzerinde YOLO eğitiminin YOLOv8n'i öne çıkardığını, yalnızca arka plan senaryosundan elde edilen nesne algılama görevinde ise YOLOv8l modelini doğal olarak öne çıkardığını göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** YOLOv8 state-of-the-art networkler; hiper parametre optimizasyonu; zirai görüntüler; nesne tespiti



## 1. Introduction

Deep learning-based models that provide state-of-the-art performance are very attractive in the domain of object detection problems [1-2]. These models combine the following merits: momentum with stable, fast, and real-time object detection in the recognition of objects with image properties in agricultural environments. Among the models developed for the solution of object recognition problems, YOLO (You Only Look Once) stands out in real-time object detection with its effective overall average precision (mAP) values [3]. On the other hand, images are complex due to the diversity of details in agricultural application data and YOLO methods can produce solutions that can more accurately express the data sets improving the evaluation performances [4] and optimizing the hyperparameters. Moreover, rectangular bounding boxes are the basis for object detectors that determine the region of each object sample more precisely than the traditional rule-based image processing techniques one of which is known as pixel-wise [5-6].

## 2. Literature Review

Nowadays, intelligent applications [7] in the domain of agriculture have become increasingly popular because taking management measures in various agricultural activities requires accurate adjustments according to the specific conditions of each agricultural process. As the number of objects and the interaction of objects increases in images containing real production data, the complexity of the problem increases exponentially. Especially when images with agricultural content are evaluated, these images may consist of fruits growing on trees, mature/unmatured fruit characteristics, multi-featured fruit groups in a bunch, complex agricultural field images containing different tree species, or complex structures requiring crop/weed detection. Most of the time, uncertainty in plant characteristics, subjectivity in expert evaluation, and lack of object labeling can lead to decreased object detector performances [8]. Unlike region-based detectors based on two stages phenomena such as the CNN (R-CNN) series, YOLO, all variations of which are referred to as one-stage detectors in computer vision, have demonstrated remarkable performance by combining region detection and object classification in simple structures to achieve speeds in higher performance. In the literature, prediction studies on agricultural images in recent years can be classified as object detection prediction by considering these two main detector groups:

- Convolutional Neural Network (CNN) based methods incorporate fine-tuned networks [9] for the detection of specific objects assisting some techniques for object visualization from VGG16 feature maps.
- Region-based Convolutional Neural Network (R-CNN) methods, although time-consuming a region-based strategy for object detection first determines the possible areas [10] of the object and then operate sequentially independent CNNs (Convolutional Neural Networks) in these areas. Despite this technique having significant performance, and two additional processes, it increases the number of operations on the image and results in a low FPS (Frames per second).
- Faster Region-based Convolutional Neural Network (Faster R-CNN) [11] based methods employ a CNN network and obtain fixed-size features from the topmost feature map. These methods detect objects by designing an effective region proposals algorithm that can solve detection efficiency problems.
- Mask R-CNN has previously been used in agricultural applications. Adding a mask prediction branch to the Faster R-CNN and Mask R-CNN is capable of revealing objects and inferring boundaries precisely [12].
- YOLOv7x and its other variants have recently been successfully applied in a variety of real-world applications, including object-to-object detection in images from X-ray-captured agricultural fields [13]. Studies have been conducted to measure speed and performance among many YOLO variants models such as the YOLOv5, YOLOv6, YOLOv7, and YOLOv7x [4].
- Architectures based on YOLOv8 variants are built on the capability of previous YOLO versions, adding new specific features to gradually increase performance [14]. Thanks to its ease of use and speed in real-time applications at different scales, YOLOv8's popularity has increased in a wide range of object detection and tracking, sample segmentation, and image classification processes.

Traditional image processing methods require some filtering processes to reveal the distinctive features in the image. Although researchers need to produce extra solutions suitable for many experimental processes and data in the complex parameter tuning stages, the model is prone to overfitting and the decisions it makes after training can be misleading. On the other hand, images are complex due to the diversity of details in agricultural application data, and deep learning as an object detection method can produce solutions that can more accurately express the dataset [15]. Some studies use the Faster R-CNN based on the ResNeXt-101 which is developed to extract prominent features to improve the detection capability of Faster R-CNN [16] or use R-CNN with VGG19 processed for weed identification [17]. The R-CNN series (including R-CNN, Fast R-CNN, Faster R-CNN, Mask-RCNN [18], and YOLO series (including YOLO-v1-v5) are mostly used in the agricultural field [19-20]. Wang et al. experiment with YOLOv8 and the other is the two-stage model Mask R-CNN that achieves precision rates exceeding 90% [21]. Therefore, it can be said that compared to traditional methods, to solve problems including complex agricultural datasets one-stage detectors are getting more popular thanks to their flexibility.

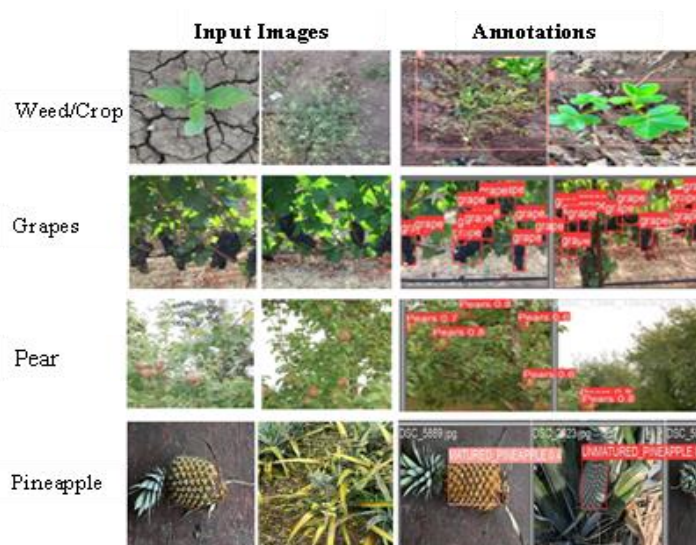
### 2.1. Paper Contribution

Architectures based on YOLOV8 variants were investigated based on images comprising complex agricultural environments. The prominent dynamics of the investigation can be summarized as follows:

- Using four different problem domains included for training with the newest versions of YOLOv8n, YOLOv8s, YOLOv8l, YOLOv8m, and YOLOv8x for feature representation.
- Investigating the YOLOV8-based versions supported by synthetic data augmentation strategy to gradually increase performance.
- Deeply understanding the YOLOv8 detection capability and practices in different agricultural scenarios. The objective for optimizing hyperparameters is that they provide a general measurement value for object detection in agricultural images containing different types of scenarios.

### 3. Data Materials

The network was trained and tested on Benchmark image datasets. While the Grapes, Pineapple and Pear datasets contain consequently 76, 1128, and 721 different-grown fruit images, the Weed/Crop dataset contains 644 weed plants at early growth and growth stages. Four datasets obtained from different sources included images from the field in different seasons and under different light and illumination conditions. Randomly selected sample images are depicted in Fig.1.



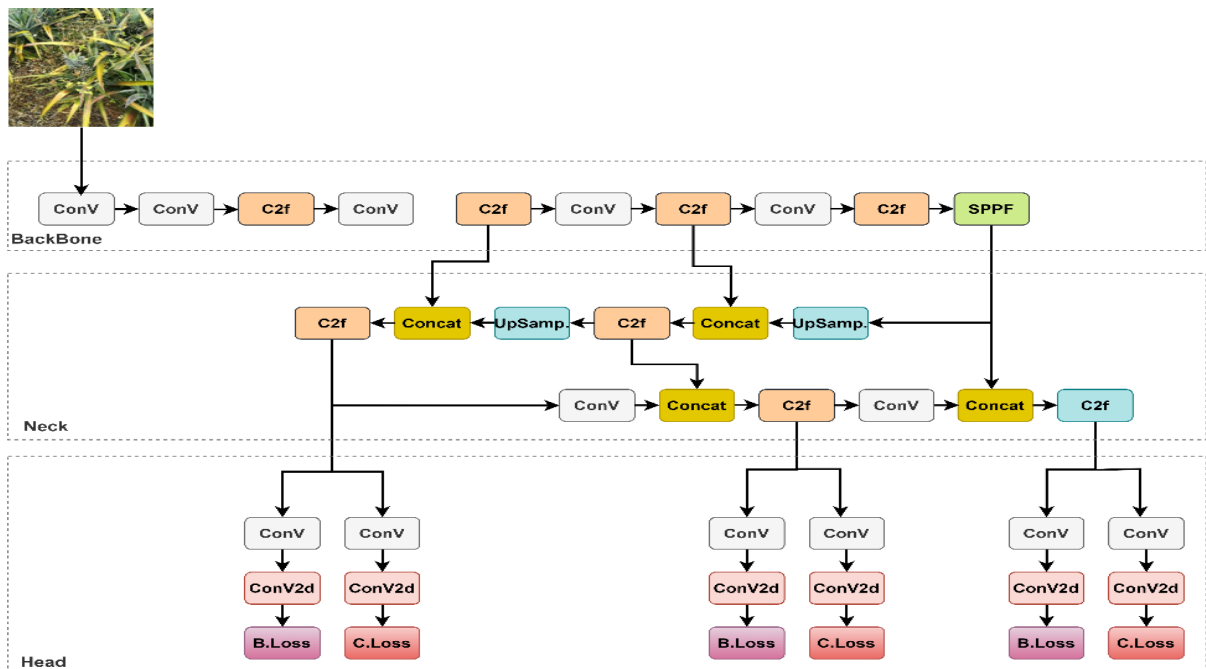
**Figure 1.** Sample input images and annotations randomly selected.

## 4. Methods

### 4.1. Overview of YOLOv8

YOLOv8 which has been maintained by Ultralytics Group is shared on GitHub environment. This open-source work, which includes different variants, is structured with features that can perform many tasks such as segmentation, classification, and object detection. [14]. YOLOv8 network structure is given in Fig.2. YOLOv8 comprises five versions, namely n based on 3.2Mparams, s based on 11.2Mparams, m based on 25.9Mparams, based on 43.7Mparams and x based on 68.2Mparams, with a robust network architecture developed over different models. Moreover, YOLOv8 incorporates three significant structures, including:

- The backbone is the main block of the network and comprises the C2f module that supports richer gradient flows, improving the feature extraction capacity of the backbone network.
- The Neck integrates the backbone and head and comprises SPPF and New CSP-PAN structures.
- The head is responsible for the production of final decisions to optimize the loss calculation process that is the basic structure of [21] Distribution Focal Loss.



**Figure 2.** Schematic summarized diagram for YOLOv8 with the Backbone, Neck, and Head blocks.

### 4.2. Hyperparameter Evaluation

Hyperparameter training is a time-consuming process, especially for deep learning networks. It can take decades of GPU processing to finish the entire process, as even training a single neural network to converge takes almost a day [22]. It is common to use any hyperparameter optimization toolkit, which bridges network training and hyperparameter tuning. Scikit-Optimize is the expanded library specified by many more frameworks. Several machine learning methods including probabilistic approaches, searching, and some other optimization algorithms. Common aspects of all these methods include their application to search algorithms, support for deep learning training frameworks, and application programs for experiments.

#### 4.2.1. Mosaic Augmentation

The Mosaic Augmentation method is a method that combines four randomly selected images from the training samples into a single image and creates unique diversity in object detection by using scales in various variations. YOLOv8 uses mosaic augmentation to speed up the training process.

### 5. Design of Experiment

When evaluating the object detector's F1 score, Precision (P) in Eq. (4.1) comprises True Positives (TP), False Positives (FP), Recall (R) in Eq. (4.2) comprises True Positives (TP) and False Negatives (FN), average precision mAP@0.5, and finally average precision mAP@0.5:0.95 are considered the most common metrics in every scenario [19] Basic definitions are obtained from the confusion matrix as follows: According to these metrics:

$$Precision(P) = \frac{TP}{TP+FP} \quad (4.1)$$

$$Recall(R) = \frac{TP}{TP+FN} \quad (4.2)$$

In this study, the number of weeds, the bunch of grapes, the pears, and the pineapple per image was recorded as a ground truth value. TP comprises the true positives which mean weeds with a bounding box for the Weed/Crop dataset, the bunch of grapes for the Grapes dataset, the pears for the Pears dataset, and the matured pineapples for the Pineapple dataset; FP corresponds to the false positives without weeds, without matured pineapples and the background for the rest of the datasets. FN indicates false negatives in case the target weed and matured pineapples are not detected. The IoU is calculated according to the difference between the bounding box that is obtained by the model and the ground truth. The trained model obtains a confidence score for each object separately, which it performs according to the YOLOV8 algorithm, and provides a TP using the bounding box coordinates. Precision recall curve area determines the average precision (AP) in Eq. (4.4).

$$F1 \text{ score} = 2x \frac{P \times R}{P+R} \quad (4.3)$$

$$Average \text{ Precision}(AP) = \int_0^1 P(R)dR \quad (4.4)$$

When discussing the outputs of the model, the average of the AP is used on a class-by-class basis and an average precision (mAP) value is obtained. The mAP value is more sensitive in measuring different precision values obtained from the recall function than the AP value measurements. In this study, consequently, three metrics were produced: F1 score in Eq. (4.3) and precision values using two different thresholds: mAP@0.5 and mAP@[0.5:0.95].

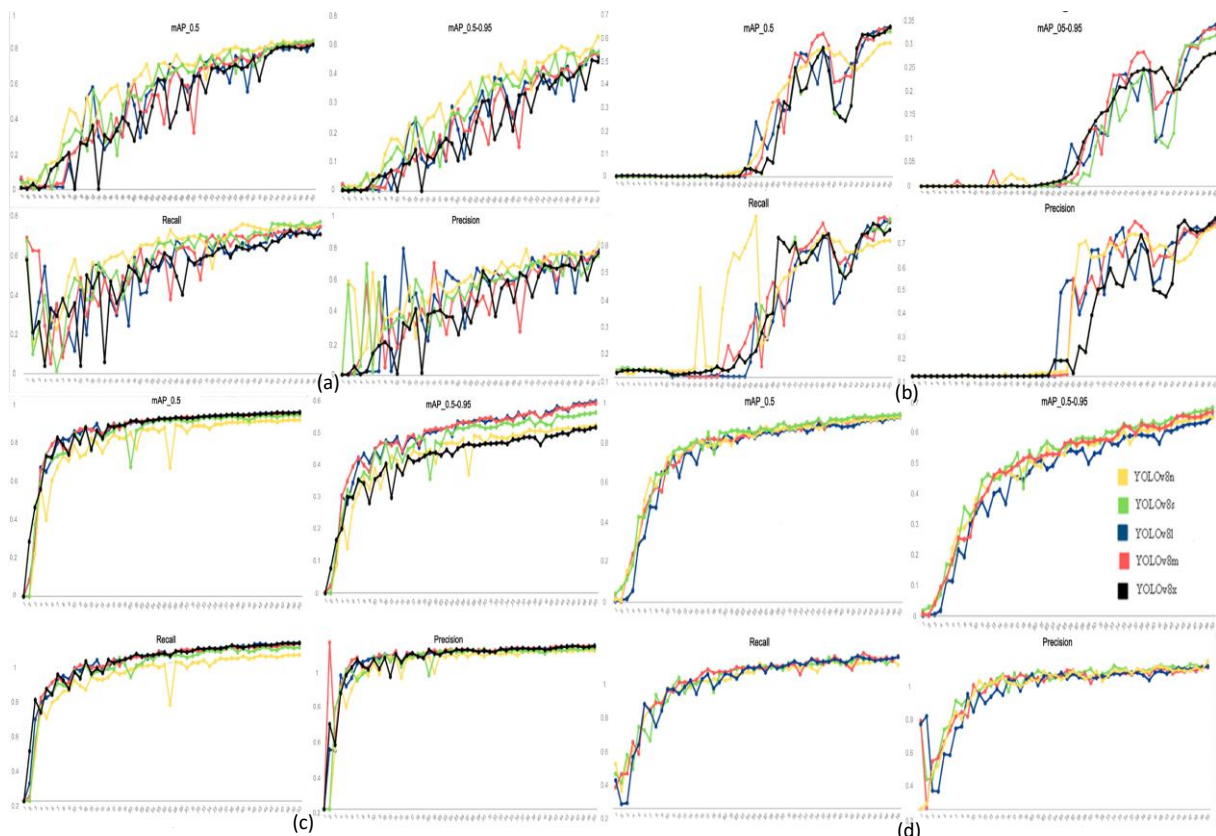
## 6. Experimental Results

### 6.1. Training Environments and Hyperparameter Settings

A 5-fold cross-validation Monte-Carlo procedure was employed partitioning the data randomly into training, validation, and test sets for model performance assessment using CoLaboratory (Google LLC, Mountain View, CA, USA) environment which has a speed option given as 280 FPS on an NVIDIA A100 TensorCore GPU. For the hyperparameter adjustment [23], the pixel size of the images of the input network was set to 640X640. The Stochastic Gradient Descent method was chosen as the model optimizer which is one of the most important hyperparameters. The weight decay value was given as 0.0005. The batch size was chosen as 16. The epoch number is fixed as 50 for all of the model training periods. The initial learning rate was chosen as 0.01 integrating the momentum value to 0.937. To boost the training process during mosaic augmentation the last ten epochs during YOLOv8 training, augmentation is frozen for image HSV (hue, saturation, and value) parameters were given consequently: h value was set to 0.015, s was set to 0.7, and v was set to 0.4. Translate and scale values were given as 0.1, flip left-right was set to 0.5, and finally, the mosaic parameter was set to 1.0.

### 6.2. Accuracy Assessment on the Validation Datasets

YOLOv8 Models were assessed in various ways across the Weed/Crop, Grapes, Pears, and Pineapple datasets and showed significant performance on validation processes. Performances of the five models on four datasets are resumed and depicted in Fig.3.



**Figure 3.** Different model scales of precision, recall, mAP@ 0.5, and mAP@0.5-0.95 for 50 epochs. (a)Weed/Crop scales, (b) Grapes dataset scales, (c) Pear dataset scales, (d) Pineapple dataset scales

Performance results and specifically F1 measures of best YOLO model versions for the five studied YOLO versions (YOLOv8n, YOLOv8s, YOLOv8l, YOLOv8m, and YOLOv8x), and best Model results were highlighted in bold. After 50 epochs during the training of the five studied Models on the four datasets, the results revealed that the performance decreased drastically with the existing Grapes dataset results. Among YOLOv8 model measurements, YOLOv8n obtained the highest P with 0.8949 on the Pear dataset, while YOLOv8n obtained the best R with 0.8568, mAP@0.5 with 0.9466 and mAP@0.5:0.95 with 0.6815 on the Pineapple dataset which makes YOLOv8n the most appropriate Model for the Pineapple dataset. Among YOLOv8 model measurements, YOLOv8s obtained the best P with 0.9094 and mAP@0.5 with 0.9509 on the Pear dataset, while YOLOv8s obtained the best R with 0.9059 and mAP@0.5:0.95 (0.6498) on the Pineapple dataset. YOLOv8l obtained the best P with 0.9266, the best R with 0.9155, and mAP@0.5 with 0.9509 on the Pear dataset. YOLOv8m obtained the best P (0.9196), the best R with 0.9110, and mAP@0.5 with 0.9613 on the Pear dataset. Among YOLOv8 model measurements, YOLOv8x gained the best P with 0.9232 and mAP@0.5 with 0.9631 on the Pear dataset, while YOLOv8x obtained the best R with 0.9883 and mAP@0.5:0.95 with 0.6476 on the Pineapple dataset

Among the five studied YOLO versions, YOLOv8n superimposed the Weed/Crop dataset for all the metrics resulting in P with 0.8341, R with 0.7725, mAP@0.5 with 0.8507, mAP@0.5:0.95 with 0.5609, and F1 with 0.8015. Among the five studied YOLO versions, YOLOv8n superimposed the Pineapple dataset for all the metrics resulting in P with 0.8885, R with 0.8568, mAP@0.5 with 0.9466, mAP@0.5:0.95 with 0.6815, and F1 with 0.8810. YOLOv8l surpassed the other four studied YOLO versions for the Grapes and Pear datasets. YOLOv8l trials resulted in P with 0.6639, R with 0.5787, mAP@0.5 with 0.6510, mAP@0.5:0.95 with 0.3433, and F1 with 0.6186 for the Grapes dataset. Similar to these results, YOLOv8l obtained P with 0.9266, R with 0.9155, mAP@0.5 with 0.9641, mAP@0.5:0.95 with 0.5975, and F1 with 0.9210 for the Pear dataset that is the best experiment results overall the studied datasets.

**Table 1.** Performance and F1 scores of YOLOv8 model measurements for the five studied YOLO versions (YOLOv8n, YOLOv8s, YOLOv8l, YOLOv8m, and YOLOv8x).

Dataset	Model	P	R	mAP@0.5	mAP@0.5:0.95	F1
Weed/Crop	<i>YOLOv8n</i>	0.8341	0.7725	0.8507	0.5609	0.8015
	YOLOv8s	0.8209	0.7713	0.8423	0.5365	0.7959
	YOLOv8l	0.8386	0.7464	0.8369	0.5168	0.7898
	YOLOv8m	0.8208	0.7472	0.8294	0.5136	0.7822
	YOLOv8x	0.8272	0.7085	0.8239	0.5133	0.7632
Grapes	YOLOv8n	0.6465	0.5091	0.5888	0.2809	0.5696
	YOLOv8s	0.6807	0.5499	0.6296	0.3206	0.6083
	<i>YOLOv8l</i>	0.6639	0.5787	0.6510	0.3433	0.6186
	YOLOv8m	0.6591	0.5829	0.6439	0.3346	0.6183
	YOLOv8x	0.6806	0.5499	0.6296	0.3206	0.6083

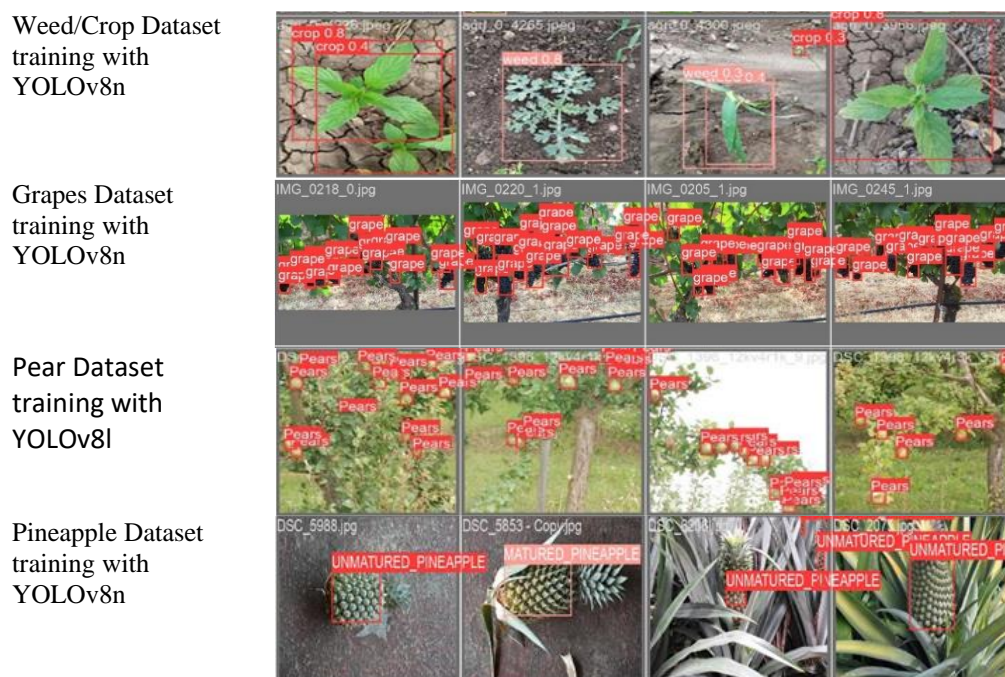
Pear	YOLOv8n	0.8949	0.8448	0.9238	0.5237	0.8691
	YOLOv8s	0.9094	0.8882	0.9509	0.5630	0.8986
	YOLOv8l	0.9266	0.9155	0.9641	0.5975	0.9210
	YOLOv8m	0.9196	0.9110	0.9613	0.5914	0.9152
	YOLOv8x	0.9232	0.9137	0.9631	0.6031	0.9184
Pineapple	YOLOv8n	0.8885	0.8568	0.9466	0.6815	0.8810
	YOLOv8s	0.8575	0.9059	0.9350	0.6498	0.8753
	YOLOv8l	0.8579	0.9041	0.9333	0.6519	0.8803
	YOLOv8m	0.8519	0.9107	0.9427	0.6685	0.8803
	YOLOv8x	0.8486	0.9883	0.9252	0.6476	0.9131

It can be observed from Table 1 that YOLOv8n is the prior Model for the Weed/Crop and Pineapple datasets, while YOLOv8l is the prior Model for the Grapes and Pear datasets. Additionally, multiple-species distinctions or in different developmental stages of a single-species object YOLO training were supported by Table 2 with YOLOv7 variants. It has been observed that the experiments presented in Table are lower in proportion than the results obtained on the same dataset with YOLOv8n. Comparisons made for YOLOv8 variants over different object detection scenarios in the same domain are given in Table 3.

**Table.2.** Performance comparisons of YOLOv7 variants on the Weed/Crop dataset

Model	P	R	F1	mAP@0.5
YOLOv7	0.74	0.73	0.74	77.26
YOLOv7x	0.81	0.75	0.81	82.90

Weed/Crop detection training was also evaluated with YOLOv7 and YOLOv7x. TP comprises the true positives which mean weeds with a bounding box for the Weed/Crop dataset, the matured pineapples for the Pineapple dataset, while TP comprises the bunch of grapes for the Grapes dataset, and the pears for the Pears dataset. FP corresponds to the false positives without weeds for the Weed/Crop dataset, without matured pineapples for the Pineapple dataset, and the background for the rest of the datasets. These two scenarios were observed on four datasets, and based on the objectives of the datasets in object detection (Weed/Crop and Pineapple detect two separate object types, Grapes and Pear datasets distinguish between objects and ground), it was observed that they were naturally grouped in pairs and were successful in two separate YOLOv8 Models. As shown in Fig.4., the highest sensitivity detection was obtained because of the morphology of the pear fruit and tree pattern on all YOLO training models.



**Figure 4.** Sample detections on the YOLOV8 versions with the most accurate models on four datasets.

**Table.3.** YOLOv8 object detection studies in the agriculture domain

Models	Dataset Domain	P	R	mAP@0.5
[12] YOLOv8n	Rapaseed Pod De- tection	0.98	0.99	0.99
[14] YOLOv8x	Pest-Infected Leaf Region	0.75	0.65	0.67
[25] YOLOv8m	Insect detection on PlantDoc dataset	0.752	0.549	0.627
[26] YOLOv8s	Strawberry ripe- ness detection	0.90	0.79	0.93

## 7. Discussion

When identifying crops in agricultural environments, generalization problems often occur due to structural differences in the crops' size changes over time. In this study, four different data sets were analyzed with YOLO-v8, in which different variants were used to detect the temporal change of the crop, distinguish it from different objects, or separate it from other components in the environment. Additionally, synthetic augmentation of the dataset in lower fidelity, slightly distorted but realistic images by manual marking (especially in images containing objects with transitions to each other) helped to reduce overfitting and improved the generalization ability in object detection, as can be seen from the F1 values in Table 1. While Weed/Crop and Pineapple datasets reached the most sensitive and accurate measurements with YOLOv8n in F1-score and mAP@0.5 measurements, the prominent model for Grapes and Pear datasets was YOLOv8l. The lowest sensitivity detection was obtained for the Grapes dataset that remained under an F1-score of 0.62. Relatively low results compared to other ex-



periments on the grape dataset may depend on several factors including different tree species, leaf morphologies, weather, and season conditions affecting the grape bunch view in the images [24]. Multiple species or in different developmental stages of a single species object YOLO training achieved with mAP score of 0.8507 for Weed/Crop, with mAP score of 0.9466 for matured/unmatured pineapple detection. Although satisfactory outputs are obtained from investigations on datasets, efforts still need to be made to improve the overall accuracy in complex problems such as grapes bunch detection.

## 8. Conclusion

YOLOv8's popularity has increased in a wide range of object detection and tracking, sample segmentation, and image classification processes because of its model practices and speed in real-time applications in different environments. Therefore, in this study, a total of 20 trainings were carried out by applying similar hyperparameters on YOLOv8 models to enable object detection in 4 different datasets. The Mosaic image augmentation technique was used to increase image diversity. Experiments have produced surpassing results on two models of YOLOv8. While Weed/Crop and Pineapple datasets reached the most sensitive and accurate measurements with YOLOv8n in F1-score and mAP@0.5 measurements, the prominent model for Grapes and Pear datasets was YOLOv8l. This situation shows that multiple-species or in different developmental stages of a single species object YOLO training highlights YOLOv8n, while only object detection extracting from background scenario naturally highlights YOLOv8l Model.

This research proposes to deeply understand the YOLOv8 detection capability and practices in different agricultural scenarios by using YOLOv8 models on four datasets. The objectives that are based on regularizations of the hyperparameters measure the closeness between the estimated and experimental records for different object detection. These regulations have concluded the study by highlighting two models, namely YOLOv8n and YOLOv8l. Although the results obtained from experiments on different datasets are satisfactory, efforts still need to be made to improve the overall accuracy in complex problems such as grapes bunch detection.

## Future Work

Since it is difficult to accurately label the entire area of a single object in a manual labeling process, hybrid use of detection methods with a clustering method can improve performance. As future works, YOLOv8 models can be compound together with a density-based clustering method.

## Conflict of interest

The Author reports no conflict of interest relevant to this article.

## Research and publication ethics statement

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

## References

- [1] Jin, X., Sun, Y., Che, J., Bagavathiannan, M., Yu, J., & Chen, Y. (2022). A novel deep learning-based method for detection of weeds in vegetables. *Pest Management Science*, 78(5), 1861-1869.

- [2] Andaç, İ. M. A. K., Doğan, G., ŞENGÜR, A., & Ergen, B. (2023). Asma Yaprağı Türünün Sınıflandırılması için Doğal ve Sentetik Verilerden Derin Öznitelikler Çıkarma, Birleştirme ve Seçmeye Dayalı Yeni Bir Yöntem. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 9(1), 46-55.
- [3] Dahirou, Z., & Zheng, M. (2021). Motion Detection and Object Detection: Yolo (You Only Look Once). In *2021 7th Annual International Conference on Network and Information Systems for Computers (ICNISC)*, Guiyang, China, IEEE, 250-257.
- [4] Strand, J. F. (2000). Some agrometeorological aspects of pest and disease management for the 21st century. *Agricultural and Forest Meteorology*, 103(1-2), 73-82.
- [5] Dominguez-Sanchez, A., Cazorla, M., & Orts-Escolano, S. (2018). A new dataset and performance evaluation of a region-based cnn for urban object detection. *Electronics*, 7(11), 301.
- [6] Joseph, E. C., Bamisile, O., Ugochi, N., Zhen, Q., Ilakoze, N., & Ijeoma, C. (2021). Systematic Advancement of Yolo Object Detector For Real-Time Detection of Objects. In *2021 18th International Computer Conference on Wavelet Active Media Technology and Information Processing (ICCWAMTIP)*, Chengdu, China, IEEE, 279-284.
- [7] Sengupta, S., Basak, S., Saikia, P., Paul, S., Tsalavoutis, V., Atiah, F., ... & Peters, A. (2020). A review of deep learning with special emphasis on architectures, applications, and recent trends. *Knowledge-Based Systems*, 194, 105596.
- [8] Cheng, G., & Han, J. (2016). A survey on object detection in optical remote sensing images. *ISPRS journal of photogrammetry and remote sensing*, 117, 11-28.
- [9] Menikdiwela, M., Nguyen, C., Li, H., & Shaw, M. (2017). CNN-based small object detection and visualization with feature activation mapping. In *2017 international conference on image and vision computing*, New Zealand (IVCNZ), IEEE, 1-5.
- [10] Girshick, R., Donahue, J., Darrell, T., & Malik, J. (2014). Rich feature hierarchies for accurate object detection and semantic segmentation. In *Proceedings of the IEEE conference on computer vision and pattern recognition*, 580-587.
- [11] Sa, I., Ge, Z., Dayoub, F., Uproft, B., Perez, T., & McCool, C. (2016). Deepfruits: A fruit detection system using deep neural networks. *Sensors*, 16(8), 1222.
- [12] Wang, N., Liu, H., Li, Y., Zhou, W., & Ding, M. (2023). Segmentation and Phenotype Calculation of Rapeseed Pods Based on YOLO v8 and Mask R-Convolution Neural Networks. *Plants*, 12(18), 3328.
- [13] Liu, K., Tang, H., He, S., Yu, Q., Xiong, Y., & Wang, N. (2021). Performance validation of YOLO variants for object detection. In *Proceedings of the 2021 International Conference on Bioinformatics and intelligent computing*, New York, NY, United States, 239-243.
- [14] Zhu, R., Hao, F., & Ma, D. (2023). Research on Polygon Pest-Infected Leaf Region Detection Based on YOLOv8. *Agriculture*, 13(12), 2253.
- [15] Zhang, K., Wu, Q., & Chen, Y. (2021). Detecting soybean leaf disease from synthetic image using multi-feature fusion faster R-CNN. *Computers and Electronics in Agriculture*, 183.
- [16] Mu, Y., Feng, R., Ni, R., Li, J., Luo, T., Liu, T., ... & Hu, T. (2022). A Faster R-CNN-Based Model for the Identification of Weed Seedling. *Agronomy*, 12(11).

- [17] Quan, L., Feng, H., Lv, Y., Wang, Q., Zhang, C., Liu, J., & Yuan, Z. (2019). Maize seedling detection under different growth stages and complex field environments based on an improved Faster R-CNN. *Biosystems Engineering*, 184.
- [18] Jabir, B., Moutaouakil, K. E., & Falih, N. (2023). Developing an Efficient System with Mask R-CNN for Agricultural Applications. *Agris on-line Papers in Economics and Informatics*, 15(1).
- [19] Dang, F., Chen, D., Lu, Y., & Li, Z. (2023). YOLOWeeds: A novel benchmark of YOLO object detectors for multi-class weed detection in cotton production systems. *Computers and Electronics in Agriculture*, 205.
- [20] Gallo, I., Rehman, A. U., Dehkordi, R. H., Landro, N., La Grassa, R., & Boschetti, M. (2023). Deep Object Detection of Crop Weeds: Performance of YOLOv7 on a Real Case Dataset from UAV Images. *Remote Sensing*, 15(2).
- [21] Wang, F., Fu, X., Duan, W., Wang, B., & L, H. (2023). Visual Detection of Lost Ear Tags in Breeding Pigs in a Production Environment Using the Enhanced Cascade Mask R-CNN. *Agriculture*, 13(10), 2011.
- [22] Altun, S., & Talu, M. F. (2021). Derin sinir ağları için hiperparametre metodlarının ve kitlelerinin incelenmesi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 12(2), 187-199.
- [23] Wang, C.-Y., Bochkovskiy, A., Liao, H.-Y.M.(2022). YOLOv7: Trainable bag-of-freebies sets new state-of-the-art for real-time object detectors. *In Proceedings of the IEEE/CVF conference on computer vision and pattern recognition*, 7464-7475.
- [24] Sozzi, M., Cantalamessa, S., Cogato, A., Kayad, A., & Marinello, F. (2022). Automatic bunch detection in white grape varieties using YOLOv3, YOLOv4, and YOLOv5 deep learning algorithms. *Agronomy*, 12(2), 319.
- [25] Giakoumoglou, N., Pechlivani, E. M., & Tzovaras, D. (2023). Generate-Paste-Blend-Detect: Synthetic dataset for object detection in the agriculture domain. *Smart Agricultural Technology*, 5, 100258.
- [26] Yang, S., Wang, W., Gao, S., & Deng, Z. (2023). Strawberry ripeness detection based on YOLOv8 algorithm fused with LW-Swin Transformer. *Computers and Electronics in Agriculture*, 215, 108360.

Araştırma Makalesi

## ZnO Katkılı PCL+PVC-N<sub>3</sub> Polimerlerinin Yapısal ve Optiksel Özellikleri

Handan AYDIN 

Munzur Üniversitesi, Pertek Sakine Genç Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve  
Teknikler Bölümü, Optisyenlik Programı, Tunceli, Türkiye; haydin@munzur.edu.tr  
Gönderim: 18.03.2024  
Kabul: 26.05.2024

**Özet:** Bu çalışmada poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) ile Poli(vinil klorür) (PVC-N<sub>3</sub>) blendleri üretilmiş olup, ZnO yarıiletken ilavesi ile oluşan kompozit araştırılmıştır. Öncelikle PCL ve PVC-N<sub>3</sub> uygun bir çözelti içerisinde homojenizatör yardımıyla uzun süre karıştırılarak elde edilmiştir. Aynı bir yerde aynı çözümü ile karıştırılan ZnO hazırlanan blendde eklenerek, değişen ZnO oranına göre polimer karışımında meydana gelen farklılıklar incelenmiştir. %5, %10, %15 oranlarında ZnO yarıiletkeni eklenmiştir. Hazırlanan numunelerin yapısal sonuçları XRD ve SEM analizleri ile incelenmiştir. ZnO katkılı kompozitlerinin optik özellikleri UV-VIS spektrometresi ile karakterize edilmiştir. Numunelerin XRD (X-ışını Difraksiyonu) spektrumlarında hekzagonal wurtzite yapılı ZnO'nin varlığını göstermiştir. SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) analizlerinde ise yapıda kümelenmenin artması görülmüş olup; polimer blendinin katkıyla yüzey pürüzlülüğünü değiştirdiğini göstermektedir. Buna ilaveten; PCL+PVC-N<sub>3</sub> karışımının ZnO ile optiksel etkileşimi UV-Vis spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. UV-Vis ölçümleri kullanılarak numunelerdeki yasak enerji aralıklarındaki değişimler çeşitli uygulamalar için iyileştirme gösterecek şekilde belirlenmiştir. ZnO-PCL+PVC-N<sub>3</sub> kompozitlerinin optik enerji bant aralıkları artan katkı içeriğiyle değişiklik gösterdiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** PCL ve PVC-N<sub>3</sub> polimer; çinko oksit; optik özellikler

## Structural and Optical Properties of ZnO-doped PCL+PVC-N<sub>3</sub> Polymers

**Abstract:** In this study, poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) and poly(vinyl chloride) (PVC-N<sub>3</sub>) blends were produced and the composite formed by the addition of ZnO semiconductor was investigated. First of all, PCL and PVC-N<sub>3</sub> were obtained by mixing in a suitable solution with the help of a homogenizer for a long time. ZnO, which was mixed with the same solvent in a separate place, was added to the prepared blend and the changes in the polymer blend were examined according to the changing ZnO ratio. 5%, 10%, 15% ZnO semiconductor was added. The structural results of the prepared samples were analyzed by XRD (X-Ray Diffraction) and SEM (Scanning Electron Microscopy) analysis.

The optical properties of ZnO doped composites were characterized by UV-VIS spectrometry. XRD spectra of the samples showed the presence of ZnO with hexagonal wurtzite structure. SEM analysis showed increased clustering in the structure, indicating that the polymer blend changes the surface roughness with doping. In addition, the interaction of PCL+PVC-N3 blend with ZnO was also investigated using UV-Vis spectroscopy. Using UV-Vis measurements, the changes in the forbidden energy ranges of the samples were determined to show improvements for various applications. The optical energy band gaps of ZnO-PCL+PVC-N3 composites were found to change with increasing doping content.

**Keywords:** PCL and PVC-N3 polymer; zinc oxide; optical properties

---

## 1. Giriş

Son zamanlarda alternatif enerji ve biyomühendislik uygulamaları için geliştirmekte olan birkaç materyale özellikle polimer kompozitlere ilgi giderek artmaktadır [1]. Ancak, fiziksel özelliklerinin araştırılması ve iyileştirilmesi gelişen uygulamalar için hala önemli bir araştırma konusudur. Yıllardır çevresel kaygılar ve petrol kaynaklarının sınırlılığı, biyomühendislikte umut verici bir uygulama alanı sunan poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) gibi biyolojik olarak parçalanabilen ve biyo esaslı polimerlerin üretimine yönelik toplu araştırmalara neden olmaktadır [2,3]. PCL çeşitli ortamlarda çözünürlüğü nedeniyle kullanışlı ve sık tercih edilen bir polimer olup oda sıcaklığında çözücü ve yarı serttir [4,5]. PCL yi ilgi odağı yapan özellikle tıbbi kullanımlardaki çekiciliği, biyoyumlu olması, geçirgen olması ve canlı organizmalar için toksik olmamasıdır [6,7]. En iyi uygulamaları paketlemede ve tarımsal sektördedir ve de birçok çözücü veya bileşikle kolayca reaksiyona girebilir [7,8]. Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) ve polylactide (PLA) gibi alifatik polyesterler; ilaç dağıtımı ve doku mühendisliği gibi cerrahi alanlarda kullanımından dolayı ilgi giderek artmaktadır [9,10]. Bu malzemelerin farklı optik özellikler sunduğu da görülmüştür. Örneğin absorpsiyon yoğunluğu 280 nm civarında ve yasak enerji aralığı 4.4 eV civarında olduğu gözlemlenmiştir [4,11-13]. Bazı araştırmalarda ise PCL esaslı nanokompozitlerin fizikokimyasal özellikleri incelendiğinde 260-290nm aralığı ve 190-220 nm dalga boyunda PCL ye bağlı iki bant görülmüştür. Bu bantlar sırasıyla ester karbonilin  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelmektedir [13]. PCL nin performansı az miktarda nanopartikül ekleyerek kolayca arttırabilmektedir [1,14]. Nanomalzemeler yüksek yüzey reaktivitesinden dolayı polimere katkılanmasıyla özelliklerini değiştirebilmektedir [1,5]. Üstelik kuantum sınırlama etkileriyle ilişkilendirilerek farklı polimerler ile etkileşim özelliklerine sahiptirler [15,16]. Bazı nanopartiküllerin PCL nin bozunma sürecini hızlandırdığı gözlemlenmiştir [17,18]. PCL, biyolojik olarak uyumlu, geçirgen ve parçalanabilir ve de hidrofobik bir yarı kristaldir [19,20]. PCL biyolojik olarak emilebilir ve canlı organizmalar için toksit değildir [10]. Dünyada ilk sırada sentetik polimer olarak polyethylene ve polypropylene gelmektedir. PVC ise bu polimerlerden sonra gelen 3. en çok kullanılan polimerdir [21,22].  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  formüle sahip olan PVC, petrokimyasal bitkilerden petrol, tuz ve doğal gazdan elde edilir [23,24]. Etilen ve klordan üretilen vinyl chloride PVC nin monomerini oluşturmaktadır [25]. Karbon, hidrojen ve klor atomlarından

oluşan PVC yanıcı özelliği olmayan bir maddedir ve bundan dolayı da boyamada, yiyecek ve içecek kaplarında, tıbbi malzemelerde, sulama boruları gibi alanlarda kullanılmaktadır [26]. Polivinil klorür (PVC), çok sayıda uygulama alanına sahip değerli bir endüstriyel polimerdir [27]. Düşük maliyetli, yüksek geri kazanım oranı ve mükemmel elektriksel ve korozyon direncinin bir sonucu olarak endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır [28]. PVC elektrik hatlarının inşasında yalıtım maddesi olarak da en yaygın kullanılan bir polimer çeşididir. Düşük fiyat üretim kolaylığı ve sertlik gibi özellikleri nedeniyle bu polimerler termoplastik malzemeler olarak da kullanılmaktadır [29]. Polivinil klorürün, pencereler, çerçeveler, döşemeler, borular, panjurlar, duvar kağıtları hortumlar, kablolar ve teller, kaplamalar, platisoller, ambalajlar, tıbbi tüpler ve kan torbaları gibi uygulama ve kullanım alanlarına sahiptirler [30,31]. Bundan ötürü, son yıllarda PVC nin geri dönüşümü için yapılan kimyasal modifikasyonlar büyük ilgi görmektedir [32]. PVC genellikle çeşitli polimerlerle karıştırılır [33-35]. Polimer karışımı, yeni özellikler elde etmek için ve yüksek performans sağlamak için fiziksel veya kimyasal etkileşimleri kullanılarak iki veya daha fazla polimerlerin birleşimi içindir [36]. Poly-Vinly chloride azide (PVC-N<sub>3</sub>) ise PVC ve sodium azide'nin (NaN<sub>3</sub>) bir reaksiyonu olarak bazı Cl atomlarıyla N<sub>3</sub> moleküllerinin yer değiştirmesi sonucu sentezlenmiştir [37,38].

ZnO nanopartikülleri önemli elektrokimyasal özelliklere ve fizikokimyasal özelliklere, özellikle de optik özelliklere sahiptir [35]. II-VI grubuna ait olan Çinko oksit (ZnO), katkı maddeleri geniş ve yüksek eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip, oda sıcaklığında n tipi bir yarıiletken metal oksit olup yasak enerji aralığı 3.33 ev civarında doğrudan bant aralığına sahiptir [39,40]. ZnO, yüksek görünür geçirgenliği (%90) ve yüksek elektron hareketliliği (115-155 cm<sup>2</sup>/V.s) ile toksik değildir. Geniş bant aralığına sahip malzemeler her zaman iyi sonuçlar verirler. Genel koşullar altında ağırlıklı olarak hekzagonal wurtzite yapısına sahiptir [41,42]. Bu özellikler ZnO'yu çeşitli optik ve elektronik alanlarda oldukça uygulanabilir kılmaktadır. Ek olarak, ZnO'nun biyoyumluluk gösterdiğini ve benzersiz düzeyde mekanik, termal ve kimyasal kararlılık sergilediğini belirtmek gerekir [43]. Ayrıca ZnO'nun dikkat çekici performansı elektronik, optik ve fotonik alanlarda örneğin UV lazerler, ışık yayan diyotlar, güneş pilleri, nano jeneratörler, gaz sensörleri ve fotodedektörler gibi uygulamalar için ilgi çekici olmaktadır [42,44].

ZnO yarıiletkenini, hazırlanan polimer blendine katkıladığımızda yüksek performans sağlamak, teknolojiye kullanım alanını genişletmek ve malzemenin iletkenlik özelliğindeki değişimini görmek için bu çalışma yapılmıştır.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Numunelerin Elde Edilmesi ve Sentezlenmesi

PVC, PETKİM şirketinden satın alınmış olup, ortalama molekül ağırlığı (Mn) 63.000 g/mol'dür. ε-kaprolakton ve çözücü olarak kullanılan Tetrahidrofuran (THF) (%99,9) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. PVC literatürde daha önce araştırılan azidleme reaksiyonuna göre gerçekleştirildi [38]. PCL ise molekül ağırlığı 80.000 g/mol olup Sigma-Aldrich'ten alınmıştır. ZnO tozu ise Sigma Aldrich'ten %99.9 saflıkta alınmıştır.

### **2.1.1. Poli(vinil klorür) (PVC-N<sub>3</sub>) Sentezi**

PVC, dimetil formamid (DMF) içinde çözülerek içerisine sodyum azid ilave edilmiştir. Argon gazı ile reaksiyonu sonucunda oluşan tuz ayrılarak çöktürme işlemleri tekrarlanarak vakumlu fırında kurutularak elde edilmiştir [38].

### **2.2. Numunelerin Hazırlanması**

Bu çalışmada; sabit değerlerde karıştırılan PVC-N<sub>3</sub> ile PCL co-polimerlerine katkı olarak farklı oranlarda ZnO ilave edilmiştir. ZnO katkılı PCL+PVC-N<sub>3</sub> filmlerini hazırlamak için öncelikle 0.1 gram tartılan PVC-N<sub>3</sub>, 5 ml tetrahidrofuran (THF) de çözüldü. Ayrı bir yerde çözünen 0.4 gram PCL, PVC-N<sub>3</sub> ile karıştırıldı. Belli oranlarda hazırlanan ZnO ise THF ile çözülerek hazırlanan karışım içine ilave edilmiştir. Daha sonra 24 saat 37<sup>0</sup> de etüvde bekletilerek polimerler hazırlandı. Bu işlemler her ZnO katkı oranı için tekrarlandı.

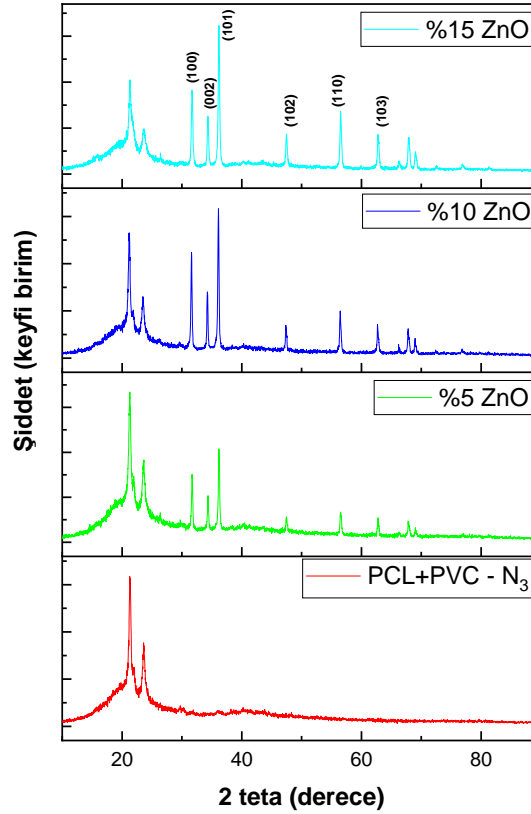
### **2.3. Karakterizasyon Teknikleri**

Hazırlanan ZnO katkılı PCL+PVC-N<sub>3</sub> filmlerinin yapısal ve optik analizleri araştırıldı. Mikro-yapısal analizlerini araştırmak için XRD ve SEM sonuçları incelenmiştir. Numunelerin kristallik özellikleri oda sıcaklığında Rigaku miniflex600 difraktometre kullanılarak  $\lambda=0.15406$  nm dalga boyunda x-ışını kırınımı ile karakterize edilmiştir. XRD desenleri oda sıcaklığında 40 kV voltaj ve 15 mA akım ile kaydedilmiştir. Numunelerin yüzey özelliklerini incelemek için 25 kV hızlandırma voltajına sahip bir Hitachi S-3500 SEM kullanılmıştır. Tüm numunelerin optik spektrumları ise Perkin Elmer UV/VIS Spektrometresi kullanılarak 300-800 nm dalga boyu aralığında kaydedilmiştir.

## **3. Deneysel Sonuçlar**

### **3.1. XRD Analiz Sonuçları**

Polimerler yapısal olarak amorf ve kristal olarak ikiye ayrılmaktadır. Bu çalışmada amorf PVC-N<sub>3</sub>, kristal olan PCL ve de ZnO yarıiletkeni ile karışım polimerlerinin x-ışını kırınımaları ölçümleri oda sıcaklığında alınmıştır. Şekil 1'de XRD sonuçları grafik üzerinde gösterilmiştir.



**Şekil 1.** ZnO katkılı PCL+PVC-N<sub>3</sub> kompozitlerinin XRD grafiği

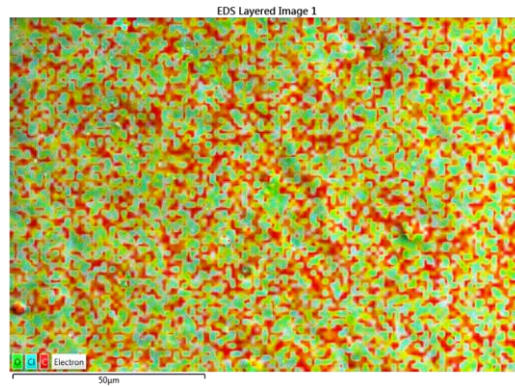
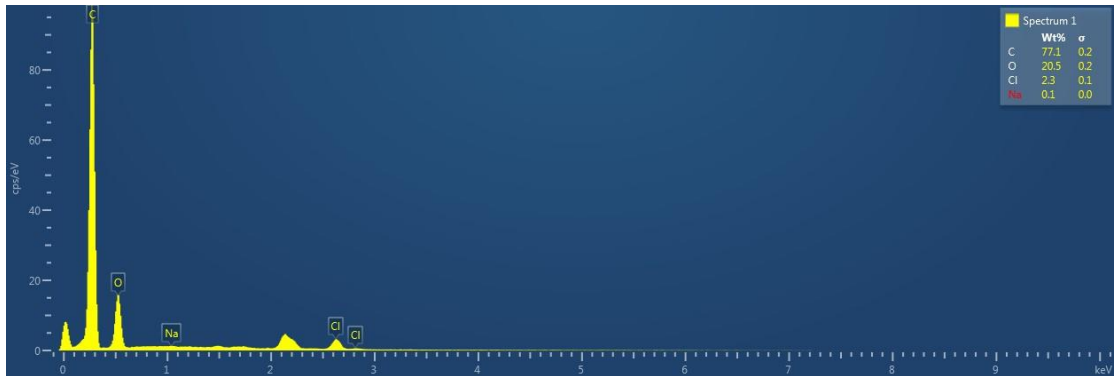
Hazırlanan kompozitlerin oda koşullarında ölçülen XRD sonuçlarına göre polimere ZnO eklenmesiyle yeni, keskin pikler elde edilmiştir ve artan ZnO oranı ile pik şiddeti de artmıştır. Bu durum sonucunda oluşan bu keskin ve artan piklerin ZnO katkılanmasıyla daha kristalleşmeye yönelik olduğu gözlemlenmiştir. ZnO hekzagonal wurtzite kristal yapısı ile uyumludur (JCPDS 36-1451 ile kafes parametreleri  $a = 3,249 \text{ \AA}$  ve  $c = 5,206 \text{ \AA}$ ) [45]. Yansımalar  $31.3^\circ$ ,  $34.3^\circ$ ,  $36^\circ$ ,  $47.2^\circ$ ,  $56.43^\circ$ ,  $62.62^\circ$  ZnO'nun (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) düzlemlerine endekslenebilir [45]. Sonuç olarak XRD desenleriyle hem PCL + PVC - N<sub>3</sub> ün hem de hekzagonal wurtzite yapılu ZnO'nun varlığını göstermiş olup, eklenen ZnO katkısıyla yapıdaki kristallik derecesinin arttığı görülmüştür. ZnO pik şiddeti katkı oranı arttıkça artmıştır. Bu sonuç ile homojen bir karışım olan kompozitin kristallik derecesini arttırmış olduğu söylenebilmektedir.

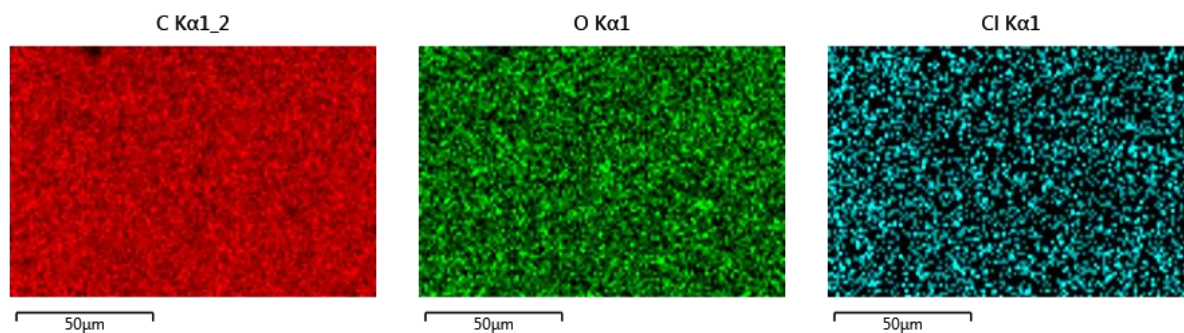
### 3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

Çok fazlı polimer kompozitlerin mekanik özellikleri büyük ölçüde faz morfolojilerine bağlı olduğundan ve faz morfolojisi kompozitlerin performansını etkilediğinden, ikili karışımların faz yapılarını tanımlamak için taramalı elektron mikroskobu SEM kullanılmaktadır [46]. Bu nedenle hazırlanmış olan PCL+PVC-N<sub>3</sub> kopolimeri ve ZnO katkılı bu kompozitlerin yüzey morfolojisini incelemek için SEM mikrografları alınmış olup Şekil 2'de gösterilmiştir. İlave edilen katkı ile yapıda değişiklikler görülmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinde farklı büyüklük ve yapılarda kümelerden ve rastgele dağılan tanecikli yapılardan oluştuğu gözlemlenmiştir. Numunelerin pürüzlü ve delikli bir yüzeye sahip olduğu ve katkı sayesinde küme boyutlarının artmasına bağlı olarak yüzey pürüzlülüğü de art-

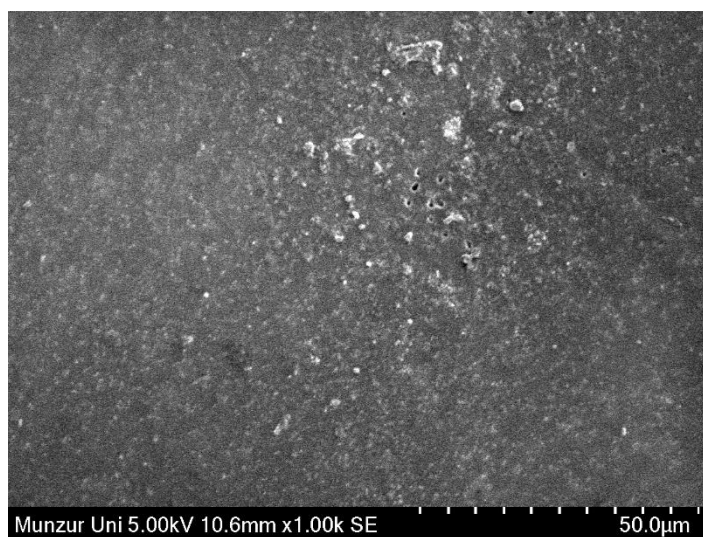


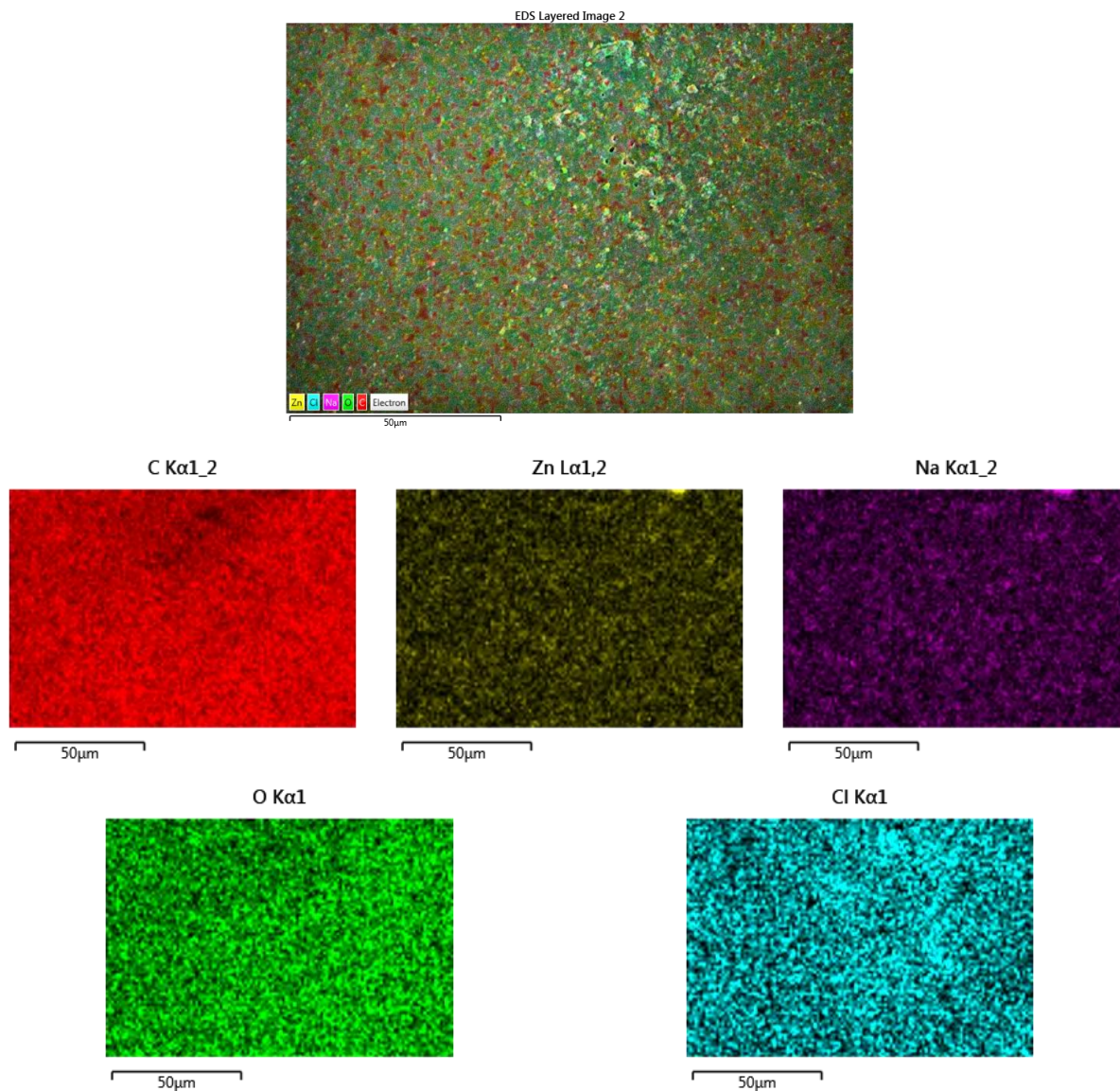
mıştır. Oluşan delikli görünümünde SEM görüntülerinde büyütme işlemi sırasında üretim parametrelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 2’ de EDX analizi sonuçlarında ise polimere ZnO bağlandıktan sonra yapıda olması gereken Zn ve O atomları görülerek istenilen yapının elde edildiği kanıtlanmıştır.



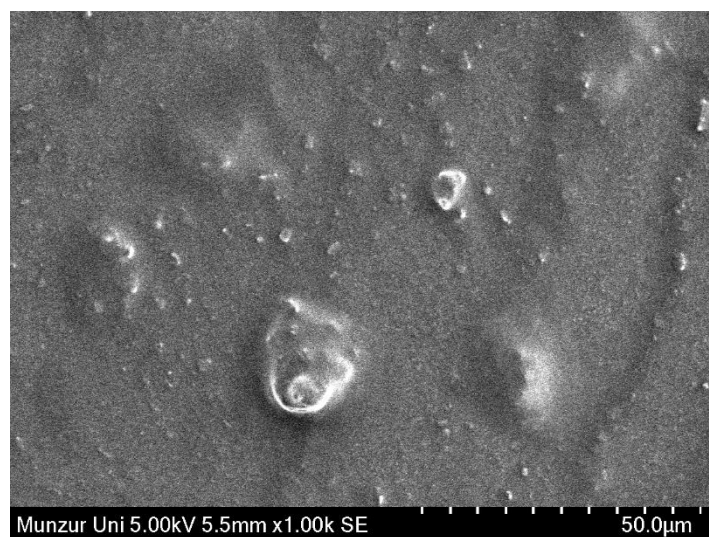


(a)



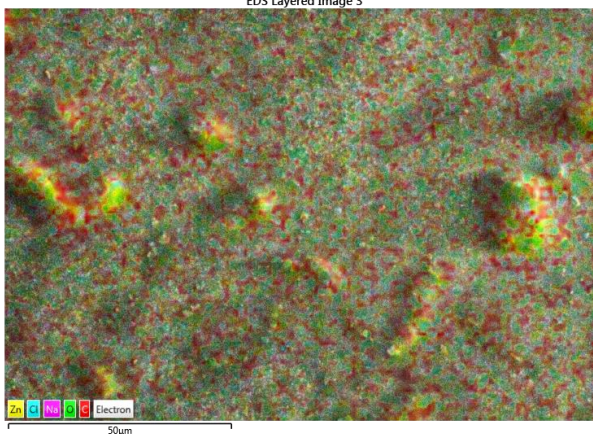


(b)

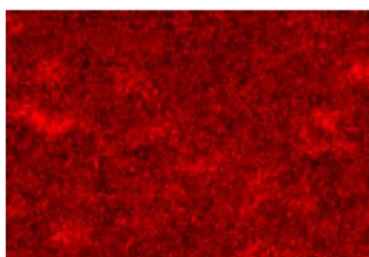




EDS Layered Image 3

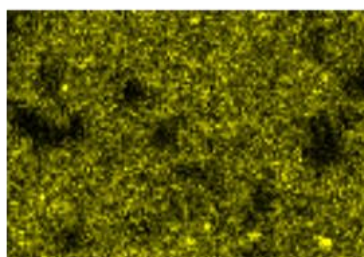


C K $\alpha$ 1,2



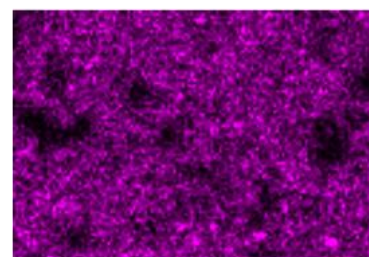
50µm

Zn L $\alpha$ 1,2



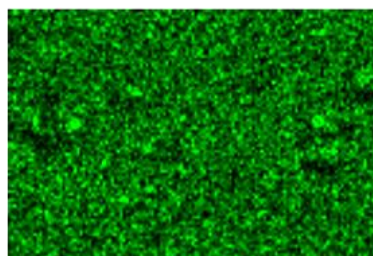
50µm

Na K $\alpha$ 1,2



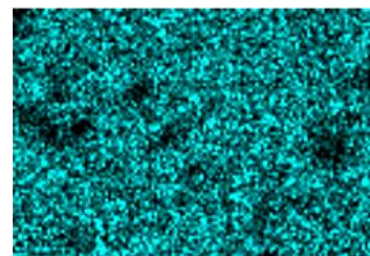
50µm

O K $\alpha$ 1



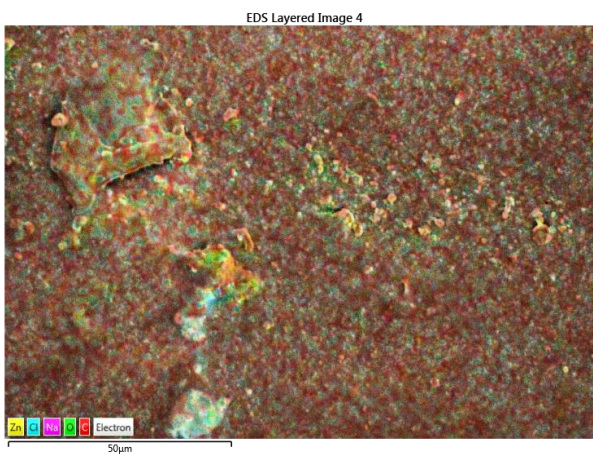
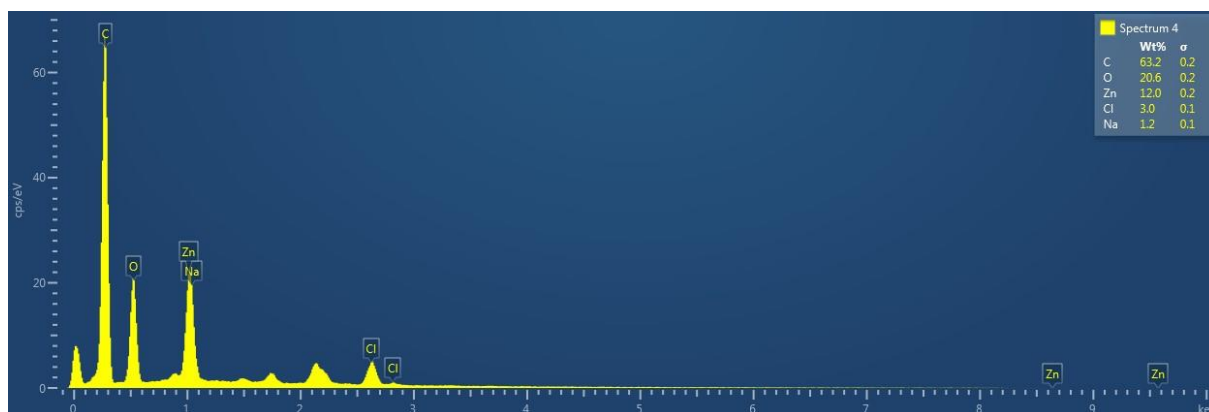
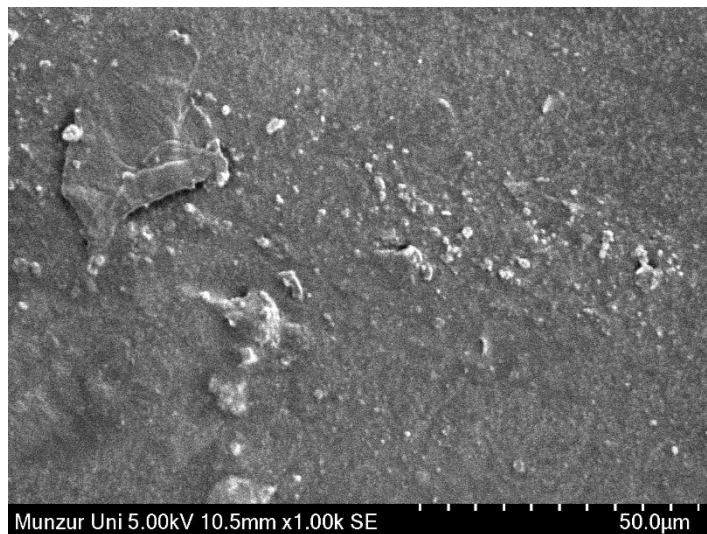
50µm

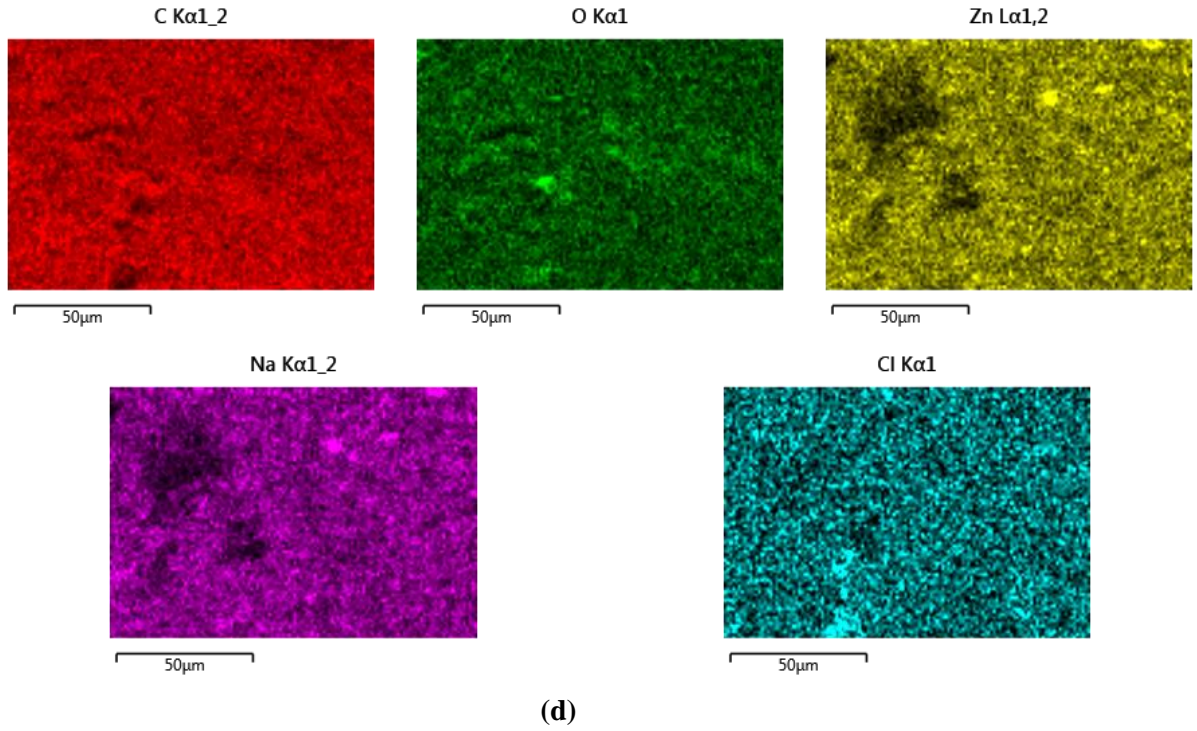
Cl K $\alpha$ 1



50µm

(c)





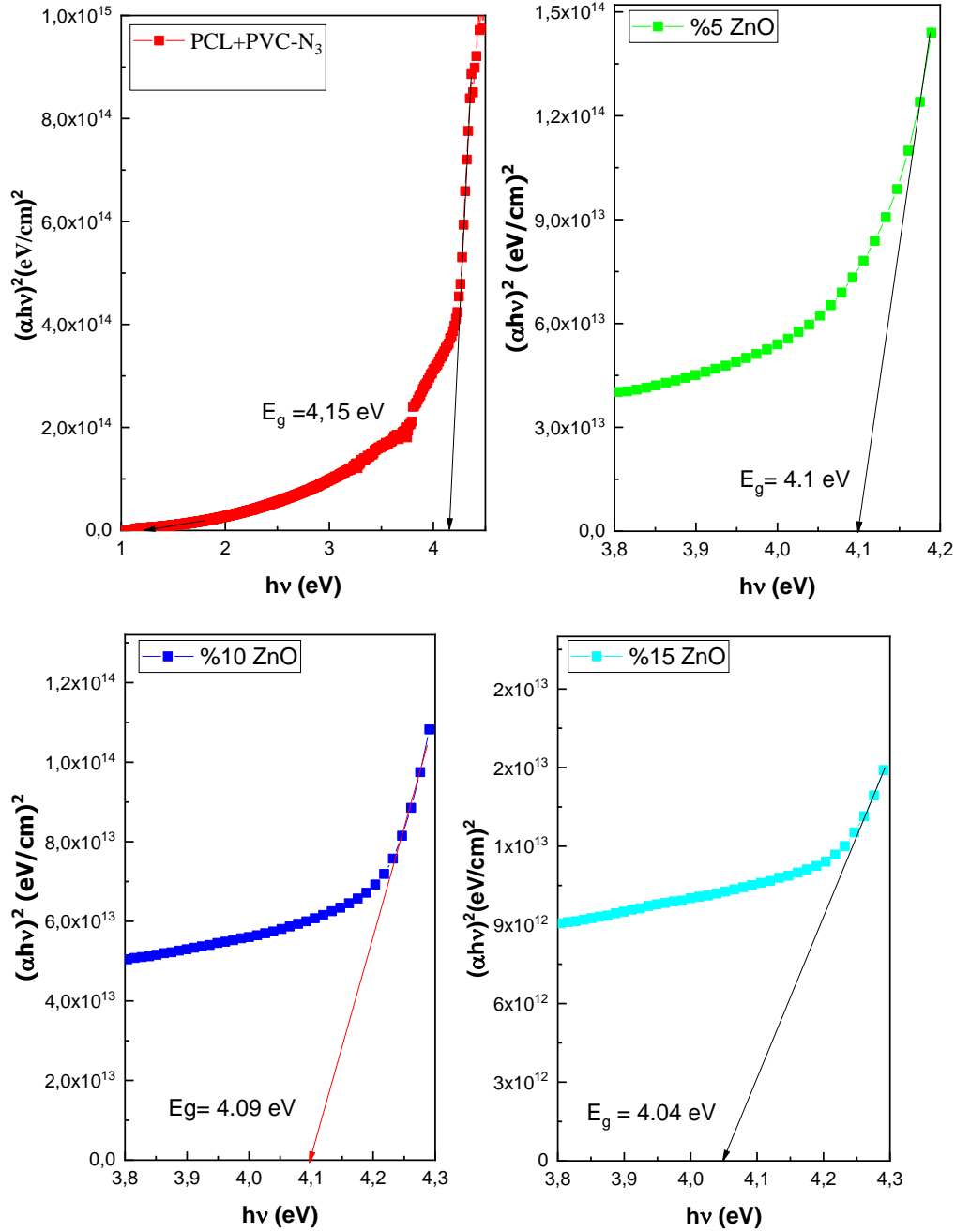
**Şekil 2.** Hazırlanan Kompozitlerin SEM ve EDS Sonuçları a) PCL+PVC-N<sub>3</sub> b) %5 ZnO  
c) %10 ZnO d) %15 ZnO

### 3.3. Optik Karakterizasyon Sonuçları

ZnO katkılı PCL+PVC-N<sub>3</sub> numunelerinin optik özellikleri Perkin Elmer UV/VIS Spektrometresi kullanılarak oda sıcaklığında 200-1100 nm aralığında alınmıştır. Beer-Lambert yasasına göre ışığın absorpsiyonu, numunedeki absorblayıcı türlerin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır [47]. Elektronların bant geçişleri fotonun enerjisine ( $h\nu$ ) göre optik soğurma katsayısı ( $\alpha$ ) kullanılarak analiz edilebilir [48]. Atomik ve elektronik bant yapıları, bileşikteki moleküllerle ilişkili olarak aşağıdaki (3.1) denklemlerle belirlenmiştir;

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.1)$$

Tauc denklemleri olarak bilinen bu denklemlerde;  $h\nu$ ; doğrudan fotonun enerjisi,  $E_g$ ; valans ve iletim bantları arasındaki optik enerji boşluğu ve  $A$  ise foton enerjisinden bağımsız bir sabittir [42]. Şekil 3'de çizilen  $(\alpha h\nu)^2 - E$  grafiklerinde, PCL+PVC-N<sub>3</sub> polimerlerine farklı oranlarda ZnO eklenmesi ile belirlenen  $E_g$  değerleri gösterilmektedir. Numunedeki katkılama oranı arttıkça yasak enerji aralıklarının değiştiği görülmüştür. Bu değişimin bir diğer sebebi ise; kümelerin oluşması ile kusurların veya düzensizliğin neden olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca kusurların varlığı da mevcut durumlar içinde alt enerji seviyelerinin oluşumuna yol açtığı şeklinde de yorumlanabilir [50].



Şekil 3. Hazırlanan kompozitlerin  $(\alpha h\nu)^2$  -E grafikleri

#### 4. Sonuç ve Tartışma

Doku mühendisliği gibi birçok alanda tercih edilen antibakteriyel özelliğe sahip malzemelerin kullanımına yönelik talebin artmasından dolayı polimer olarak PCL+PVC-N<sub>3</sub> blendi ile antibakteriyel özelliği olan ZnO yarıiletkeni ele alınmıştır. Bu çalışmada farklı oranlarda ZnO katkısıyla PCL+PVC-N<sub>3</sub> kompozitleri hazırlanmıştır. Çalışma, hazırlanan kompozitlerin başarılı bir şekilde sentezlendiği sonucuna varmıştır. Bu hazırlanan numunelerin yapısal özellikleri için XRD, SEM VE EDX karakterizasyonları araştırılmıştır. XRD incelemelerin sonucunda eklenen ZnO ile kristalleşmenin

arttığı sonucuna varılmaktadır. SEM sonuçlarında da katkı ile yapının değiştiği; kümelenmelerin görüldüğü ve bunun sonucunda da pürüzlülüğün değiştiği görülmektedir. Dolayısıyla katkı performansının yüzey üzerinde etkisi görülmüştür. EDX analizi sonucuyla da Zn, O gibi elementlerin varlığı nedeniyle PCL+PVC-N<sub>3</sub>'e dahil edildiğinin bir kanıtı olmaktadır. Optik ölçümlerinde ise hazırlanan kompozitlerin katkı oranıyla iletkenliklerinde de değişimler meydana getirdiği görülmüştür. Sonuç olarak; PCL ve PVC-N<sub>3</sub> iyi karışılabilir polimerler olduğundan içerisine eklenen ZnO yarıiletkeni ile polimerlerin özellikleri kontrol edilebilir ve uygulama alanlarını genişletmek için de farklı bileşimlerde kullanılabilirler.

### **Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı**

Yazar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

### **Kaynaklar**

- [1] Malimabe, M., et al., Influence of ZnO: Ce<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> doped and co-doped nanopowders on the properties of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) nanocomposites. *Journal of Luminescence*, 2022. 251: p. 119134.
- [2] Haider, T.P., et al., Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019. 58(1): p. 50-62.
- [3] Forster, P.L., et al., Highly luminescent polycaprolactone films doped with diaquatriss (thenoyltrifluoroacetate) europium (III) complex. *Journal of Luminescence*, 2015. 167: p. 85-90.
- [4] Çetinkaya, S., et al., Characterization of Al/n-ZnO/p-Si/Al structure with low-cost solution-grown ZnO layer. *Philosophical magazine letters*, 2013. 93(9): p. 550-559.
- [5] Ramírez-Agudelo, R., et al., Hybrid nanofibers based on poly-caprolactone/gelatin/hydroxyapatite nanoparticles-loaded Doxycycline: Effective anti-tumoral and antibacterial activity. *Materials Science and Engineering: C*, 2018. 83: p. 25-34.
- [6] Akbaş, A., M.E. Taygun, and S. Küçükbayrak, Fabrication and characterization of PCL/ZnO-NP nanocomposite for wound dressing applications. *Eurasian Journal of Biological and Chemical Sciences*, 2018. 1(2): p. 54-58.
- [7] Barbanti, S.H., C.A.C. Zavaglia, and E.A.d.R. Duek, Effect of salt leaching on PCL and PLGA (50/50) resorbable scaffolds. *Materials Research*, 2008. 11: p. 75-80.
- [8] Ebersole, G.C., et al., Development of novel electrospun absorbable polycaprolactone (PCL) scaffolds for hernia repair applications. *Surgical endoscopy*, 2012. 26: p. 2717-2728.
- [9] Zhang, Y. and R.-x. Zhuo, Synthesis and in vitro drug release behavior of amphiphilic triblock copolymer nanoparticles based on poly (ethylene glycol) and polycaprolactone. *Biomaterials*, 2005. 26(33): p. 6736-6742.
- [10] Jia, W.J., et al., Preparation of biodegradable polycaprolactone/poly (ethylene glycol)/polycaprolactone (PCEC) nanoparticles. *Drug delivery*, 2008. 15(7): p. 409-416.
- [11] Abdelrazek, E., et al., Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egyptian Journal of basic and applied sciences*, 2016. 3(1): p. 10-15.



- [12] Ananchenko, D., et al. Luminescence of sapphire single crystals irradiated with high-power ion beams. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. IOP Publishing.
- [13] Mallakpour, S. and N. Nouruzi, Evaluation of ZnO-vitamin B1 nanoparticles on bioactivity and physiochemical properties of the polycaprolactone-based nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018. 57(1): p. 46-58.
- [14] Campos, A.d. and S.M.M. Franchetti, Biotreatment effects in films and blends of PVC/PCL previously treated with heat. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 2005. 48: p. 235-243.
- [15] Nathan, A.A., A. Onoja, and A. Amah, Influence of PVA, PVP on crystal and optical properties of europium doped strontium aluminate nanoparticles. *Amer. J. Eng. Res*, 2015. 4(4).
- [16] Yousif, E., et al., Enhancement of the photo-chemical properties and efficacy of the mixing technique in the preparation of Schiff base-Cu (II)/poly (vinyl chloride) compounds. *Emergent Materials*, 2019. 2: p. 505-512.
- [17] Wang, X., et al., Crystalline morphology of electrospun poly ( $\epsilon$ -caprolactone)(PCL) nanofibers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. 52(13): p. 4939-4949.
- [18] Mochane, M.J., et al., Morphology and properties of electrospun PCL and its composites for medical applications: A mini review. *Applied Sciences*, 2019. 9(11): p. 2205.
- [19] Pitt, C.G., T.A. Marks, and A. Schindler, Biodegradable drug delivery systems based on aliphatic polyesters: application to contraceptives and narcotic antagonists. 1980: *Academic Press*: New York.
- [20] Xu, Q., et al., Generation of microcellular biodegradable polycaprolactone foams in supercritical carbon dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. 94(2): p. 593-597.
- [21] Abdelghany, A., M. Meikhail, and N. Asker, Synthesis and structural-biological correlation of PVC/PVAc polymer blends. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019. 8(5): p. 3908-3916.
- [22] Liu, W., et al., Design and structural study of a triple-shape memory PCL/PVC blend. *Polymer*, 2016. 104: p. 115-122.
- [23] Haruna, H., et al., Characterization, thermal and electrical properties of aminated PVC/oxidized MWCNT composites doped with nanographite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020. 139: p. 3887-3895.
- [24] Mareau, V.H. and R.E. Prud'Homme, Growth rates and morphologies of miscible PCL/PVC blend thin and thick films. *Macromolecules*, 2003. 36(3): p. 675-684.
- [25] Kia, H.G., et al., Shape memory polymer containing composite materials. 2016, *Google Patents*.
- [26] Thornton, J., Environmental impacts of polyvinyl chloride (PVC) building materials. *Washington, DC: Healthy Building Network*, 2002.
- [27] Nikam, P.N. and V.D. Deshpande, Dielectric behavior of plasticized PVC/alumina nanocomposites influenced with DC biasing field. *Materials Today: Proceedings*, 2018. 5(1): p. 2254-2262.

- [28] Miliute-Plepiene, J., A. Frâne, and A.M. Almasi, Overview of polyvinyl chloride (PVC) waste management practices in the Nordic countries. *Cleaner Engineering and Technology*, 2021. 4: p. 100246.
- [29] Habashy, M.M., et al., Performance of PVC/SiO<sub>2</sub> nanocomposites under thermal ageing. *Applied Nanoscience*, 2021. 11: p. 2143-2151.
- [30] Moulay, S., Chemical modification of poly (vinyl chloride)—Still on the run. *Progress in Polymer Science*, 2010. 35(3): p. 303-331.
- [31] Braun, D., Poly (vinyl chloride) on the way from the 19th century to the 21st century. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004. 42(3): p. 578-586.
- [32] Ouerghui, A., et al., Chemical modifications of poly (vinyl chloride) to poly (vinyl azide) and “clicked” triazole bearing groups for application in metal cation extraction. *Reactive and Functional Polymers*, 2016. 100: p. 191-197.
- [33] Zhang, T., et al., Polymer composites based on polyvinyl chloride nanofibers and polypropylene films for terahertz photonics. *Optical Materials Express*, 2020. 10(10): p. 2456-2469.
- [34] Ranjan, N., et al., On polyvinyl chloride-polypropylene composite matrix for 4D applications: Flowability, mechanical, thermal and morphological characterizations. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2023. 36(4): p. 1401-1421.
- [35] Al-Muntaser, A., et al., Fabrication and characterizations of nanocomposite flexible films of ZnO and polyvinyl chloride/poly (N-vinyl carbazole) polymers for dielectric capacitors. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023. 16(10): p. 105171.
- [36] Pingping, Z., Y. Haiyang, and W. Shiqiang, Viscosity behavior of poly-ε-caprolactone (PCL)/poly (vinyl chloride)(PVC) blends in various solvents. *European polymer journal*, 1998. 34(1): p. 91-94.
- [37] Nilgün, A., Synthesis and Characterization of Poly vinyl chloride-graft-ethylene glycol Graft Copolymers by “Click” Chemistry. *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 2017. 45(1): p. 35-42.
- [38] Pekdemir, M.E., et al., Investigation of structure, mechanical, and shape memory behavior of thermally activated poly (ε-caprolactone): azide-functionalized poly (vinyl chloride) binary polymer blend films. *The European Physical Journal Plus*, 2021. 136: p. 1-14.
- [39] Zhang, Y., et al., Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. *J Nanomater* 2012: 1–22. 2012.
- [40] Joshi, A.S., et al., Influence of GO and rGO on the structural and optical properties of ZnO photoelectrodes for energy harvesting applications. *Materials Science and Engineering: B*, 2024. 299: p. 116938.
- [41] Kumar, V., et al., Rare earth doped zinc oxide nanophosphor powder: a future material for solid state lighting and solar cells. *Acs Photonics*, 2017. 4(11): p. 2613-2637.
- [42] Aydın, H., F. Yakuphanoglu, and C. Aydın, Al-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial: Structural, morphological, optical and low-temperature gas sensing properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. 773: p. 802-811.

- [43] Shoeb, M., et al., Investigating the size-dependent structural, optical, dielectric, and photocatalytic properties of benign-synthesized ZnO nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2024. 184: p. 111707.
- [44] Narayanan, N. and N. Deepak, Realizing luminescent downshifting in ZnO thin films by Ce doping with enhancement of photocatalytic activity. *Solid State Sciences*, 2018. 78: p. 144-155.
- [45] Jayswal, S. and R.S. Moirangthem. Thermal decomposition route to synthesize ZnO nanoparticles for photocatalytic application. in *AIP Conference Proceedings*. 2018. AIP Publishing.
- [46] Meng, B., et al., Transparent and ductile poly (lactic acid)/poly (butyl acrylate)(PBA) blends: structure and properties. *European Polymer Journal*, 2012. 48(1): p. 127-135.
- [47] Karnan, C., et al., Supramolecular assembly of morpholin-4-ium hydroxy (diphenyl) acetate—structural, spectral and nonlinear optical analyses. *Journal of Molecular Structure*, 2022. 1250: p. 131719.
- [48] Bhavani, K., et al., Growth, spectral, optical, and third harmonic generation studies of p-Hydroxyacetanilide (PHA) crystals. *Optical Materials*, 2024. 148: p. 114924.
- [49] Asif, M., et al., High energy ion irradiation effect on electrical and optical properties of polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 2022. 192: p. 109931.
- [50] Chapi, S. and H. Devendrappa, Influence of cobalt (II) chloride catalysed on the thermal and optical characterization of PEO based solid polymer electrolytes. *Journal of Research Updates in Polymer Science*, 2014. 3(4): p. 205.

Araştırma Makalesi

## Depreme Karşı Güçlendirme Gereksinimi Olan Kamu Binaları İçin Önceliklendirme Metodu Önerisi: Critic Yöntemi ve Çok Nitelikli Fayda Teorisi

Hakan AKBABA<sup>1,\*</sup> , Halil NOHUTCU<sup>2</sup> 

Gönderim: 29.03.2024

Kabul: 14.06.2024

<sup>1\*</sup> Uşak Üniversitesi, Banaz Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, İnşaat Teknolojisi Programı, Uşak, Türkiye; hakan.akbaba@usak.edu.tr

<sup>2</sup> Manisa Celâl Bayar Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Manisa, Türkiye; halil.nohutcu@bayar.edu.tr

\*Sorumlu yazar

**Özet:** Bu çalışma; depreme karşı güçlendirme gereksinimi olan kamu binaları (idari ve temel eğitim kurumları) için önceliklendirme, sıralama ve seçim probleminin çözümüne yönelik öneride bulunmaktadır. Kamu yöneticileri ve bina sahipleri depremlerden kaynaklı potansiyel kayıpları azaltmak amacıyla mevcut yapıları güçlendirme kararı ile sıklıkla karşı karşıya kalmaktadır. Bahse konu binaların sayısı ve güçlendirmeye duyulan gereksinimleri düşünüldüğünde, sınırlı olan ödeneklerin daha verimli kullanılması açısından, yapılacak sıralama ve seçim işlemi büyük önem arz etmektedir. Araştırmaya, Çok Nitelikli Karar Verme (MAUT) ile Kriterler arası Korelasyon Yoluyla Kriterlerin Önem Tespiti (CRITIC) yöntemlerinin birlikte kullanılmasına dayalı olarak gerçekleştirilen seçim ve önceliklendirme problemi konu edilmiştir. Güçlendirme gereksinimi olan kamu binalarına ait yapısal, fiziksel ve ekonomik kategoride bazı parametreler esas alınmıştır. Kamu idari binaları ve temel eğitim binaları olmak üzere iki kategoride analizler gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar irdelenmiştir. Binaların güçlendirme amacıyla, önceliklendirilmesinde en önemli kriterlerin beton basınç dayanımı ve güçlendirme maliyeti olduğu sonucuna varılmıştır. Önerilen yöntemin kamu bina yöneticileri açısından seçim ve sıralamada objektif bir karar verme yaklaşımı olarak kullanılabilmesi, bu sayede kamu kaynaklarının etkin ve verimli kullanılabilmesine katkı sağlayacağı değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Güçlendirme; karar verme; çok nitelikli fayda teorisi; CRITIC yöntemi; kamu binaları

## Prioritization Method Recommendation for Public Buildings Requiring Strengthening Against Earthquake: Critic Method and Multi-Attribute Benefit Theory

**Abstract:** This study proposes a solution to the prioritization, ranking and selection problem for public buildings (administrative and basic educational institutions) in need of retrofitting against earthquakes. Public administrators and building owners are often faced with the decision to retrofit existing buildings in order to reduce potential losses due to earthquakes. Considering the number of buildings in question and their retrofitting needs, the ranking and selection process is of great importance for more efficient use of limited funds. The selection and prioritization problem based on the combination of Multi-Attribute Decision Making (MAUT) and

Criteria Importance Through Intercriteria Correlation (CRITIC) methods is the subject of the research. It is based on some parameters in structural, physical and economic categories of public buildings in need of retrofitting. Analyses were carried out in two categories, public administrative buildings and basic education buildings, and the results obtained were analyzed. It is concluded that the most important criteria for prioritizing buildings for retrofitting are concrete compressive strength and retrofitting cost. It is evaluated that the proposed method can be used as an objective decision-making approach in selection and ranking for public building managers, thus contributing to the effective and efficient use of public resources.

**Keywords:** Decision making; multiattribute utility theory; CRITIC method; public buildings.

## 1. Giriş

Deprem tehlikesi altında bulunan ülkelerde, mevcut yapıların depreme dayanıklı hale getirilmesi, potansiyel kayıpları azaltmak için kritik önem taşımaktadır. Bu durum bina sahipleri ve kamu yöneticileri için önemli bir problem teşkil etmektedir. Ülkemizde kamuya hizmet veren binaların büyük bir kısmı, depreme dayanıklı yapı tasarımı açısından dönüm noktası kabul edilen deprem yönetmeliklerinin (DBYBHY-2007 ve TBDY-2018) yürürlükte olmadığı 2000 yılı öncesinde yapıldığı gözlemlenmektedir [1-5]. Bahse konu binalar için yapılan performans analizi sonucunda, bu binaların büyük bir kısmı için depreme karşı güçlendirilmesi gerektiği kararı alınmaktadır. Bina sayısı ve güçlendirme için gerekli parasal kaynağın büyüklüğü düşünüldüğünde, tüm binalara aynı anda güçlendirme ve onarım işlemi yapılması çok da mümkün gözükmemektedir.

Özellikle binada verilen kamu hizmetinin aksatılmadan güçlendirme ve onarım işlerinin gerçekleştirilmesi neredeyse imkânsızdır. Ayrıca kamu bina yöneticileri ve idareciler güçlendirme kararını alırken, doğru analiz parametrelerini kullanarak, sınırlı olan kamu kaynaklarının etkin, verimli ve ekonomik olarak kullanımını da sağlamaları gerekir [6].

Güçlendirme, bir yapının veya yapıya ait taşıyıcı elemanların yük taşıma kapasitesini, rijitliğini, sünekliğini ve stabilitesini iyileştirmeyi amaçlayan bir dizi müdahaledir. Bu müdahale ile yapı veya yapıya ait taşıyıcı elemanlar hasar öncesi veya mevcut durumundan daha iyi bir seviyeye ulaşılması sağlanır [7-9].

Binalar üzerinde yapılan güçlendirme faaliyetleri, deprem riski yüksek bölgelerde kritik öneme sahiptir. Bu süreç, binanın yapısal özelliklerine, bulunduğu yere ve diğer değişkenlere bağlı olarak büyük ölçüde değişiklik gösterir. Ayrıca güçlendirme işleminde katlanılması gereken yüksek maliyetlere gereksinim duyulabilir.

Bir binanın güçlendirilmesi veya yıkılıp yeniden yapılmasına karar verilmesi, mimarlar, inşaat mühendisleri ve ekonomistler gibi farklı alanlardan uzmanların bilgi birikimlerini birleştirmesi gereken karmaşık bir süreçtir. Merkezi hükümet desteğiyle son yıllarda ivme kazanan kentsel dönüşüm faaliyetleri, mevcut binaların yıkılıp yeniden yapılmasını teşvik etmektedir. Bu durum, inşaat sektöründe önemli bir faaliyet haline gelmiştir [10-11].

Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı (AFAD) tarafından hazırlanan Ulusal Deprem Stratejisi ve Eylem Planı'nda (UDSEP 2023), yoğun insan kullanımına sahip ve bina önem katsayısı yüksek olan hastaneler, okullar gibi yapıların deprem risk seviyelerinin belirlenmesi ve sınıflandırılması gerektiğine vurgu yapılmıştır. Plan ayrıca, bu yapıların mevcut durum performanslarının da değerlendirilmesi ve depreme karşı yetersiz olduğu tespit edilenlerin öncelikli olarak güçlendirilmesini öngörmektedir [12].

Konuyla ilgili yapılan literatür çalışmalarında, kamu ve stratejik binalara yönelik sismik riski azaltmak ve önceliklendirme stratejisi belirlemek amacıyla en uygun güçlendirme müdahalesinin seçimine yönelik AHP, TOPSIS, VIKOR gibi çok kriterli karar verme yöntemleri kullanılarak, sismik tehlike seviyesi, ekonomik ve sosyal zarara maruz kalma olasılığı üzerinde çalışmışlardır. Etkili kriterler bina yaşı, malzeme türü ve özellikleri, analiz yöntemi olarak belirlenmiştir [13].

Başka bir çalışmada, depremden etkilenme olasılığı yüksek bölgelerde bulunan kamu binaları için karar verme ve risk yönetimi, karmaşık bir süreç olduğuna değinilerek, bu süreçte, binanın tarihi ve kültürel değeri, ekonomik değeri, arsa değeri, yapı güçlendirme maliyeti, güçlendirme sonrası sermaye değeri, bina yenileme maliyeti ve bina faaliyetlerinin ikamesi (taşıma) sermaye değeri gibi birçok faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Bu faktörleri dikkate alan bir mantık akış diyagramı oluşturulmuştur. Bu diyagram, karar vericilerin depreme yatkın kamu binaları için en uygun çözümü seçmesine yardımcı olmak için tasarlanmıştır [14].

Literatürde genel olarak çok kriterli karar verme yöntemleri (ÇKKV) ve kriter ağırlıklandırma konularında çalışmalar oldukça fazladır. Bu yöntemlerin işletme, endüstri mühendisliği, lojistik ve yatırım projesi değerlendirme gibi çok farklı alanlarında ağırlıklandırma, seçim ve sıralama kararlarının alınmasında sıkça kullanıldığı görülmektedir [15-18].

Bu çalışmada özellikle CRITIC yöntemi gibi subjektif değerlendirmeden uzak kriter ağırlıklandırılmasına ve seçim yapma sürecinde kullanılabilen çok kriterli karar verme yöntemlerinin -MAUT- uygulanmasıyla elde edilecek en faydalı alternatifin seçimine yönelik örnek bir uygulama sunulmuştur

Zamanla binalar, fiziksel ve çevresel etkenler, insan müdahaleleri ve yasal zorunluluklar gibi çeşitli faktörlerden etkilenerek ekonomik ve fonksiyonel değerlerini kaybedebilirler [19-20]. Bu durum, yıpranmış ve düşük performans gösteren binalar için iki seçeneği beraberinde getirir. Bu seçeneklerden ilki binayı yıkmaktır. Diğer seçenek ise yapının gerekli olan taşıyıcı elemanlarında güçlendirme yapılmak suretiyle kapasitesinin artırılması seçeneğidir. Ortaya çıkan bu iki sonucu destekleyecek sürdürülebilir çözümlerin ve olası sonuçlarının ne olduğunun çok iyi belirlenmesi gerekmektedir.

## 2. Materyal ve Metot

Genel olarak karar verme süreci mevcut alternatifler arasından amaç veya amaçlara en uygun seçenek/seçenekleri belirleme sürecidir [21]. Özellikle son yıllarda ÇKKV yöntemleri yardımıyla, belirsizliklerin bulunduğu bir karar ortamında, karar vericinin bilgi ve tecrübelerini sistematik olarak değerlendirmesi sonucu, en iyi çözüme nasıl ulaşılabileceği konusunda yaklaşımlar geliştirilmiştir. Karar vericiden beklenen, amaç ya da amaçlarına uygun, birden fazla alternatifler arasından belirlediği kriterlere dayalı bir değerlendirme yaparak birini seçmesidir. Karar verici bazen bir kişi, bazen de aynı amacı taşıyan bir topluluk ya da farklı amaçlara sahip bir grup insan da olabilir [22-23].

Karar verme süreci, problemin belirlenmesi, tercihlerin oluşturulması, alternatiflerin değerlendirilmesi ve en uygun alternatifin seçilmesi gibi aşamalardan oluşur. Bu çalışmada, depreme karşı güçlendirme ihtiyacı olan binalar arasından yapılacak seçim ve önceliklendirme kararının alınması konu edilmiştir. Bu seçim ve önceliklendirme işlemi ÇKKV yöntemleri yardımıyla gerçekleştirilecek olup, ilk aşamada kriterlerin ağırlıklandırılması objektif ağırlık belirleme yöntemi olarak kullanılan CRITIC, karar problemindeki en büyük yararı sağlayan alternatifin belirlenmesi ve sıralama işlemi ise Çok Nitelikli Fayda Teorisi (MAUT) yöntemi yardımıyla gerçekleştirilecektir.

Kriter ağırlıklandırma aşaması, karar verme problemlerinde elde edilecek çözüm üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Literatürde sıklıkla kullanılan kriter ağırlıklandırma yöntemleri teknik olarak iki sınıfa ayrılır. Objektif yöntemler ENTROPY, CRITIC, TOPSIS ile subjektif yöntemler AHP, ANP, SWARA, DEMATEL en bilindik kriter ağırlıklandırma yöntemleri arasında yer alır [24-26].

### 2.1. Critic

İlk olarak 1995 yılında Diakoulaki vd. tarafından literatüre kazandırılmış olan CRITIC yöntemi, karar matrisinde normalleştirilen kriter değerlerinin standart sapmaları ve kriterler arası korelasyon hesabına dayalı objektif bir ağırlıklandırma yöntemidir.

CRITIC yöntemine ait işlem basamakları aşağıda sıralanmıştır [27].

Karar problemi için belirlenmiş  $m$  adet çözüm alternatifi için  $A_i (i = 1, 2, 3, \dots, m)$  ve  $n$  adet kriter için  $K_j (j = 1, 2, 3, \dots, n)$  indisleri üzerinden tanımlanarak,

1. Aşama: Karar Matrisinin Oluşturulması;

$X$  ile simgelenen karar matrisi, alternatiflere karşılık gelen kriterlere göre (Eşitlik 2.1) oluşturulur.

$$X = \begin{matrix} A_1 & \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1n} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2n} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ A_m & X_{m1} & X_{m2} & \dots & X_{mn} \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (2.1)$$

2. Aşama: Karar Matrisinin Normalizasyonu;

Karar matrisine ait normalizasyon işleminin gerçekleştiği bu aşamada çözüm için belirlenen her bir kriterin fayda (maksimize) ve maliyet (minimize) yönlü olma durumlarına göre (Eşitlik 2.2 ve Eşitlik 2.3) normalize edilmiş kriter değerleri ( $X_{ij}$ ) hesaplanır.

$$X_{ij(\text{fayda})} = \frac{x_{ij} - \min(x_{ij})}{\max(x_{ij}) - \min(x_{ij})} \quad i = (1, \dots, m) \text{ ve } j = ((1, \dots, n)) \quad (2.2)$$

$$X_{ij(\text{maliyet})} = \frac{\max(x_{ij}) - x_{ij}}{\max(x_{ij}) - \min(x_{ij})} \quad i = (1, \dots, m) \text{ ve } j = ((1, \dots, n)) \quad (2.3)$$

3. Aşama: İlişki Katsayı Matrisinin Oluşturulması;

Değerlendirme kriterleri arasındaki ilişki gücünün belirlenmesi amacıyla (Eşitlik 2.4) kriter çiftleri arasındaki korelasyon katsayıları yardımıyla ilişki katsayı matrisi ( $\rho_{jk}$ ) oluşturulur.

$$\rho_{jk} = \frac{\sum_{i=1}^m (r_{ij} - \bar{r}_j) \cdot (r_{ik} - \bar{r}_k)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m (r_{ij} - \bar{r}_j)^2 \cdot \sum_{i=1}^m (r_{ik} - \bar{r}_k)^2}} \quad j, k = 1, 2, \dots, n \quad (2.4)$$

4. Aşama:  $C_j$  Değerinin Hesaplanması;

Bu aşama, problem çözümünde kriterlerde bulunan bilginin değerlendirilerek çelişki ve zıtlık yoğunluğuna dayalı toplam bilginin ifade edilerek  $C_j$  değerlerinin hesaplandığı (Eşitlik 2.5) adımdır.

$$C_j = \sigma_j \cdot \sum_{k=1}^n (1 - \rho_{jk}) \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (2.5)$$

5. Aşama: Kriter Ağırlıklarının Hesaplanması;

CRITIC yönteminde son aşama olup,  $C_j$  değerinin, o kritere ait toplam  $C_j$  değerine oranlaması sonucu kriter ağırlık değeri  $W_j$  elde edilir (Eşitlik 2.6).

$$W_j = \frac{C_j}{\sum_{k=1}^n C_j} \quad (2.6)$$

Nesnel (objektif) ağırlıklandırma yöntemleri arasında yer alan CRITIC yöntemi sonucu elde edilen kriter ağırlık değerleri, aynı zamanda kriter önem düzeyini de belirlemiş olacaktır.

## 2.2. Çok Nitelikli Fayda Teorisi (MAUT)

Çok kriterli karar verme yöntemleri arasında gösterilen bu yöntem, ilk olarak 1967’de Fisburn ve 1974’de Keeney tarafından uygulanmıştır. MAUT yönteminde amaç karar probleminde birbiriyle çelişen birden fazla kriter için, en çok faydayı sağlayan alternatifin belirlenmesidir [28-29]. Yönteme ait adımlar aşağıda sıralanmıştır.

Adım 1: Karar probleminde konu edilen alternatif ve kriterlerin ( $X_n$ ) belirlenmesi.

Adım 2: Kriterlere ait nitelik ve niceliklerin doğru şekilde değerlendirmesini sağlayacak kriter ağırlık ( $w_i$ ) değerleri atamalarının yapılması. Kriterlere ait toplam  $w_i$  değerleri 1’e eşit olmalıdır (Eşitlik 2.7).

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1 \quad (2.7)$$

Adım 3: Kriterlere ait değer ölçülerinin hesaplanması yapılır. Bu hesaplama kriterin nicel veya nitel değer taşımaya dayalı olarak, nicel değer ise nicel değeri, nitel değer ise ikili karşılaştırmalara dayalı olarak hesaplanır.

Adım 4: Karar matrisinde bulunan her bir kriterin fayda veya maliyet yönlü olma durumuna göre -fayda (maksimizasyon) ve maliyet (minimizasyon)- karar matrisinin normalize edilmesi sağlanır (Eşitlik 2.8 ve Eşitlik 2.9).

$$u_j(x_{ij})_{\text{(fayda)}} = \frac{x_{ij} - \min(x_{ij})}{\max(x_{ij}) - \min(x_{ij})} \quad i = (1, \dots, m) \text{ ve } j = ((1, \dots, n)) \quad (2.8)$$

$$u_j(x_{ij})_{\text{(maliyet)}} = \frac{\max(x_{ij}) - x_{ij}}{\max(x_{ij}) - \min(x_{ij})} \quad i = (1, \dots, m) \text{ ve } j = ((1, \dots, n)) \quad (2.9)$$

Adım 5: Bu aşama fayda değerinin belirlendiği son aşamadır. Karar verici için ağırlıklandırılmış fayda fonksiyonundan elde edilen ve tek bir sayıyla ifade edilebilen fayda değeri  $U(A_i)$  hesaplanmış olur (Eşitlik-2.10). Karar vericinin en yüksek fayda değerini veren alternatifi-alternatifleri seçmesi-sıralaması sonucu karar problemi çözülmüş olur.

$$U(A_i) = \sum_{j=1}^n w_j u_j(x_{ij}) \quad (2.10)$$

### 3. Uygulama

Binaların depreme karşı dayanıklı olup olmadığı kararı alanında uzman inşaat mühendisleri tarafından incelenen bina üzerinde, Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği'ne (TBDY-2018) göre yapılacak "Performans Analizi" sonucuna göre verilebilecek bir karardır. Bahse konu analiz için bina taşıyıcı sistem türü, zemin ve temel sınıfı, beton basınç dayanımı ve donatı durumu vb. çok sayıda yapısal parametreye ihtiyaç duyulur.

Bu çalışmada performans analizi sonucuna göre güçlendirme gereksinimi bulunan kamu binalarının seçimi ve önceliklendirilmesi için bir model önerilmiştir. Çalışmada kullanılan veriler idari hizmet binaları (İHB) ve temel eğitim kurumları (TEK) için iki ayrı veri seti olarak düzenlenmiş ve çözümlenmiştir. Güçlendirme ve onarım ihaleleri 4734 Sayılı Kamu İhale Kanunu 19.madde yapım işi kapsamında Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Müdürlükleri ve Kamu İhale Kurumlarınca (KİK) gerçekleştirilen ve sonuçları karara bağlanan ihale verileriyle birlikte, ekli istekli dosyalarından elde edilmiştir. Güçlendirme ve onarım projelerinde yer alan yaklaşık maliyetler kullanılmıştır. Bu kapsamda 9 adet idari hizmet binası ve 7 adet temel eğitim kurumu hizmet binası olmak üzere toplam 16 binaya ait veriler çalışmaya konu edilmiştir. Çalışmada birinci örneklem için seçilen güçlendirme gereksinimi olan 9 (dokuz) İHB (idari hizmet binası) arasında bahse konu yöntem kullanılarak önceliklendirme ve sonrasında bir sıralama elde edilecektir. İkinci örneklemde ise yine güçlendirme gereksinimi olan 7 (yedi) TEK (temel eğitim kurumları) binası verilerine dayalı önceliklendirme ve sıralama işleminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Depreme karşı güçlendirilecek bina alternatifleri arasından seçim ve sıralama işleminde kullanılacak kriterlerin, başka bir ifade ile karar değişkenlerinin belirlenmesi aşamasından sonra, bu değişkenlerin etki faktörlerinin belirlenmesi aşamasına geçilir. Karar değişkeni/kriterin belirlenen amaç için, büyük olması daha iyi ise, fayda yönlü yani maksimizasyon, küçük olması daha iyi ise, maliyet yönlü yani minimize olarak nitelendirilir. Başka bir ifadeyle, karar vericinin belirlemiş olduğu amaç (bu çalışmada: Binanın güçlendirmeye duyulan ihtiyacının kapasitesi) doğrultusunda etkili kriter değerinin küçük olması daha iyi ise, kriter yönü maliyet yönlü (minimize), kriter değerinin büyük olması daha iyi ise, kriter yönü fayda yönlü (maksimizasyon) olarak seçilir. Kriter yönlerinin seçimine dair örnek uygulama Tablo 1'de verilmiştir.

Güçlendirme ve onarım gerektiren bahse konu binaların önceliklendirilmesinde kullanılacak kriterler beton basınç dayanımı (K-1), zemin yatak katsayısı (K-2), bina kat sayısı (K-3), bina taban alanı (K-4), toplam bina alanı (K-5) ile güçlendirme ve onarım maliyeti (K-6) olarak belirlenmiştir (Tablo 2).

Çalışmada, İHB için 9 adet alternatif bina A-1, A-2, ..., A-9 ve TEK için 7 adet alternatif bina B-1, B-2, ..., B-7 biçiminde kodlanarak, çalışmaya konu bina alternatifleri tanımlanmıştır. Yönteminin uygulanması sonucunda depreme karşı güçlendirme gereksinimi olan alternatif binalar arasında önceliklendirme ve sıralama işlemi yapılmış olacaktır.

Güçlendirilme kararı verilen binalar içerisinde yapılacak bir seçme işlemi için, beton basınç dayanımı en düşük olan, toplam alanı en yüksek olan, maliyeti en düşük olan vb. şeklinde etki yönlerinin seçimi amaca uygun olacaktır. Çalışmaya konu binalar için belirlenen kriter yönleri Tablo 2'de verilmiştir.



**Tablo 1. Kriter Yönlerinin Belirlenmesine Dair Örnek Uygulama**

Güçlendirilecek iki bina (Bina-1 ve Bina-2) arasından öncelikli olarak hangisinin güçlendirileceğinin seçilmesi problemi için;		Kriter Yönü
Bina-1 ve Bina-2'den "Beton Basınç Dayanımı" na bakarak öncelikle hangisini güçlendirmek isterdiniz?	Basınç Dayanımı "KÜÇÜK" olanı.	Maliyet (minimizasyon).
Bina-1 ve Bina-2'den "Zemin Yatak Katsayısı" na bakarak öncelikle hangisini güçlendirmek isterdiniz?	Zemin Yatak Katsayısı "KÜÇÜK" olanı.	Maliyet (minimizasyon).
Bina-1 ve Bina-2'den "Kat Sayısına" bakarak öncelikle hangisini güçlendirmek isterdiniz?	Kat Sayısı "BÜYÜK" olanı.	Fayda (maksimizasyon).
Bina-1 ve Bina-2'den "Bina Taban Alanı" na bakarak öncelikle hangisini güçlendirmek isterdiniz?	Bina Taban Alanı "BÜYÜK" olanı.	Fayda (maksimizasyon).
Bina-1 ve Bina-2'den "Toplam İnşaat Alanı" na bakarak öncelikle hangisini güçlendirmek isterdiniz?	Toplam İnşaat Alanı "BÜYÜK" olanı.	Fayda (maksimizasyon).
Bina-1 ve Bina-2'den "Güçlendirme Maliyeti" ne bakarak öncelikle hangisini güçlendirmek isterdiniz?	Güçlendirme Maliyeti "KÜÇÜK" olanı.	Maliyet (minimizasyon).

**Tablo 2. Seçim ve Önceliklendirmede Etkili Kriterler ve Etki Yönleri**

Kriter Kodu	Kriterin Adı	Kriterin Yönü
K-1	Beton Basınç Dayanımı (MPa)	Maliyet (min.)
K-2	Zemin Yatak Katsayısı (kN/m <sup>3</sup> )	Maliyet (min.)
K-3	Kat Sayısı (adet)	Fayda (max.)
K-4	Bina Taban Alanı (m <sup>2</sup> )	Fayda (max.)
K-5	Toplam İnşaat Alanı (m <sup>2</sup> )	Fayda (max.)
K-6	Güçlendirme Maliyeti (TL)	Maliyet (min.)

Çalışmada idari hizmet binaları (İHB) ve temel eğitim kurumları (TEK) için önerilen yöntem ayrı ayrı uygulanacak olup, elde edilecek sonuçlar son bölümde okuyucuya sunulacaktır.

Yöntem ilk olarak İHB sınıfına dahil güçlendirme gereksinimi olan 9 adet, TEK sınıfına dahil 7 adet binaya uygulanmıştır. Her binaya ait kriterin sayısal değer atamaları yapılarak CRITIC yönteminde ilk aşama olan karar matrisi oluşturulmuştur (Tablo 3) ve (Tablo 4).

**Tablo 3. İdari Hizmet Binaları (İHB) İçin Oluşturulan Karar Matrisi**

KRİTERLER	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6
Kriter Yönleri	Maliyet (min.)	Maliyet (min.)	Fayda (max.)	Fayda (max.)	Fayda (max.)	Maliyet (min.)
Alternatifler						
A-1	9	30000	6	336	2016	181.867,43
A-2	11	24500	3	718	2098	209.998,00
A-3	20	21650	8	650	5200	3.538.902,00
A-4	6	40000	5	273	1147	394.181,56
A-5	12	30000	1	265	265	73.295,00
A-6	20	23500	4	200	800	129.998,69
A-7	10	29430	4	230	690	255.804,63
A-8	18	7848	4	342	1368	544.799,75
A-9	6	14715	5	150	757	411.630,40

**Tablo 4. Temel Eğitim Kurumu (TEK) Binaları İçin Oluşturulan Karar Matrisi**

KRİTERLER	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6
Kriter Yönleri	Maliyet (min.)	Maliyet (min.)	Fayda (max.)	Fayda (max.)	Fayda (max.)	Maliyet (min.)
Alternatifler						
B-1	10	14850	5	657	3336	874.019,00
B-2	7	15122	4	486	1944	485.168,55
B-3	8,5	15107	4	1675	5325	964.591,30
B-4	7	21000	3	322	966	249.781,02
B-5	12	12753	4	473	1880	261.236,64
B-6	5,3	19620	4	911	3644	923.308,46
B-7	11,8	12949	4	915	2900	843.461,64

Uygulamaya konu idari hizmet binası (İHB) ve temel eğitim kurumu (TEK) için sırasıyla 9 adet ve 7 adet, farklı özelliklere sahip bina için, 6 adet nicel kriterlere dayalı olarak elde edilmiş 9×6 ve 7×6'lık karar matrisinde bulunan karar değişkenlerinin/kriterlerin fayda ya da maliyet yönlü olma durumlarına göre Eşitlik (2.2) ve (2.3)'ten yararlanılarak normalize edilmiştir. Hesaplamaya ilişkin örnek teşkil etmesi açısından İHB için K-5/A-1 ve TEK için K-6/B-1 kriterlerine ait normalizasyon değerlerinin belirlenmesi Eşitlik (2.11) ve Eşitlik (2.12)'de verilmiştir.

$$X_{ij}(\text{fayda}) = \frac{2016-265}{5200-265} = 0,355 \quad (2.11)$$

$$X_{ij}(\text{maliyet}) = \frac{964.591,30-874.019,00}{964.591,30-249.781,02} = 0,127 \quad (2.12)$$

İHB ve TEK binaları için hesaplanan normalize karar matrisi Tablo 5 ve Tablo 6'da gösterilmiştir.

**Tablo 5. İHB Normalize Karar Matrisi**

KRİTERLER →						
ALTERNATİFLER ↓	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6
A-1	0.786	0.311	0.714	0.327	0.355	0.969
A-2	0.643	0.482	0.286	1.000	0.371	0.961
A-3	0.000	0.571	1.000	0.880	1.000	0.000
A-4	1.000	0.000	0.571	0.217	0.179	0.907
A-5	0.571	0.311	0.000	0.202	0.000	1.000
A-6	0.000	0.513	0.429	0.088	0.108	0.984
A-7	0.729	0.329	0.286	0.141	0.086	0.947
A-8	0.143	1.000	0.429	0.338	0.224	0.864
A-9	1.000	0.786	0.571	0.000	0.100	0.902

**Tablo 6. TEK Normalize Karar Matrisi**

KRİTERLER →						
ALTERNATİFLER ↓	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6
B-1	0.299	0.746	1.000	0.248	0.544	0.127
B-2	0.746	0.713	0.500	0.121	0.224	0.671
B-3	0.522	0.715	0.500	1.000	1.000	0.000
B-4	0.746	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000
B-5	0.000	1.000	0.500	0.112	0.210	0.984
B-6	1.000	0.167	0.500	0.435	0.614	0.058
B-7	0.030	0.976	0.500	0.438	0.444	0.169

Normalize karar matrisinin hesaplanması sonrasında kriterler arasındaki ilişki derecelerinin belirlenmesi amacıyla Eşitlik (2.4) yardımıyla kriterler arası korelasyon matrisi hesaplanmıştır (Tablo 7) ve (Tablo 8).

**Tablo 7. Korelasyon Katsayıları (TEK)**

	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6
K-1	1.00	-0.83	-0.34	0.01	0.04	-0.09
K-2	-0.83	1.00	0.56	0.19	0.20	-0.12
K-3	-0.34	0.56	1.00	0.21	0.48	-0.57
K-4	0.01	0.19	0.21	1.00	0.94	-0.77
K-5	0.04	0.20	0.48	0.94	1.00	-0.88
K-6	-0.09	-0.12	-0.57	-0.77	-0.88	1.00

**Tablo 8. Korelasyon Katsayıları (İHB)**

	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6
K-1	1.00	-0.46	-0.18	-0.31	-0.44	0.49
K-2	-0.46	1.00	0.11	0.06	0.12	-0.18
K-3	-0.18	0.11	1.00	0.28	0.77	-0.72
K-4	-0.31	0.06	0.28	1.00	0.77	-0.55
K-5	-0.44	0.12	0.77	0.77	1.00	-0.91
K-6	0.49	-0.18	-0.72	-0.55	-0.91	1.00

#### 4. Bulgular

Karar değişkenleri olarak tanımlanan kriterlere ait standart sapma değerleri kullanılarak CRITIC yöntemine dair işlem adımlarında belirtilen Eşitlik (2.5) yardımıyla her kritere ait bilgi miktarını ifade eden  $C_j$  değerinin hesaplanması aşaması gerçekleştirilmiştir. İHB ve TEK binaları için hesaplanan  $C_j$  değerleri Tablo 9 ve Tablo 10'da sunulmuştur.

**Tablo 9.  $C_j$  Değerleri (İHB)**

	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6
$C_j$	2.351	1.563	1.353	1.659	1.408	2.179

**Tablo 10.  $C_j$  Değerleri (TEK)**

	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6
$C_j$	2.376	1.932	1.345	1.484	1.386	3.287

CRITIC yöntemindeki son aşama olan kriterlerin önem ağırlıklarının ( $w_j$ ) belirlenmesi Eşitlik (2.8) kullanılarak elde edilmiştir (Tablo 11).

**Tablo 11. CRITIC Yöntemi ile Hesaplanan Kriter Önem Ağırlıkları**

İdari Hizmet Binaları (İHB)						Temel Eğitim Kurumu Binaları (TEK)							
K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6		
$w_j$	0.224	0.149	0.129	0.158	0.134	0.207	$w_j$	0.201	0.164	0.114	0.126	0.117	0.278

Depreme karşı güçlendirme gereksinimi olan kamu binaları için yapılacak seçim ve bu seçimde etkili karar değişkenleri/kriterlerin ağırlıklandırılması CRITIC yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. İdari hizmet binaları (İHB) için en yüksek öneme sahip kriterler 0.224 değeri ile “beton basınç dayanımı” ve 0.207 değeri ile “onarım ve güçlendirme maliyeti” çıkmıştır. İkinci veri seti olan temel eğitim kurumları (TEK) için uygulanan yöntem sonuçlarından 0,278 değeri ile “onarım ve güçlendirme maliyeti” ve 0.201 değeri ile “beton basınç dayanımı” en yüksek öneme sahip kriterler olarak belirlenmiştir.

Objektif ağırlıklandırma yöntemleri arasında yer alan CRITIC yöntemi uygulaması sonuçlarında elde edilen kriter önem ağırlıklarının belirlenmesinin ardından, çalışmaya konu birden fazla binanın (alternatiflerin) fayda değerlerinin hesaplanması ve sıralanması işlemi MAUT yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bahse konu yöntemlerin uygulanması ve sonuçların hesaplanmasında Microsoft Office Excel 2021 Standard paket program kullanılmıştır.

MAUT yöntemi aşamalarından olan karar matrisinin oluşturulması ve normalizasyon işlemleri CRITIC yönteminde de belirtilen eşitlikler yardımıyla hesaplanmış, sonrasında her bir alternatifin fayda değerinin belirlenmesi adımına geçilmiştir. Güçlendirme gereksinimi bulunan her bir alternatif bina için fayda fonksiyonu formülünden Eşitlik (2.10) yardımıyla toplam fayda değeri hesaplanmış ve alternatifler sıralanmıştır. Elde edilen değerler Tablo12 ve Tablo 13’te sunulmuştur.

**Tablo 12. Toplam Fayda Değeri ve Sıralama (İHB)**

KRİTERLER →	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	Toplam Fayda	Sıralama
ALTERNATİFLER ↓	(0.224)	(0.149)	(0.129)	(0.158)	(0.134)	(0.207)		
A-1	0.176	0.046	0.092	0.052	0.048	0.201	0.613	3
A-2	0.144	0.072	0.037	0.158	0.050	0.199	0.659	1
A-3	0.000	0.085	0.129	0.139	0.134	0.000	0.486	6
A-4	0.224	0.000	0.074	0.034	0.024	0.188	0.543	4
A-5	0.128	0.046	0.000	0.032	0.000	0.207	0.413	8
A-6	0.000	0.076	0.055	0.014	0.015	0.204	0.364	9
A-7	0.163	0.049	0.037	0.022	0.012	0.196	0.479	7
A-8	0.032	0.149	0.055	0.053	0.030	0.179	0.498	5
A-9	0.224	0.117	0.074	0.000	0.013	0.187	0.614	2

**Tablo 13. Toplam Fayda Değeri ve Sıralama (TEK)**

“KRİTERLER →	K-1	K-2	K-3	K-4	K-5	K-6	Toplam Fayda	Sıralama
ALTERNATİFLER ↓	(0.201)	(0.164)	(0.114)	(0.126)	(0.117)	(0.278)		
B-1	0.060	0.122	0.114	0.031	0.064	0.035	0.426	6
B-2	0.150	0.117	0.057	0.015	0.026	0.187	0.552	1
B-3	0.105	0.117	0.057	0.126	0.117	0.000	0.522	3
B-4	0.150	0.000	0.000	0.000	0.000	0.278	0.428	4

B-5	0.000	0.164	0.057	0.014	0.025	0.274	0.533	2
B-6	0.201	0.027	0.057	0.055	0.072	0.016	0.427	5
B-7	0.006	0.160	0.057	0.055	0.052	0.047	0.377	7

Elde edilen verilere göre kriter ağırlıklandırması CRITIC yöntemiyle belirlenmiş toplam 6 kriter (K-1, ..., K-6) referans alınarak, MAUT yöntemi yardımıyla alternatifler sıralanmıştır. İki ayrı veri seti (İHB ve TEK) için belirlenmiş alternatif binalar arasından fayda değerleri toplamı en yüksek olandan başlanarak sıralama işlemi gerçekleştirilmiştir. Buna göre araştırmaya konu 9 adet idari hizmet binası (İHB) arasından toplam fayda değeri en yüksek olandan başlanarak A-2, A-9, A-1, A-4, A-8, A-3, A-7, A-5 ve A-6 şeklinde binaların sıralanarak önceliklendirilebildiği, temel eğitim kurumları (TEK) için ise toplam fayda değeri en yüksek olandan başlanarak B-2, B-5, B-3, B-4, B-6, B-1 ve B-7 şeklinde sıralanarak önceliklendirilebildiği görülmektedir.

## 5. Sonuç ve Öneriler

Çalışmada kullanılan yöntemlerin literatürde Çok Kriterli Karar Verme Yöntemleri (ÇKKV) dahilinde, farklı alanlarda karar verme, seçim, sıralama ve önceliklendirme problemlerinin çözümünde sıkça kullanıldığı görülmektedir.

Ülkemizin bir deprem ülkesi olduğu gerçeğinden hareketle, bu konuda alınacak önlemlerin yanında kentsel dönüşüm ve bina güçlendirme faaliyetleri gelmektedir. Bu çalışmada literatürde farklı alanlarda uygulanmış ÇKKV yöntemlerinin benzer şekilde güçlendirme uygulaması yapılacak, deprem performansı yetersiz binaların seçim ve sıralama konusunda da kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Yöntemin uygulanmasında kriterlerin ağırlıklandırılması CRITIC, önceliklendirmeye konu binaların seçim ve sıralaması ise çok nitelikli fayda teorisi (MAUT) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. İdari hizmet binaları (İHB) ve temel eğitim kurumları (TEK) binaları için ayrı ayrı hazırlanan veri seti değerlerinin her ikisi için de, en önemli kriterlerin ( $w_j$ ) beton basınç dayanımı (K-1) ve güçlendirme maliyeti (K-6) olduğu belirlenmiştir. MAUT yöntemiyle ele alınan veriler yardımıyla, güçlendirme gereksinimi bulunan binaların fayda değerlerine göre sıralama işlemi yapılmış olup, idari hizmet binaları (İHB) için A-1 kod nolu binanın, temel eğitim kurumları (TEK) için ise B-2 kod nolu binanın öncelikli olarak onarım ve güçlendirilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Kamu kaynaklarının etkili ve verimli kullanımı açısından, ekonomik kaynaklarının sınırlı olması, buna rağmen güçlendirme gereksinim olan bina sayısının fazla olması bu konuda verilecek kararın önemini arttırmaktadır. Yöntemin uygulanması, bu konuda karar verici konumundaki kamu idarecileri ve bina yöneticileri tarafından alınacak kararların daha objektif ve isabetli olmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

İnşaat mühendisliği ve yapı yönetimi açısından değerlendirildiğinde, yöntemin nesnel verilere dayalı olarak uygulanabilmesi, elde edilen sonuçların açık ve anlaşılır olması önemli bir kazanım olarak görülmektedir. Gelecek çalışmalarda farklı örneklemeler üzerinden kriter sayısının artırılmasıyla sıralamada oluşacak değişikliklerin belirlenmesi, ayrıca kriter ağırlıklandırma ve seçimine yönelik literatürde kullanılan diğer yöntemlerin karşılaştırmalı olarak uygulanması, sonuçların kıyaslamalı olarak değerlendirilmesinin faydalı olacağı düşünülmektedir.

## Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemektedir.

## Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

## Kaynaklar

[1] DBYBHY. (2007). Deprem Bölgelerinde Yapılacak Binalar Hakkında Yönetmelik. Ankara: Bayındırlık ve İskân Bakanlığı.

- [2] TBDY. (2018). Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği. Ankara: Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı.
- [3] Güner, B. (2020), Türkiye'deki Deprem Hasarlarına Dönemsel Bir Yaklaşım; 3 Dönem 3 Deprem. *Doğu Coğrafya Dergisi* 25(43), 139-152.
- [4] Cansız, S. (2022). Türkiye'de Kullanılan Deprem Yönetmeliklerinin Özellikleri ve Eşdeğer Yatay Deprem Yüğü Hesabının Değişimi. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 14(1), 58-71.
- [5] Keleşoğlu, Ö., Çakar, H., ve Polat, A. (2017). Determination of the Performance of an Existing Reinforced Concrete Structure According to the 2007 Earthquake Regulations and Strengthening Proposal. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 3(2), 58-67.
- [6] Özer, M. A. (2009). Performans Yönetimi Uygulamalarında Performansın Ölçümü ve Değerlendirilmesi. *Sayıştay Dergisi*, (73), 3-29.
- [7] Aydoğan, M, (2000), Betonarme Binalarda Onarım ve Güçlendirme Sistemleri ve Tasarımı, TMMOB İnşaat Müh. Odası, İstanbul.
- [8] Aköz, A., H., 2008. Deprem Etkisi Altındaki Tarihi Yığma Yapıların Onarım ve Güçlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] Ören, P. (2010). Öngermeli veya Ardçekmeli Prefabrik Betonarme Binaların Güçlendirilmesi: Bir Durum Çalışması, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [10] Purkis, S. (2016). İstanbul'da inşaat odaklı birikimin durdurulamayan yükselişi: konut fazlasına karşın artan konut açığı. *Mülkiye Dergisi*, 40(4), 91-112.
- [11] Yılmaz, Z., Çankaya, F., ve Karakaya, A. (2017). Yıkım ve yeniden yapım maliyetlerini etkileyen faktörlerin bina maliyet oranı açısından önemi. *Ordu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Sosyal Bilimler Araştırmaları Dergisi*, 7(2), 395-412.
- [12] Ulusal Deprem Stratejisi ve Eylem Planı (UDSEP 2012-2023) Başbakanlık, Afet ve Acil Durum Yönetimi Başkanlığı,
- [13] Vona, M., Manganelli, B., Tataranna, S. ve Anelli, A. (2018). An Optimized Procedure to Estimate the Economic Seismic Losses of Existing Reinforced Concrete Buildings due to Seismic Damage. *Buildings*, 8, 144.
- [14] Zawacki B, S., Jafarzadeh , R. ve Walsh K, Q. (2020), Ingham J., Proposed Decision-Making Framework for the Risk Management of Publicly Owned Earthquake Prone Buildings, *Journal of Performance of Constructed Facilities*, 34-5.
- [15] Çakır, S. ve Perçin, S. (2013). Çok kriterli karar verme teknikleriyle lojistik firmalarında performans ölçümü/Performance measurement of logistics firms with multi-criteria decision making methods. *Ege Akademik Bakis*, 13(4), 449.
- [16] Konaşkan, Ö., Mühendisliği, A. E., ve Uygun, Ö. (2014). Çok Nitelikli Karar Verme (Maut) Yöntemi ve bir Uygulaması. Ömer Halisdemir Üniversitesi: Niğde, Turkey.
- [17] Engin, O., Sarucan, A. ve Baysal, M. E. (2018). Türkiye için çok kriterli karar verme yöntemleri ile yenilenebilir enerji alternatiflerinin analizi. *International Journal of Social and Humanities Sciences Research (JSHSR)*, 5(23), 1223-1231.

- [18] Ulutaş, A., Karaköy, Ç., Arıç, K. H. ve Cengiz, E. (2018). Çok kriterli karar verme yöntemleri ile lojistik merkezi yeri seçimi. *İktisadi Yenilik Dergisi*, 5(2), 45-53.
- [19] American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard Practice for Measuring Life-Cycle Costs of Buildings and Building Systems ASTM (E917-13), USA, 2013.
- [20] Gemici, Ş. A. (2008). Gayrimenkul değerlendirme, maliyet yaklaşımına dayalı bina değer tahmin yöntemi ve İstanbul ili için bir uygulama (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [21] Aladağ, Z. (2004). Karar Teorisi. Genişletilmiş 2.b. Kocaeli: Kocaeli Üniversitesi Yayınları.
- [22] Karakaya, K. (2003). İstanbul Boğazından Gemilerin Emniyetli Geçişinin Analitik Hiyerarşi Prosesi Kullanarak Analizi. Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [23] Başarır, B., Diri, B. Ş. Bina Cephelerinin Yenilenmesinde Kullanılan Stratejiler. 7. Ulusal Çatı& Cephe Sempozyumu 3– 4 Nisan 2014 Yıldız Teknik Üniversitesi Beşiktaş - İstanbul.
- [24] Yücel, Y. B. (2018). Çok kriterli karar verme teknikleri ile tekstil sektöründe en uygun tedarikçi seçimi ve bir yazılım uygulaması (Master's thesis, Bartın Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü).
- [25] Akandere, G. (2021). Yeşil Sertifikalı Limanların Performansının Entegre ENTROPİ-TOPSIS Yöntemleri İle Değerlendirilmesi. Hacettepe University Journal of Economics & Administrative Sciences/*Hacettepe Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 39(4).
- [26] Caner, Ç. İ. L., Azkeskin, S. A. ve Aladağ, Z. (2022). Bir Otomotiv İşletmesinde Vikor Yöntemi ile Plastik Enjeksiyon Makinesi Seçimi. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 8(2), 507-518.
- [27] Diakoulaki, D., Mavrotas, G. ve Papayannakis, L. (1995). Determining objective weights in multiple criteria problems: The critic method. *Computers & Operations Research*, 22(7), 763-770.
- [28] Küçükönder, H. ve Demirarslan, P. Ç. (2017). PROMETHEE ve MAUT Yöntemlerinin Karşılaştırılması Üzerine Bir Çalışma: Karadeniz Bölgesi Örneği. *Bartın Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, 8(16), 203 – 228.
- [29] Ishizaka, A. ve Nemery, P. (2013), Multi-Criteria Decision Analysis: Methods and Software, John Wiley & Sons Ltd. Published, Chichester/UK.

Research Article

## The Group and Phase Velocity of the Ordinary Wave in the Ionosphere; A Complete Solution and Numerical Analysis

Kadri KURT<sup>1,\*</sup>, Melik Buğra YEŞİL<sup>2</sup>, Gülay YILDIZ<sup>3</sup>

Received: 04.04.2024

Accepted: 24.06.2024

<sup>1</sup> Batman University, Beşiri OSB Vocational School, Batman, Türkiye; kadridewani@gmail.com

<sup>2</sup> Osmaniye Korkut Ata University, Düziçi Vocational School, Osmaniye, Türkiye; melikbugray@gmail.com

<sup>3</sup> Fırat University, Faculty of Science, Department of Physics University, Elazığ Türkiye; glysnc@hotmail.com

\*Corresponding author

**Abstract:** The ionosphere is a conductive and natural plasma layer of the atmosphere that starts from 50 km above the ground and continues up to approximately 1000 km. To neglect the magnetic field effect on the ionosphere, both vertical and horizontal ionosondes are used to detect the electron density of the ionosphere in many parts of the Earth. In this study, in ionosphere plasma; Without any approximation, the phase and group velocities of the ordinary wave, which is independent of the magnetic field in the collisional ionosphere plasma (electron-ion; electron-neutral), were obtained analytically and its seasonal behavior was calculated numerically. According to the results obtained; There is a strong similarity between the change trends in the phase and group velocities of the ordinary wave at local times of 05:00 in the morning and 20:00 in the evening. It can be said that in these time intervals in the E and F regions of the ionosphere, the wave energy is constant and the directions of the phase and group velocities are in the same direction but in opposite directions.

**Keywords:** Ionosphere; ordinary wave; group-phase velocity

## İyonküredeki Ordinari Dalganın Grup ve Faz Hızı; Tam Çözüm ve Sayısal Analizler

**Özet:** İyonosfer yerden 50 km den başlayıp yaklaşık olarak 1000 km ye kadar devam eden atmosferin iletken ve doğal bir plazma tabakasıdır. İyonkürede manyetik alan etkisini ihmal etmek için hem dikey hem de yatay ionosondalar, Dünya'nın birçok yerinde ionosferin elektron yoğunluğunu tespit etmek için kullanılmaktadır. Bu çalışmada iyonküre plazmasında; hiçbir yaklaşım yapmadan, çarpışmalı iyonküre plazmasında(elektron-iyon; elektron-nötr) manyetik alandan bağımsız olan ordinari dalganın faz ve grup hızları analitik olarak elde edilerek, mevsimsel davranışı nümerik olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; ordinari dalganın faz ve grup hızları sabah saat 05.00 ve akşam saat 20.00 yerel zamanlarında değişim trendleri arasında kuvvetli bir benzerlik görülmektedir. İyonosferin E ve F bölgelerinde bu zaman aralıklarında dalga enerjisinin sabit, faz ve grup hızlarının yönlerinin aynı doğrultuda fakat zıt yönde olduğu söylenebilir.

**Anahtar Kelimeler:** İyonküre; ordinari dalga; grup- faz hızı



## 1. Introduction

The chemical composition, physical make-up, and characteristics of Earth's ionosphere have been the subject of substantial scientific investigation [1-3]. The conductive nature of the ionosphere has prompted much study into the electromagnetic waves' (EMWs') behavior in this medium under different conditions and their response to waves with a high frequency [4-9]. To measure ionosphere parameters, especially electron density, ionosphere remote sensing is a commonly used technique. One device, called a transmitter, sends an electromagnetic wave into space, where another, called a receiver, picks it up [10-14]. Through comparing the characteristics of emitted and received waves, one can learn about the ionosphere [15, 16]. To achieve this, ionosondes, both vertical and horizontal, are used, and they come from all around Earth. There is a constant wave acting on the vertical ionosonde. The standard wave is sent towards the vertical ionosonde while the medium is thought to be collisionless. The "group velocity" of a wave is the speed at which its components move through the medium, be it energy or information [4-9]. Impossibility of achieving faster-than-light communication arises from the fact it is always the case that the speed of the signal is slower than the speed of light. You can either produce a negative group velocity or cut off the flow of electric current to get the group velocity close to zero. Similar to how photons act in the ionosphere [1-3, 17, 18], photons keep on propagating through the medium at the constant, predictable speed of light irrespective of the circumstances. Based on the data that is currently available, it appears that the ionosphere is theoretically collision-free [1-3, 19]. This is the main premise upon which most widely accepted mathematical judgments are based. You can make an argument for this approach in some contexts, but it won't work in others [5, 6, 11, 13, 20]. A thorough familiarity with all the features connected with the regular wave is required to guarantee the correct operation of the vertical ionosonde. Examining the ordinary the phase and group velocities of a wave in the collisional ionosphere was the main goal of this study. There is a widespread belief that these speeds significantly indicate wave propagation and energy transmission. The normal wave's group and phase velocity in the ionosphere's E and F regions, as found via ionospheric layer numerical evaluation. The ordinary wave can be calculated using well-established formulate by taking collisions into account.

## 2. The phase and group velocity for ordinary wave

In all studies conducted so far on the waves' interaction with the ionosphere plasma, the refractive index of the ordinary wave is given as follows, depending on the ionosphere parameters [1-13]

$$n_o^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu^2} + i \frac{\nu \omega_p^2}{\omega^2 + \nu^2} \quad (2.1)$$

$\omega_p$ : (plasma frequency of electrons),  $\nu=(\nu_{ei}+\nu_{en})$  frequency of electron collisions  $\omega$ : wave frequency. At any given wave, the group velocity [1-9].

$$V_g = \frac{c}{n + \omega \frac{\partial n}{\partial \omega}} \quad (2.2)$$

Once the group velocity of an ordinary wave has been determined using mathematical manipulations

$$V_{go} = \frac{c}{n_o + \omega \frac{\partial n_o}{\partial \omega}} = \frac{c\sigma_R}{(\sigma_R^2 + \sigma_I^2)} - i \frac{c\sigma_I}{(\sigma_R^2 + \sigma_I^2)} \quad (2.3)$$

$$\left. \begin{aligned}
 \sigma_I &= \sqrt{b_{1,2}} + \omega\gamma_I \\
 \sigma_R &= \sqrt{a_{1,2}} + \omega\gamma_R \\
 \gamma_R &= \frac{\alpha\sqrt{a_{1,2}} + \beta\sqrt{b_{1,2}}}{2} \\
 \gamma_I &= \frac{\alpha\sqrt{b_{1,2}} - \beta\sqrt{a_{1,2}}}{2} \\
 a_{1,2}^2 &= \frac{M \pm \sqrt{M^2 + N^2}}{2} \\
 b_{1,2}^2 &= \frac{-M \pm \sqrt{M^2 + N^2}}{2}
 \end{aligned} \right\} \tag{2.4}$$

The coefficients that are dependent on plasma parameters are as follows.

$$\left. \begin{aligned}
 \alpha &= \frac{2 \omega \omega_p^2}{(\omega^2 + \nu^2)^2} \text{ and } \beta = \frac{(3\omega^2 + \nu^2) \nu \omega_p^2}{\omega^2 (\omega^2 + \nu^2)^2} \\
 M &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu^2} \text{ and } N = \frac{\nu \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \nu^2)}
 \end{aligned} \right\} \tag{2.5}$$

On the other hand, the phase velocity of the ordinary wave (from eq. 1) is obtained by

$$V_{pho} = \frac{c}{n_o} = \frac{c a_{1,2}}{(a_{1,2} + b_{1,2})} - i \frac{c b_{1,2}}{(a_{1,2} + b_{1,2})} \tag{2.6}$$

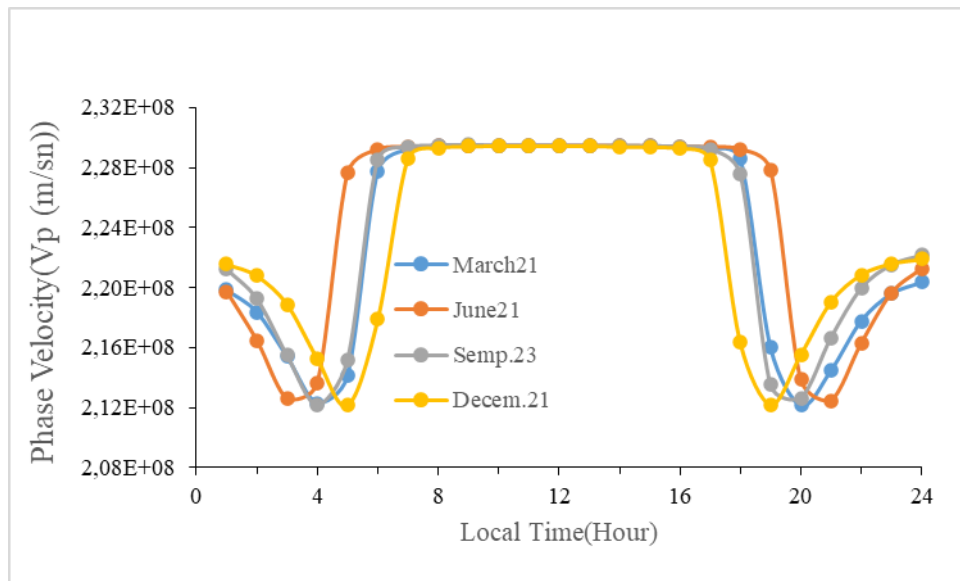
### 3. Numerical Analysis and Results

At the E layer (140 km) and F layer (240 km) ionosphere plasma region in Elazig Geographic coordinates, these computations were carried out using Equations (3 and 6). For the “Sunspot number is maximum” in 1990, the figures were computed using IRI (International Reference Ionosphere) data.

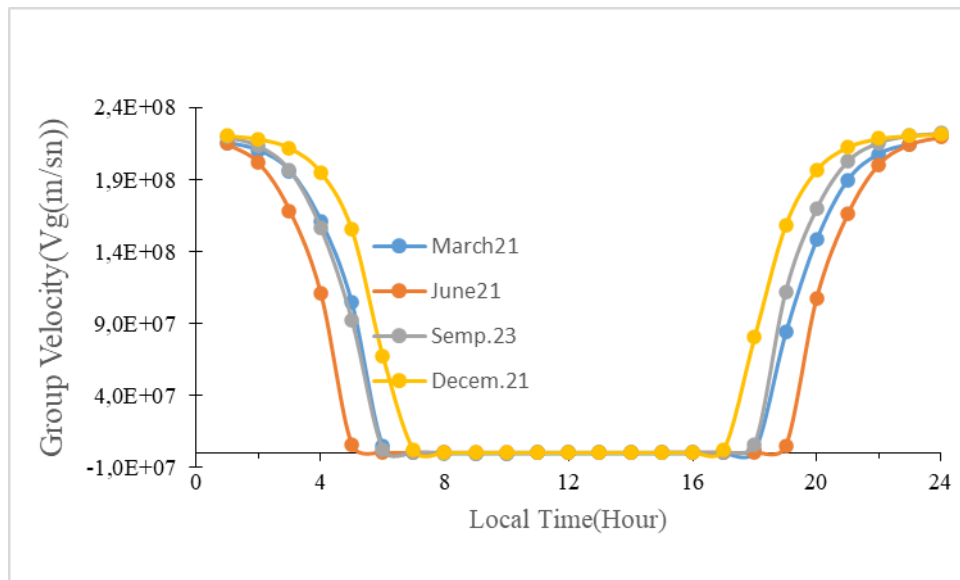
Analytical examination of the equations reveals that in collision cases induced by medium collisions, both the phase velocity and the group velocity exhibit a complicated structure. Both the group velocity and the phase velocity show signs of speed attenuation in their imaginary components. Variations in the total magnitude of the phase velocity with respect to local time are shown in Figure 1. Thus, the phase velocity is at its lowest before sunrise (about 5:00 a.m. LT) and rapidly increases between 5:00 a.m. and 18.00 p.m. LT, while keeping its amplitude constant all the way through. There is

a precipitous decline in temperature after 18 p.m., and by 20 p.m. LT, all seasons have dropped to their lowest point.

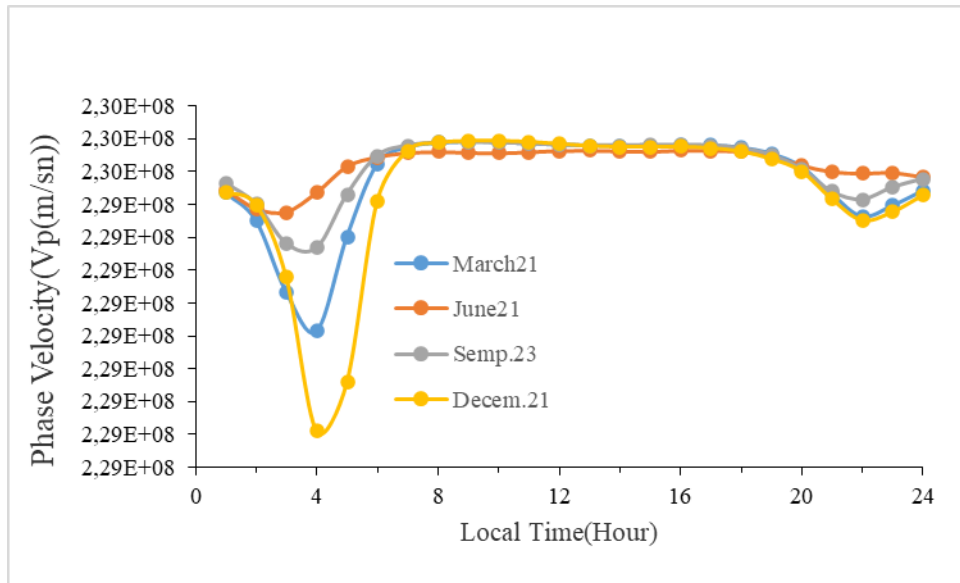
The symmetry between Figure 2 and Figure 1 pertains to the change in group velocity. But it's not that high when put next to the phase velocity. As can be observed in the other figures, figures 3 -4 are similar to the trend of phase velocity change in figure 1 and the behavior of group velocity in figure 4. Though they are conceptually equivalent, the E-region's higher phase and group velocities set it apart from the F-region.



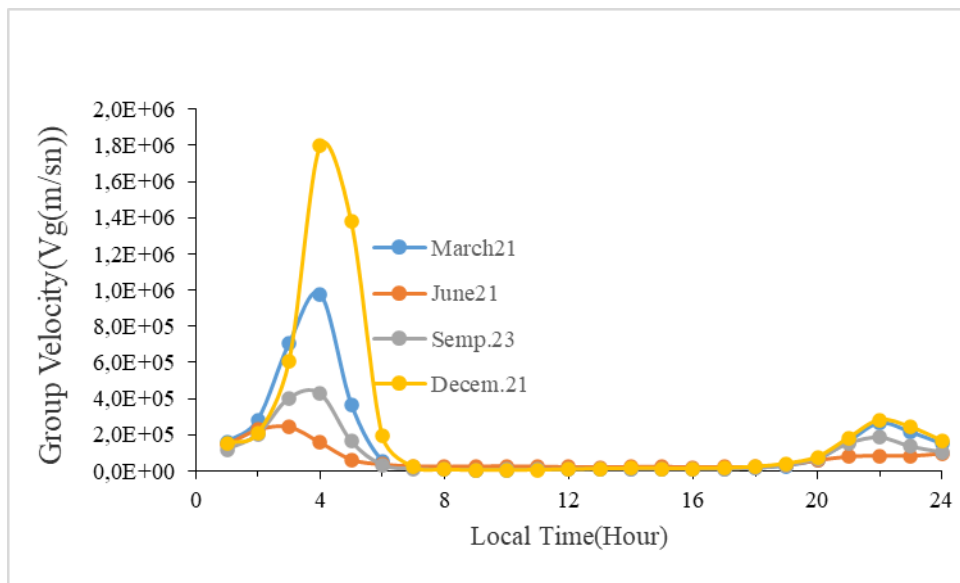
**Figure 1.** Seasonal diagram of the phase velocity of the ordinary wave in the E-region



**Figure 2.** Seasonal diagram of the group velocity of the ordinary wave in E-region



**Figure 3.** Seasonal diagram of the phase velocity of the ordinary wave in the F-region



**Figure 4.** Seasonal diagram of the group velocity of the ordinary wave in the F-region

#### 4. Conclusion

A key component of the ionosphere's operation and the transmission of high-frequency signals is the ordinary wave, which controls electron density. In order to lay the framework for future studies and experiments in this area, it is crucial to understand how a typical wave behaves in the ionosphere. Investigating the magnitudes of the group velocity and phase in the E and F layers of the ordinary wave was the aim of this research. Under the right conditions, these areas can be seen in the ionosphere during medium collisions, and they are unaffected by Earth's magnetic field. While the wave's phase and group velocities are symmetrical in both the E and F sections, the E region shows higher velocities and phases than the F region. The computed group velocities of the ordinary wave are as-

sumed to be always smaller than the speed of light throughout the year. One thing to keep in mind is that the phase velocity is getting closer to the speed of light. It follows that, under normal conditions, the energy of the ordinary wave is distributed to the particles when they enter the medium.

### **The Statement of Conflict of Interest**

Article authors claim no conflicts of interest between them

### **Contribution Rate Statement Summary of Researchers**

The authors affirm that they have made equal contributions to the article.

### **Research and Publication Ethics Statement**

The authors affirms that this study adheres to the principles of research and publication ethics.

### **References**

- [1] Rishbeth, H. (1967). A review of ionospheric F region theory. *Proceedings of the IEEE*, 55(1), 16-35.
- [2] Rishbeth, H., & Garriott, O. K. (1969). *Introduction to Ionospheric Physics* (v. 14). Amsterdam: Academic Press.
- [3] Rishbeth, H. (1973). Physics and chemistry of the ionosphere. *Contemporary Physics*, 14(3), 229-249.
- [4] Swanson, D. G. (1989). *Plasma waves*. London: Academic Press.
- [5] Budden, K. G., and Stott, G. F. (1980). Rays in magneto-ionic theory-II. *Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics*, 42(9-10), 791-800.
- [6] Budden, K. G. (1988). *The propagation of radio waves: the theory of radio waves of low power in the ionosphere and magnetosphere*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [7] Richard, F. (2014). *The Physics of Plasma*. New York: CRC press, pp. 50-140.
- [8] Rawer, K. (1993). *Wave Propagation in the Ionosphere*. London: Kluwer Academic Publishers,
- [9] Whitten, R.C. and Popoff, I.G. (1971). *Fundamentals of Aeronomy*. New York: John Willey and Sons.
- [10] Timoçin, E., Yeşil, A., and Ünal, İ. (2014). The effect of the geomagnetic activity to the hourly variations of ionospheric fo F2 values at low latitudes. *Arabian Journal of Geosciences*, 7, 4437-4442.
- [11] Timoçin, E., Yeşil, A., and Ünal, İ. (2020). The responses of ionospheric conductivities on the mid-latitudes to changes in the bz component of interplanetary magnetic field. *Wireless Personal Communications*, 114, 2923-2932.
- [12] Yesil, A., and Kurt, K. (2018). Calculation of electric field strength in the ionospheric F-region. *Thermal Science*, 22(Suppl. 1), 159-164.
- [13] Yeşil, A., and Sağır, S. (2019). Updating conductivity tensor of cold and warm plasma for equatorial ionosphere F2-region in the Northern Hemisphere. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, 43, 315-320.
- [14] Sağır, S., and Yeşil, A. (2018). The relation between the refractive index of the equatorial ionospheric F2 region and long-term solar indices. *Wireless Personal Communications*, 102 (1), 31-40.
- [15] Sagir, S., Yesil, A., Sanac, G., and Unal, I. (2014). The characterization of diffusion tensor for mid-latitude ionospheric plasma. *Annals of Geophysics*, 57(2), A0216.

- [16] Ünal, İ., Şenalp, E. T., Yeşil, A., Tulunay, E., and Tulunay, Y. (2011). Performance of IRI-based ionospheric critical frequency calculations with reference to forecasting. *Radio Science*, 46(01), 1-10.
- [17] Yasar, M. (2021). The change of diffusion processes for  $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$  reaction in the ionospheric F region during the solar eclipse over Kharkov. *Thermal Science*, 25(Spec. issue 1), 51-56.
- [18] Sağır, S., Yaşar, M., and Atıcı, R. (2019). The Relationship between Dst, IMF-Bz and collision parameters for  $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$  reactive scattering in the ionosphere. *Geomagnetism and Aeronomy*, 59, 1003-1008.
- [19] Hunsucker, R. D., and Hargreaves, J. K. (2007). The high-latitude ionosphere and its effects on radio propagation. Cambridge: Cambridge University Press.
- [20] Yesil, A. (2006). The effect of the electron temperature on the electric polarization coefficient of ionospheric plasma. *International Journal of Science & Technology*, 1(2), 125-130.

Research Article

## Exponential-Quadratic-Logarithmic Composite Function Optimization In Positive Domains: Leveraging Multiplicative Calculus In Gradient Descent Algorithms

Erkan KIYMIK\* , Ali Emre ÖZTÜRK 

Received: 12. 04. 2024

Accepted: 16. 06. 2024

Hasan Kalyoncu University, Faculty of Engineering, Department of Electrical and Electronics Engineering, Gaziantep, Türkiye; erkan.kiyimik@hku.edu.tr; emre.ozturk@hku.edu.tr

\*Correspondencing Author

**Abstract:** This work investigates the integration of multiplicative calculus into gradient descent algorithms, including Adaptive Gradient algorithm (AdaGrad), Root Mean Squared Propagation (RMSProp), Nesterov Accelerated Gradient (NAG), and Momentum, to optimize exponential-quadratic-logarithmic composite functions with the positivity constrained. This research, conducted across five scenarios within the Constrained and Unconstrained Testing Environment (CUTEst), compares these multiplicative methods with their classical counterparts under a variety of constraints environments such as bounded, quadratic, and other types, and unconstrained environments. The results demonstrate the significant superiority of multiplicative-based algorithms, especially in unconstrained and bounded constrained scenarios, and demonstrate their potential for complex optimization tasks. Statistical analysis supports the observed performance advantages, indicating significant opportunities for optimization strategies in positive domains.

**Keywords:** Gradient descent; optimization; machine learning; multiplicative calculus; composite functions

## Pozitif Alanlarda Üstel-İkinci Dereceden Logaritmik Bileşik Fonksiyon Op-timizasyonu: Gradyan İniş Algoritmalarında Çarpımsal Kalkülüsten Yararlanma

**Özet:** Bu çalışma, pozitiflik kısıtlamalı üstel-logaritmik bileşik fonksiyonları optimize etmek için, Uyarlanabilir Gradyan algoritması (AdaGrad), Kök Ortalama Kare Yayılımı (RMSProp), Nesterov Hızlandırılmış Gradyan (NAG) ve Momentum gibi gradyan iniş algoritmalarına Çarpımsal Kalkülüsün entegrasyonunu araştırmaktadır. Kısıtlamalı ve Kısıtlamasız Test Ortamı (CUTEst) içinde beş senaryoda yürütülen bu araştırma, Çarpımsal Kalkülüs ile revize edilen gradyan iniş algoritmalarıyla, sınırlı, karesel ve diğer türler gibi çeşitli kısıtlama ortamlarının yanı sıra kısıtlamasız ortamlarda klasik kalkülüsteki gradyan iniş algoritmalarıyla karşılaştırmaktadır. Sonuçlar, özellikle kısıtlamasız ve sınırlı kısıtlamalı senaryolarda çarpan tabanlı algoritmaların belirgin üstünlüğünü ve karmaşık optimizasyon görevleri için potansiyellerini göstermektedir. İstatistiksel analiz, gözlemlenen performans avantajlarını destekleyerek, pozitif alanlarda optimizasyon stratejileri için önemli fırsatlar olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Dereceli alçalma; optimizasyon; makine öğrenme; çarpımsal kalkülüs; bileşik fonksiyonlar

---

## 1. Introduction

### Setting the Context:

Gradient descent-based algorithms, which are at the core of the optimization field, have found a place in many fields such as machine learning and applied sciences due to their ease of use and effectiveness [1]. Variants of these algorithms, which use the principles of Newtonian calculus, have been researched and optimized many times over the years. However, as real-world problems constantly evolve and create new situations that need to be optimized, these basic methods require updating and improvement.

### Identifying the Problem:

One such avenue for innovation occurs in the optimization of functions restricted to positive domains, especially functions containing exponential, quadratic, and logarithmic properties. Classical gradient descent methods, although versatile, often face limitations in these contexts, mainly due to their inherent linear additive nature and the challenges posed by non-negative constraints [2].

### Introducing the Novel Approach:

This study deals with integrating Multiplicative Calculus (MC) principles into gradient descent variants and making them more suitable for exponential-quadratic-logarithmic composite functions that are limited to positive areas. It brings a new perspective to optimization for positively bounded areas. An alternative to Newtonian Calculus, Multiplicative Calculus offers a different perspective by focusing on multiplication and ratios rather than addition and subtraction. This inherently makes it suitable for positive fields and multiplicative growth processes.

### Rationale and Methodology:

To exploit this potential of MC, we adapted several classical gradient descent algorithms into the multiplicative calculus framework, including RMSProp, AdaGrad, Momentum, and NAG [3–5]. To apply the methods comparatively, exponential-quadratic-logarithmic composite functions were created using the CUTEst test set [6]. We developed Exponential-Quadratic-Logarithmic Composite Functions as our objective functions,  $g(x_n)$ , by transforming the quadratic objective functions provided by CUTEst's testing suite. The transformation process involves taking a function  $f(x_n)$  from CUTEst and applying the transformation  $g(x_n) = e^{f(\log(xn))}$  to it.

### Objective and Scope:

Through extensive testing in the CUTEst optimization environment, this research aims to systematically evaluate the performance of these multiplicative-based methods relative to their classical counterparts in various scenarios characterized by different iterations and learning rates. 5 scenarios were used: 1- 1000 iterations, 0.001 learning rate, 2- 10 iterations, 0.1 learning rate, 3- 10 iterations, 0.01 learning rate, 4- 10 iterations, 0.001 learning rate, 5- 10 iterations, 0.0001 learning rate. Comparisons were made by categorizing the composite function used as an unconstrained, bounded constraint, quadratic constrained, and other type of constrained. In the results section, we present comparison results between alternative methods and their counterparts. Additionally, we include performance comparisons of these methods in both constrained and unconstrained scenarios. We also provide detailed statistical analysis, including t-statistics and p-values, to further validate the benchmark.

### Significance of the Work:

The results of this research can go beyond theoretical knowledge and offer a new perspective from which optimization problems can be viewed and solved. By demonstrating the effectiveness of methods based on multiplicative analysis, especially in the context of exponential-quadratic-logarithmic composite functions, this study opens the door to innovative optimization strategies that can significantly improve problem-solving in areas where positive domain constraints are common.

### Structure of the Paper:

The paper's structure is designed for clarity and simplicity, organized as follows:

- Introduction: Sets the stage, outlining the research question and its significance.
- Related Works: Reviews existing literature to contextualize the study within the broader field.
- Definitions of Multiplicative Calculus: Explains key concepts and mathematical foundations of multiplicative calculus.
- Revised Methods: Describes the adaptations of classical algorithms using multiplicative calculus principles.
- Results: Presents findings from testing the revised methods on various functions and scenarios.



- 
- Discussion: Analyze the implications of the results, comparing the performance of revised and classical methods.
  - Conclusion: Summarizes the study's contributions, and limitations, and suggests directions for future research.

## 2. Related Works

### 2.1. Gradient Descent Methods

Since the gradient descent algorithm is at the core of optimization, it has been and is being studied a lot. Thanks to these extensive studies, various variants such as AdaGrad, RMSProp, Momentum, and NAG have emerged [7]. These variants are obtained by integrating innovations such as adaptive learning rate or momentum to increase convergence rate and stability. Momentum includes a velocity component that incorporates past gradients to accelerate convergence in relevant directions while reducing oscillations and proves particularly effective in navigating valleys and plateaus in the target landscape [8]. AdaGrad improves performance on sparse gradient problems by providing adaptive learning rates for each parameter, allowing individualized parameter updates, thus facilitating a more refined optimization process [9]. NAG improves the concept of momentum by integrating a forward-looking mechanism that predicts future gradients to make more informed update decisions, thus improving convergence rates. RMSProp, attributed to Geoffrey Hinton, modifies AdaGrad's aggressive diminishing learning rates by maintaining a moving average of recent squared gradients, ensuring sustained learning progress across iterations.

### 2.2. Multiplicative Calculus

Multiplicative calculus, developed as an alternative to Newtonian calculus, was introduced by Grossman and Katz in the early 1970s. While classical calculus, that is, Newtonian calculus, is based on addition and subtraction, in Multiplicative calculus, derivative and integral are defined by multiplication and division operations. This framework offers a unique perspective for problems where growth processes are multiplicative rather than additive in nature.

The theoretical foundations of multiplicative calculus were further developed by Bashirov and others, who extended the concepts of multiplicative differentiation and integration, demonstrated their applicability to a variety of mathematical functions, and established the fundamental theorems of multiplicative calculus [10, 11]. These works laid the foundation for the field's mathematical rigor and consistency.

Multiplicative calculus has found use in areas where the examined phenomenon grows or decays exponentially or geometrically and has been shown to provide advantages over Newtonian calculus [12–15]. For example, in the field of biomedical sciences, multiplicative analysis has been applied to model the growth of biological tissues and populations [16]. It offers a new approach to modeling compound interest and exponential growth processes by providing more accurate and intuitive explanations than traditional analyses in economics [17].

Although the application of multiplicative calculus in optimization is relatively new, its potential is significant. The inherently multiplicative nature of many optimization problems, especially those involving exponential growth or decay, suggests that multiplicative calculus could offer more natural and efficient optimization algorithms. Investigating the principles of multiplicative calculus within gradient descent algorithms represents a new research direction that may provide insights into more effective optimization strategies.

Recent studies have begun to explore the integration of multiplicative calculus with computational algorithms, including its potential in numerical analysis and algorithmic design [13]. A study highlights the utility of multiplicative calculus in biomedical imaging, particularly its ability to preserve positivity in images and matrix fields, a crucial feature for applications such as diffusion tensor imaging [18]. Another research study presents a multiplicative calculus adaptation of the Runge-Kutta method, demonstrating its effectiveness and broader applicability in solving problems involving positive-valued functions, complemented by extensive error and stability analyses [19, 20]. In addition, a review of

wave propagation models reveals a significant advance in simulation methodologies by revealing how multiplicative calculus, with its different approach to exponentials, can increase solution efficiency and overcome traditional sampling limitations [21].

The adoption of MC in the broader mathematical and scientific communities faces challenges. First of all, it differs from traditional mathematical principles and needs further theoretical development and practical verification. Future research will focus on introducing algorithms, empirical testing in optimization, and exploring uses in machine learning and data analysis.

Multiplicative Calculus is a field that is open to exploration and has the potential to provide advantages in different fields. As scientists' attention is drawn to this field, it may provide new insights, methodologies, and applications that push and expand the boundaries of multiplicative calculus.

### 2.3. Optimization in Positive Domains

Optimizing functions constrained to positive domains presents unique challenges, often requiring transformations or adaptations of standard methods to maintain feasibility and convergence [22]. Exponential-quadratic-logarithmic composite functions, characterized by their strictly positive output and exponential growth behavior, are typical examples of such difficulties. In the literature, positive bounded problems have been discussed, but this situation inherent in Multiplicative calculus has not been investigated in the literature.

### 2.4. Our Contribution

Building on the foundational work in both gradient descent methodologies and multiplicative calculus, our research introduces a novel integration of these domains. By adapting classical gradient descent algorithms to the multiplicative calculus framework and applying them to exponential-quadratic-logarithmic composite functions, we present a unique approach to optimization in positive domains. Our work extends the current understanding of gradient descent's applicability, providing empirical evidence of the advantages offered by a multiplicative-based approach, particularly in handling functions with inherent exponential growth characteristics within bounded constraints.

## 3. Definitions of Multiplicative Calculus

This section introduces the definitions of MC used in this paper [11].

Let  $\mathbb{R}_* = (0, \infty)$

**Definition 3.1** Multiplicative addition operation is defined in the following manner.

$$a+_*b = a \cdot b. \tag{3.1}$$

**Definition 3.2** Multiplicative multiplication is shown as  $\cdot_*$  and the operation is performed in the following manner.

$$a \cdot_* b = e^{\log(a) \cdot \log(b)}. \tag{3.2}$$

**Definition 3.3** Multiplicative zero and multiplicative one are changed to  $1$  and  $e$  respectively. Some of the properties of multiplicative summation and calculation is given below:

- Commutativity of MC Addition: Let  $x, y \in \mathbb{R}_*$  then

$$x+_*y = y+_*x. \tag{3.3}$$

- Associativity of MC addition: Let  $x, y, z \in \mathbb{R}_*$  then

$$x +_* (y +_* z) = (x +_* y) +_* z. \tag{3.4}$$

- Identity element of MC addition: Let  $x \in \mathbb{R}_*$  then

$$x +_* 1 = x. \tag{3.5}$$

- Inverse elements of MC addition: Let  $x \in \mathbb{R}_*$  then

$$-_* x = \frac{1}{x}. \tag{3.6}$$

- Identity elements of MC multiplication: Let  $x \in \mathbb{R}_*$  then

$$x \cdot_* e = e^{\log(e) \cdot \log(x)} = x. \tag{3.7}$$

- Inverse elements of MC multiplication: Let  $x \in \mathbb{R}_*$  then

$$x^{-1_*} = e. \tag{3.8}$$

- Distributivity.: Let  $x, y, z \in \mathbb{R}_*$  then

$$(x +_* y) \cdot_* z = (x \cdot_* z) +_* (y \cdot_* z). \tag{3.9}$$

**Definition 3.4** Let  $x, y \in \mathbb{R}_*$ , MC subtraction is shown as  $-_*$ , operation is defined in the following manner;

$$x -_* y = x +_* (-_* y) = x +_* \left(\frac{1}{y}\right) = \frac{x}{y}. \tag{3.10}$$

**Definition 3.5** Let  $x, y \in \mathbb{R}_*$ , MC division is shown as  $/_*$  and operation is defined in the following manner;

$$x /_* y = x \cdot_* (y^{-1_*}) = x \cdot_* \left(e^{\frac{1}{\log(y)}}\right) = e^{\log(x) \cdot \log\left(e^{\frac{1}{\log(y)}}\right)}, \tag{3.11a}$$

$$= e^{\frac{\log(x)}{\log(y)}}. \tag{3.11b}$$

**Definition 3.6** Let  $n \in \mathbb{N}$ , MC factorial process is shown as  $!_*$  and operation is defined in following manner;

$$n!_* = e^{n!}. \tag{3.12}$$

**Definition 3.7** Let  $k \in \mathbb{N}$  and  $x \in \mathbb{R}_*$ , MC power operation is shown below.

$$x^{k_*} = e^{(\log(x))^k}. \tag{3.13}$$

**Definition 3.8** Let  $A \subseteq \mathbb{R}_*$  and first MC derivative is defined of  $f$  at  $x \in A$ , shown as  $f^*(x)$ , derivative operation is following manner;

$$f^*(x) = \lim_{h \rightarrow 0^*} (f(x +_* h) -_* f(x)) /_* h,$$

$$\begin{aligned}
 &= \lim_{h \rightarrow 0^*} (f(x \cdot h) -_* f(x)) /_* h, \\
 &= \lim_{h \rightarrow 1} (f(x \cdot h) -_* f(x)) /_* h, \\
 &= \lim_{h \rightarrow 1} \left( \frac{f(x \cdot h)}{f(x)} \right) /_* h, \\
 &= \lim_{h \rightarrow 1} \left( e^{\frac{\log\left(\frac{f(x \cdot h)}{f(x)}\right)}{\log(h)}} \right), \\
 &= \lim_{h \rightarrow 1} \left( e^{\frac{x \cdot h \cdot f(x) \cdot f'(x \cdot h)}{f(x \cdot h) \cdot f(x)}} \right), \\
 f^*(x) &= e^{\frac{x \cdot f'(x)}{f(x)}} \quad , \quad x \in A. \tag{3.14}
 \end{aligned}$$

Multiplicative calculus operates exclusively on positive numbers, ensuring that its derivative always falls within the range of 0 to positive infinity [11]. In the context of multiplicative calculus, it is imperative to consider three distinct cases of the derivative. The first case, when  $f(x)^* > 1$ , leads to a decrease in  $f(x)$ . The second case, where  $f(x)^* = 1$ , signifies the identification of optimal points, mirroring the scenario in classical calculus where the derivative equals 0. Lastly, when  $f(x)^* < 1$ , it results in an increase in  $f(x)$ .

#### 4. Revised Methods

##### 4.1. Gradient Descent

In classical calculus, gradient descent algorithms adjust weights through a combination of learning rate and derivative. The derivative in classical calculus can take values from negative infinity to positive infinity. The Classical Gradient Descent (GD) formula for classical calculus is illustrated in Equation 4.1. Where  $\theta$  is parameters that should be updated,  $\alpha$  is the learning rate,  $J'(\theta)$  is derivative of the cost function.

$$\theta_{new} = \theta_{old} - \alpha \cdot J'(\theta). \tag{4.1}$$

When Equation 4.1 is examined, it is seen that the old and new parameters are equal to each other when the derivative is equal to zero. However, in the context of generating a Multiplicative Gradient Descent algorithm, it is imperative to acknowledge that the multiplicative derivative is bounded within the interval  $(0, \infty)$ . This means that the multiplicative derivative cannot be directly integrated into Equation 4.1. For the use of the MC derivative, Equation 4.1 needs to be revised with MC principles. When the GD algorithm is adapted to include multiplicative calculus, it results in the formulation of Equation 4.2.

$$\theta_{new} = \frac{\theta_{old}}{\alpha^{\log_e(J^*(\theta))}}. \tag{4.2}$$

When Equation 4.2 is examined, it is seen that when the multiplicative derivative is equal to 1, the new and old parameters are equal to each other. The second crucial observation arises when the

multiplicative derivative exceeds 1 or falls below 1. In cases where the learning rate is less than 1, the update process does not yield accurate results. Hence, it becomes imperative to set the update magnitude greater than 1 for proper convergence. For the comparative analysis between classical calculus gradient descent and multiplicative gradient descent, the learning rate for classical gradient descent is denoted as ' $\alpha$ ', while the learning rate for multiplicative gradient descent is set as ' $\alpha = e^\alpha$ '. After implementing the requisite corrections, the Multiplicative Gradient Descent algorithm is presented in Equation 4.3b.

$$\theta_{new} = \frac{\theta_{old}}{\alpha^{\log_e e^{\left(\frac{\theta \cdot J'(\theta)}{J(\theta)}\right)}}}, \tag{4.3a}$$

$$\theta_{new} = \frac{\theta_{old}}{\alpha^{\left(\frac{\theta \cdot J'(\theta)}{J(\theta)}\right)}}. \tag{4.3b}$$

#### 4.2. Momentum

The formula for the Momentum update rule in gradient descent is as follows:

$$\vartheta_{t+1} = \beta \cdot \vartheta_t + \alpha \cdot J'(\theta_t), \tag{4.4}$$

$$\theta_{t+1} = \theta_t - \vartheta_{t+1}. \tag{4.5}$$

Where:

- $v_t$  is the momentum term at time step  $t$ .
- $\beta$  is a hyperparameter that controls the strength of the momentum.
- $J'(\theta)$  is the gradient of the loss function at time step  $t$ .
- $\theta_t$  is the parameter vector at time step  $t$ .
- $\alpha$  is the learning rate.

This update rule introduces a momentum term, which is a fraction of the previous update, to smooth out oscillations in the updates and accelerate convergence in relevant directions.

The momentum update is aligned with the principles of MC, as illustrated in Equations 4.6b and 4.7 below.

$$\vartheta_{t+1} = \beta^{\log_e \vartheta_t} \cdot \alpha^{\log_e J'(\theta_t)}, \tag{4.6a}$$

$$\vartheta_{t+1} = \beta^{\log_e \vartheta_t} \cdot \alpha^{\log_e e^{\left(\frac{\theta \cdot J'(\theta)}{J(\theta)}\right)}}, \tag{4.6b}$$

$$\theta_{t+1} = \theta_t / \vartheta_{t+1}. \tag{4.7}$$

In transitioning from VGD to the MC domain, it becomes apparent that the learning rate requires an adjustment to  $\alpha = e^\alpha$ . In classical calculus, the momentum parameter typically falls within the range of 0 to 1. Consequently, to effectively apply momentum in the MC context, it is imperative to utilize  $\psi = e^\beta$ .

$$\alpha = e^\alpha, \quad \psi = e^\beta, \tag{4.8a, 4.8b}$$

$$\vartheta_{t+1} = \psi^{\log_e \vartheta_t} \cdot \alpha^{\left(\frac{\theta \cdot J'(\theta)}{J(\theta)}\right)}, \tag{4.9}$$

$$\theta_{t+1} = \theta_t / \vartheta_{t+1}. \tag{4.10}$$

In the experiments, the initialization of  $\vartheta$  differs based on the calculus approach. In classical calculus,  $\vartheta$  is set to 0, whereas in the context of MC,  $\vartheta$  is initialized to 1.

### 4.3 NAG

One notable distinction between NAG and standard Momentum lies in its computation of the gradient, projected ahead in the direction of momentum. This feature substantially mitigates oscillations and bolsters convergence, particularly in situations characterized by high curvature. The NAG update protocol is delineated by Equations 4.11, 4.12 and 4.13.

$$\tau = \theta_t - \beta \cdot \vartheta_t, \tag{4.11}$$

$$\vartheta_{t+1} = \beta \cdot \vartheta_t + \alpha \cdot J'(\tau), \tag{4.12}$$

$$\theta_{t+1} = \theta_t - \vartheta_{t+1}. \tag{4.13}$$

Where:

- $v_t$  is the momentum term at time step  $t$ .
- $\beta$  is a hyperparameter that controls the strength of the momentum.
- $J'(\theta)$  is the gradient of the loss function at the parameter vector  $\theta$ .
- $\theta_t$  is the parameter vector at time step  $t$ .
- $\alpha$  is the learning rate.

Applying the formulations outlined in Equations 4.8a and 4.8b, along with the definitions delineated in Section 2, we derive the expressions for MC-NAG, which are subsequently presented in Equations 4.15c and 4.16.

$$\tau = \frac{\theta_t}{\psi^{\log_e \vartheta_t}}, \tag{4.14}$$

$$\vartheta_{t+1} = \psi^{\log_e \vartheta_t} \cdot \alpha^{\log_e J^*(\tau)}, \tag{4.15a}$$

$$= \psi^{\log_e \vartheta_t} \cdot \alpha^{\log_e e^{\frac{\tau \cdot J'(\tau)}{J(\tau)}}}, \tag{4.15b}$$

$$= \psi^{\log_e \vartheta_t} \cdot \alpha^{\frac{\tau \cdot J'(\tau)}{J(\tau)}}, \tag{4.15c}$$

$$\theta_{t+1} = \frac{\theta_t}{\vartheta_{t+1}}. \tag{4.16}$$

In classical calculus,  $\vartheta$  is set to 0, whereas in the context of MC,  $\vartheta$  is initialized to 1.

### 4.4 AdaGrad

AdaGrad's fundamental concept lies in adjusting learning rates according to the historical gradients associated with each parameter. This adaptive approach proves beneficial in scenarios where certain parameters necessitate more conservative updates while others warrant more substantial adjustments. The update process for Classical AdaGrad is detailed below. The accumulated squared gradient  $G_t$  for a parameter  $\theta$  at time step  $t$  is updated based on the gradient of the loss function with respect to that parameter  $J(\theta_t)$ . The accumulated squared gradient  $G_t$  is shown in Equation 4.17.

$$G_t = G_{t-1} + (J'(\theta_t))^2. \tag{4.17}$$

This means that at each time step, the squared gradient is added to the previous accumulated squared gradient. For the learning rate, at each time step  $t$ , the learning rate  $\alpha_t$  is determined by dividing the initial learning rate  $\alpha_0$  by the square root of the accumulated squared gradients  $G_t$  plus  $\epsilon$ .

$$\alpha_t = \alpha_0 / \sqrt{G_t + \epsilon}. \tag{4.18}$$

This means that the learning rate is reduced for parameters that have received large updates in the past and increased for parameters that have received smaller updates. The update for the parameter  $\theta$  at time step  $t$  is then performed using the calculated learning rate:

$$\theta_t = \theta_{t-1} + \alpha_t (J'(\theta_t)). \tag{4.19}$$

In the initial step, the Accumulated Gradient undergoes an update. In the classical calculus framework, the summation operation for the Accumulated Squared Gradient is transformed into a multiplication operation, thereby optimizing the Accumulated Gradient.

$$G_t = G_{t-1} e^{(\ln J^*(\theta_t))^2}. \tag{4.20}$$

In the classical AdaGrad approach, the gradient is initialized with a value of 0 for accumulation. In MC-AdaGrad, a distinctive initialization of 1 is employed, reflecting the multiplicative nature of the method. Subsequently, the employment of multiplicative derivatives is imperative in the formulation. Upon the incorporation of the MC derivative and subsequent necessary simplifications, we arrive at Equation 4.21.

$$G_t = G_{t-1} \cdot e^{\ln\left(\frac{\theta \cdot J'(\theta)}{J(\theta)}\right)^2}. \tag{4.21}$$

The subsequent crucial step involves the refinement of the adaptive learning rate equation. In MC gradient descent, conventional learning rates within the range of 0 to 1 are not suitable, given the unique nature of MC, which corresponds to negative values in classical calculus. Consequently, the exponential function  $e^a$  is employed to define the learning rate within the MC calculus framework. Following this adjustment, the equation is aligned with the definition provided in Section 2, resulting in the derivation of Equation 4.23.

$$\alpha = e^\alpha, \tag{4.22}$$

$$\alpha_t = \alpha_0^{\log_e(1/e^{(\log_e G_t \epsilon)^{0.5}})}. \tag{4.23}$$

The final step in the MC-AdaGrad methodology involves the parameter update, succinctly represented by Equation 4.24 below.

$$\theta_t = \theta_{t-1} \cdot \alpha^{\ln\left(\frac{\theta \cdot J'(\theta)}{J(\theta)}\right)}. \tag{4.24}$$

#### 4.5. RMSProp

RMSProp is an optimization algorithm designed to dynamically adjust learning rates for individual parameters. It tackles the diminishing learning rates challenge observed in AdaGrad by incorporating a moving average of squared gradients. The moving average employed in Newtonian calculus needs to be adapted to the geometric mean for its effective integration into MC. The update formula for parameter  $\theta$  at time step  $t$  in RMSProp is expressed as:

$$G_t = \beta G_{t-1} + (1 - \beta) \cdot (J'(\theta_t))^2, \tag{4.25}$$

$$\theta_t = \theta_{t-1} - (\alpha \cdot J'(\theta_t)) / \sqrt{G_t + \epsilon}. \tag{4.26}$$

- $\alpha$  is the learning rate.
- $J'(\theta_t)$  is the gradient of the loss function with respect to  $\theta$  at time step  $t$ .
- $G_t$  is the moving average of squared gradients for parameter  $\theta$  at time step  $t$ .
- $\beta$  is a hyperparameter that controls the exponential decay of the moving average.

- $\epsilon$  is a small constant.

Adapting RMSProp to the principles of MC is essential. Initially, parameters such as learning rate and decay should be initialized as the exponent of 'e'. Subsequently, operations should be updated in accordance with the definitions outlined in Section 2 and by using Equations 4.8a and 4.8b.

$$J^*(\theta_t) = e^{\frac{\theta \cdot J(\theta)}{J(\theta)}}, \quad (4.27)$$

$$G_t = \psi^{\ln G_{t-1}} \cdot (1/\psi)^{\ln e^{(\ln(J^*(\theta_t)))^2}}, \quad (4.28)$$

$$\theta_t = \theta_{t-1} / (\alpha^{\ln(J^*(\theta_t)) \ln(1/(e^{(\ln(G_t \cdot \epsilon))^{0.5}}))}). \quad (4.29)$$

## 5. Results

Classical gradient descent algorithm, NAG, Momentum, AdaGrad, and RMSProp algorithms, along with their multiplicative analysis-based counterparts, were evaluated in five different scenarios on exponential-quadratic-logarithmic composite functions subject to various constraints: bounded, quadratic, others, and unbounded. The scenarios have been deliberately chosen to cover a wide range of optimization conditions:

Scenario 1: Iteration Count: 1000, Learning Rate: 0.001

- Reason for Iteration Count: The high number of iterations allows the algorithm to comprehensively explore the optimization environment and find a global or near-global optimum. This is especially useful for complex functions with many local minima.
- Reason for Learning Rate: The reason why the learning coefficient is chosen small is to test the algorithms in high iterations in a controlled manner without exceeding the optimum value.

Scenario 2: Iteration Count: 10, Learning Rate: 0.1

- Reason for Iteration Count: A low number of iterations tests the ability of the algorithm to converge quickly. This scenario is designed to evaluate the algorithm's performance in situations where computational resources or time are limited.
- Reason for Learning Rate: A high learning rate forces larger parameter updates, testing the algorithm's ability to make significant progress with each iteration.

Scenario 3: Iteration Count: 10, Learning Rate: 0.01

- Reason for Iteration Count: Similar to Scenario 2, the low number of iterations tests the performance of the algorithm with minimal computational effort.
- Reason for Learning Rate: A moderate level of learning was chosen to test the behavior of the algorithms when they need both significant updates and stability at the same time.

Scenario 4: Iteration Count: 10, Learning Rate: 0.001

- Reason for Iteration Count: Again low number of iterations to test fast convergence capabilities.
- Reason for Learning Rate: A small learning rate similar to Scenario 1, but with fewer iterations to see how well the algorithm performs with minimal updates over a short period.

Scenario 5: Iteration Count: 10, Learning Rate: 0.0001

- Reason for Iteration Count: Low iteration count for rapid convergence testing.



- Reason for Learning Rate: An extremely small learning rate tests the performance of the algorithm with very careful updates.

Collectively, these scenarios were selected to conduct a comprehensive investigation to understand how algorithms behave at high iteration counts, aggressive-rapid changes, sensitive updates, and the need for stability. This comprehensive approach ensures that the study's findings are applicable to a wide range of practical optimization problems and highlights the versatility and potential advantages of MC-based algorithms. Table 1 displays the conducted scenarios.

**Table 1.** *Scenarios of Experiments.*

Scenarios	Iteration count	Learning rate
1	1000	0.001
2	10	0.1
3	10	0.01
4	10	0.001
5	10	0.0001

In the experimental setup, the parameters of the classical and alternative methods were set as follows:

- $\beta = 0.9$  for Classical Momentum.
- $\beta = e^{0.9}$  for MC-Momentum.
- $\beta = 0.9$  for Classical NAG.
- $\beta = e^{0.9}$  for MC-NAG.
- $\epsilon = 10^{-8}$  for Classical AdaGrad.
- $\epsilon = e^{10^{-8}}$  for MC-AdaGrad.
- $\epsilon = 10^{-8}$  for Classical RMSProp.
- $\epsilon = e^{10^{-8}}$  for MC- RMSProp.
- $\beta = 0.9$  for Classical RMSProp.
- $\beta = e^{0.9}$  for MC-RMSProp.

In the experimental design, starting points were established using the exponential of CUTEst's default starting values, aligning with the inherently positive domain of the composite functions under study. This adjustment ensured that both algorithms commenced from equivalent starting points, providing a consistent and stable foundation for comparison within the experimental framework.

**Classical Gradient Descent:**

In this analysis, classical gradient descent was evaluated across 405 instances. Of these, the multiplicative gradient descent approach remained convergent in 278 cases, while its classical counterpart did so in 258 instances. Among the scenarios where both methods achieved convergence, the alternative multiplicative method yielded superior results in 124 cases. Conversely, the classical approach outperformed the alternative in 17 instances, and both methods arrived at identical solutions in 74 cases. Statistical analysis further substantiated these findings, with t-statistics and p-values recorded at 3.0469 and 0.0026, respectively, indicating the significance of the observed differences.

**Table 2.** *Comparison of Classical Gradient descent and MC-Gradient Descent*

	Classical Gradient Descent	MC-Gradient Descent
Stable Convergence	258 cases	278 cases
Better Convergence	17 cases	124 cases
Convergence to same point		74 cases
T-statistics		3.0469
P-value		0.0026

**Momentum:**

The Momentum Gradient Descent method underwent testing in 405 scenarios. In these tests, the Multiplicative Momentum Gradient Descent approach maintained convergence in 269 instances, while the Classical Momentum method did so in 263 cases. Within the subset where both methods achieved convergence, the multiplicative variant outperformed the classical one in 118 cases. In contrast, the classical approach yielded superior outcomes in 19 cases, and both methods reached identical solutions in 73 cases. The significance of the performance differential between the two methods was confirmed through statistical analysis, which yielded t-statistics and p-values of 2.9701 and 0.0033, respectively.

**Table 3.** *Comparison of Momentum and MC-Momentum*

	Momentum	MC-Momentum
Stable Convergence	263 cases	269 cases
Better Convergence	19 cases	118 cases
Convergence to same point		73 cases
T-statistics		2.9701
P-value		0.0033

**NAG:**

The NAG method was evaluated across 405 scenarios. The Multiplicative NAG approach remained convergent in 267 of these cases, whereas the Classical NAG method did so in 255 instances. In situations where both approaches achieved convergence, the multiplicative variant demonstrated superior performance in 118 cases. On the other hand, the classical version outperformed the multiplicative one in 18 instances, and both methods arrived at identical outcomes in 73 cases. Statistical analysis further underscored these results, revealing t-statistics and p-values of 3.0475 and 0.0026,

respectively, thereby highlighting the significant differences in performance between the two approaches.

**Table 4.** *Comparison of NAG and MC-NAG*

	NAG	MC-NAG
Stable Convergence	255 cases	267 cases
Better Convergence	18 cases	118 cases
Convergence to same point		73 cases
T-statistics		3.0475
P-value		0.0026

AdaGrad:

The AdaGrad algorithm was subjected to examination in 405 distinct scenarios. The Multiplicative AdaGrad variant remained convergent in 257 of these cases, mirroring the Classical AdaGrad's convergence in an equal number of instances. Among the scenarios where convergence was achieved by both methods, the alternative multiplicative AdaGrad yielded more favorable outcomes in 115 cases, while the classical AdaGrad delivered superior performance in 108 cases, and both methods reached identical solutions in 33 cases. A thorough statistical analysis was conducted to assess these findings, yielding t-statistics and p-values of 4.0893 and  $5.8033 \times 10^{-5}$ , respectively, which underscore the significant performance differences between the two methodologies.

**Table 5.** *Comparison of AdaGrad and MC-AdaGrad*

	AdaGrad	MC-AdaGrad
Stable Convergence	257 cases	257 cases
Better Convergence	108 cases	115 cases
Convergence to same point		33 cases
T-statistics		4.0893
P-value		$5.8033 \times 10^{-5}$

RMSProp:

The RMSProp optimization technique was rigorously tested across 405 scenarios. In this series of tests, the Multiplicative RMSProp variant maintained convergence in 262 instances, closely followed by the Classical RMSProp, which did so in 261 instances. Within the subset where both ver-

sions converged, the multiplicative adaptation of RMSProp achieved more favorable outcomes in 119 cases. Conversely, the classical version of RMSProp outperformed the multiplicative variant in 110 cases, with both methods arriving at identical outcomes in 30 cases. Comprehensive statistical analysis was performed to evaluate these outcomes, resulting in t-statistics and p-values of 4.2504 and  $2.9842 \times 10^{-5}$ , respectively, thereby highlighting the significant performance distinctions between the two RMSProp adaptations.

**Table 6.** Comparison of RMSProp and MC- RMSProp

	RMSProp	MC-RMSProp
Stable Convergence	261 cases	262 cases
Better Convergence	110 cases	119 cases
Convergence to same point	30 cases	
T-statistics	4.2504	
P-value	$2.9842 \times 10^{-5}$	

To discern the strengths and limitations of the algorithms within various constrained environments, a meticulous evaluation was conducted, focusing on the impact of different constraint types on algorithm performance.

**Bounded Constraints:**

In the context of composite functions with bounded constraints, the alternative methods demonstrated superior performance in 379 instances, while classical methods excelled in 199 cases. Statistical analysis underscored these findings, yielding a t-statistic of 5.3609 and a highly significant p-value of  $1.19 \times 10^{-7}$ .

**Table 7.** Comparison at Bounded Constraints

	Classical Methods	MC-Methods
Better Convergence	199 cases	379 cases
Convergence to same point	0 cases	
T-statistics	5.3609	
P-value	$1.19 \times 10^{-7}$	

**Quadratic Constraints:**

When analyzing composite functions subject to quadratic constraints, alternative methods surpassed classical methods in 62 instances, whereas classical methods were superior in 45 cases. Both methods converged to the same value in 141 scenarios. Statistical validation of these outcomes was provided by a t-statistic of 3.5332 and a p-value of 0.0004, indicating significant performance differences.

**Table 8.** *Comparison at Quadratic Constraints*

	Classical Methods	MC-Methods
Better Convergence	45 cases	62 cases
Convergence to same point		141 cases
T-statistics		3.5332
P-value		0.0004

Other type of Constraints:

In scenarios involving composite functions with other types of constraints, the alternative methods outshined classical approaches in 125 instances, while the latter prevailed in 25 cases. Additionally, both methodologies achieved identical outcomes in 142 instances. The distinction in performance between the two methods was statistically significant, as evidenced by a t-statistic of 3.3093 and a p-value of 0.0010.

**Table 9.** *Comparison at Other types of Constraints*

	Classical Methods	MC-Methods
Better Convergence	25 cases	125 cases
Convergence to same point		142 cases
T-statistics		3.3093
P-value		0.0010

Unconstrained:

Within the realm of unconstrained composite functions, alternative methodologies demonstrated superior performance in 26 instances, in contrast to classical approaches, which excelled in 3 cases. The significant disparity in efficacy between the two methodologies is corroborated by a t-statistic of 3.9010 and a p-value of 0.0005, indicating a statistically significant difference.

**Table 10.** *Comparison at Unconstrained functions*

	Classical Methods	MC-Methods
Better Convergence	3 cases	26 cases
Convergence to same point		0 cases
T-statistics		3.9010
P-value		0.0005

## 6. Discussion

This study has attempted a comprehensive review of classical and multiplicative analysis-based optimization algorithms across a diverse set of scenarios and constraints, using exponential-quadratic-logarithmic composite functions. Findings from this research provide insight into the relative strengths and potential limitations of each approach under varying conditions.

### Algorithm Performance Across Scenarios:

The classical gradient descent algorithm and its variations, including NAG, Momentum, AdaGrad, and RMSProp, were analyzed along with their multiplicative counterparts. In our tests across five scenarios, we consistently saw that multiplicative methods were especially adaptable and responsive, especially in tests with many iterations and different learning rates. This adaptability highlights how multiplicative computing can improve how algorithms combine and perform, especially in complex optimization cases.

### Convergence and Superiority:

An important aspect of our findings concerns the convergence rates of classical and multiplicative methods. While both approaches exhibited commendable convergence abilities, multiplicative methods frequently outperformed their classical counterparts, providing smaller values in most cases where convergence was achieved. This superiority was seen most in the Bounded constraints case, and while alternative methods gave better results for 379 cases, only 199 methods gave better results for classical methods. The Unconstrained case was the second most successful, as the number of scenarios was relatively small compared to the Bounded scenario, Classical algorithms only succeeded in converging in %10 of the cases. While the Classical algorithms had difficulty converging, the alternative methods were successful in more scenarios and performed better in 90 percent of comparable situations. Regarding other types of constraints, alternative methods outperformed classical methods in 125 cases, while classical methods showed superior performance in 25 cases; this indicated a significant advantage for alternative approaches in these specific conditions.

### Statistical Significance:

Statistical analysis, including t-statistics and p-values, played an important role in validating the performance differences observed between classical and multiplicative methods. The significant p-values obtained across various algorithms and types of constraints strengthen the robustness of approaches based on multiplicative analysis and shows a significant improvement over traditional methods in certain optimization scenarios.

#### Constraint-Specific Observations:

Evaluation based on types of constraints further illuminated the strengths and weaknesses of the algorithms. There were examples of the superiority of both classical and alternative methods, especially in scenario with quadratic; This suggested that the choice of optimization method may depend on the specific nature of the constraint. However, in unconstrained environments, alternative methods have demonstrated their versatility and distinct advantage in broader optimization applications.

#### Multiplicative Methods' Superiority:

The superior performance of multiplicative methods in certain scenarios can be attributed to their natural fit with the exponential growth or decay models common to the exponential-quadratic-logarithmic composite functions tested. Thanks to this adaptability, it enables effective research in an optimization environment where classical algorithms may have difficulty in unconstrained situations. Future studies can create new models by blending the best features of multiplicative analysis-based methods with the features of traditional methods.

#### Limitations:

A limitation of this work is the computational efficiency and RAM usage of methods based on multiplicative calculus. This should be taken into consideration when using multiplicative calculus-based optimization algorithms in large-scale projects and algorithms that require high processing speed and RAM capacity, such as deep learning.

#### Implications and Future Directions:

The analyzes obtained from this study have the potential to provide advantages in practical application in various fields beyond academic interest. It is thought that the proven superiority of methods based on multiplicative analysis in certain scenarios will direct scientists to further research on optimization and applications in other fields. Future studies may focus on improving these methods and analyzing the performance of real-world problems.

This study opens a different innovative way to complex optimization problems by presenting a comparative analysis on optimization based on classical and multiplicative analysis. This performance increase obtained on the composite function with multiplicative calculus also paves the way for the evaluation of other alternative calculus methods.

## 7. Conclusion

Our investigation into the application of multiplicative calculus within optimization algorithms has revealed a promising avenue for addressing complex optimization problems, especially in positive domains. The multiplicative methods exhibited exceptional performance in unconstrained and bounded scenarios, outperforming classical algorithms in a significant majority of cases. These findings underscore the potential of multiplicative calculus-based methods for enhancing optimization techniques. However, the computational efficiency and RAM usage of these methods pose challenges that warrant further exploration.

Zou and colleagues examined the convergence properties of adaptive methods such as RMSProp and Adam, finding them to be effective in a variety of scenarios [3]. Our study supports these results and shows that multiplicative adaptations not only preserve but also strengthen these traits. In particular, our statistical analysis shows that multiplicative methods provide faster and more stable convergence in various optimization environments. Boyd and Vandenberghe's work on convex optimization

provides a solid foundation for understanding optimization in constrained environments [22]. Our research builds on these principles by applying multiplicative computation to gradient descent algorithms, demonstrating superior performance in constrained and unconstrained scenarios that Boyd and Vandenberghe describe as challenging for classical methods. Wilson's work addresses several limitations of classical gradient descent methods, including handling of positivity constraints, convergence issues, and performance in non-convex optimization [4]. Multiplicative methods inherently preserve positivity constraints and provide non-negative variables throughout the optimization process. Multiplicative methods show stronger convergence properties, increasing the probability of reaching optimal solutions, especially in convex scenarios. Additionally, Multiplicative based methods exhibited greater robustness to local minima, improving performance in complex optimization environments. The strengths of adaptive methods such as AdaGrad and RMSProp are emphasized by Ruder, faster convergence and stability are achieved by integrating the MC calculation in our work[1]. The non-linear structure of MC based methods enables faster convergence.

Future research could focus on developing hybrid models that combine the strengths of both classical and multiplicative approaches, potentially mitigating limitations and expanding the applicability of these advanced optimization strategies.

### **Conflict Of Interest**

The Author reports no conflict of interest relevant to this article.

### **Research And Publication Ethics Statement**

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

### **References**

- [1] Ruder, S. (2016). An overview of gradient descent optimization algorithms. 1–14, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1609.04747>.
- [2] Baldi, P. (1995). Gradient Descent Learning Algorithm Overview: A General Dynamical Systems Perspective. *IEEE Trans. Neural Networks*, 6(1), 182–195.
- [3] Zou, F., Shen, L., Jie, Z., Zhang, W. and Liu, W. (2019). A sufficient condition for convergences of adam and rmsprop. *Proc. IEEE Comput. Soc. Conf. Comput. Vis. Pattern Recognit.*, 2019(1), 11119–11127.
- [4] Wilson, A. C., Roelofs, R., Stern, M., Srebro, N. and Recht, B. (2017). The marginal value of adaptive gradient methods in machine learning. *Adv. Neural Inf. Process. Syst.*, 2017, 4149–4159.
- [5] Qian, N. (1999). On the momentum term in gradient descent learning algorithms. *Neural Networks*, 12(1), 145–151.
- [6] Gould, N. I. M., Orban, D. and Toint, P. L. (2015). CUTEst: a Constrained and Unconstrained Testing Environment with safe threads for mathematical optimization. *Comput. Optim. Appl.*, 60(3), 545–557.
- [7] Zhang, J. (2019). Gradient Descent based Optimization Algorithms for Deep Learning Models Training. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1903.03614>.
- [8] Polyak, B. T. (1964). Some methods of speeding up the convergence of iteration methods.



- 
- USSR Comput. Math. Math. Phys.*, 4(5), 1–17.
- [9] Duchi, J. C., Bartlett, P. L. and Wainwright, M. J. (2012). Randomized smoothing for (parallel) stochastic optimization. *Proc. IEEE Conf. Decis. Control*, 12, 5442–5444.
- [10] Bashirov, A. E., Kurpinar, E. M. and Özyapıcı, A. (2008). Multiplicative calculus and its applications. *J. Math. Anal. Appl.*, 337(1), 36–48.
- [11] Georgiev S. G. and Zennir, K. (2022). *Multiplicative Differential Calculus*, 1st ed., vol. 1, no. 1. Taylor & Francis.
- [12] Gürefe Y. and Misirli, D. D. E. (2011). Product Calculi And Its Applications. *J. Phys. A Math. Theor.*, 44(8), 1–22.
- [13] Uzer, A. (2010). Multiplicative type complex calculus as an alternative to the classical calculus. *Comput. Math. with Appl.*, 60(10), 2725–2737.
- [14] Stanley, D. (1999). A multiplicative calculus. *Primus*, 9(4), 310–326.
- [15] Özyapıcı A. and Misirli, A. P. D. E. (2009). Multiplicative Calculus And Its Applications,” Ege University.
- [16] Özyapıcı, A., Riza, M., Bilgehan, B. and Bashirov, A. E. (2014). On multiplicative and Volterra minimization methods. *Numer. Algorithms*, 67(3), 623–636.
- [17] Filip, D., Piatecki, C. and Andrada Filip, D. (2014). A non-newtonian examination of the theory of exogenous economic growth. *Work. Pap.*, X(XX), 2014, [Online]. Available: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00945781>.
- [18] Florack L. and Van Assen, H. (2012). Multiplicative calculus in biomedical image analysis. *J. Math. Imaging Vis.*, 42(1), 64–75.
- [19] Riza M. and Aktöre, H. (2015). The Runge-Kutta method in geometric multiplicative calculus. *LMS J. Comput. Math.*, 18(1), 539–554.
- [20] Riza M. and Eminağa, B. (2014). Bigeometric Calculus and Runge Kutta Method. 1–19, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1402.2877>.
- [21] Cubillos, M. (2018). Modelling wave propagation without sampling restrictions using the multiplicative calculus I: Theoretical considerations. 1–18, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1801.03402>.
- [22] Stephen Boyd Lieven Vandenberghe, (2013). *Convex Optimization 中文影印*. Cambridge University Press.

Araştırma Makalesi

## Bazik Topraklarda Yetiştirilen *Alyssum murale* ile Bor Akümülyasyonu

Nevin KONAKCI \*  Ahmet ŞAŞMAZ 

Gönderim: 26.04.2024  
Kabul: 14.06.2024

Fırat Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Elazığ, Türkiye;  
nevinozturk@firat.edu.tr; asasmaz@gmail.com  
\*Sorumlu yazar

**Özet:** Çalışma alanı olarak Elazığ ili Alacakaya ilçesi çevresi seçilmiş ve bu alandan doğal olarak yetişen *Alyssum murale* türlerine ait örnekler toplanmıştır. Bu çalışmanın amacı, düşük konsantrasyonlarda bor içeren bazik topraklarda (serpantinli topraklar) yetişen *Alyssum murale* bitkisi kullanılarak, topraktan bor giderimi ve bu bitkinin kök ve dalında bor birikim kapasitelerinin araştırılmasıdır. Bu kapsamda serpantinli topraklar üzerinde yetişen 12 adet *Alyssum murale* bitkisi toprağı, kök ve dalı ile birlikte toplanarak, bor için kimyasal analizleri yapılmıştır. Kimyasal analizler ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi)' de gerçekleştirilmiştir. Ortalama olarak, toprakta 6.5 ppm, kökte 24.4 ppm ve dalda ise 76.4 ppm bor değerleri saptanmıştır. Bu bitkinin toprak, kök ve dallarındaki bor zenginleşme değerleri (ECR, ECS ve TLF) oldukça yüksek çıkmıştır. Bu da *Alyssum murale* bitkisinin topraktan hem köke, hem de dala önemli oranda bor akümülyasyonu gerçekleştirdiğini işaret etmektedir. Sonuç olarak, *Alyssum murale*, bor bakımından fakir topraklarda yüksek oranda bor akümüle etme yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir. Bu da özellikle bor ile kirlenmiş topraklardan borun temizlenmesi ve rehabilite edilmesi için iyi bir akümülatör bitki olduğunu, dolayısıyla da fitoremediasyon çalışmalarında kolaylıkla kullanılabilceğı sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Bor; Alacakaya; akümülyasyon; fitoremediasyon

## Boron Accumulations by *Alyssum Murale* which Grows in Basic Soils

**Abstract:** The area around Alacakaya district of Elazığ province was chosen as the study area, and samples of naturally growing *Alyssum murale* species were collected from this area. The aim of this study is to investigate boron removal from soil and boron accumulation capacities in the roots and shoots of this plant by using the *Alyssum murale* plant, which grows in basic soils (serpentine soils) containing low concentrations of boron. In this context, the soil, roots and shoots of 12 *Alyssum murale* plants growing on serpentine soils were collected and

chemically analyzed for boron. Chemical analyzes were carried out in ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry). On average, boron values were determined as 6.5 ppm in the soil, 24.4 ppm in the roots and 76.4 ppm in the shoots. Boron enrichment values (ECR, ECS and TLF) in the soil, roots and shoots of this plant were quite high. This also indicates that the *Alyssum murale* plant accumulates a significant amount of boron from the soil to both roots and shoots. As a result, *Alyssum murale* showed that it has the ability to accumulate high amounts of boron in boron-poor soils. These results indicated that *A. murale* is a good accumulator plant, especially for cleaning and rehabilitating boron from boron-contaminated soils, and therefore can be easily used in phytoremediation studies.

**Keywords:** Boron; Alacakaya; accumulation; phytoremediation

---

## 1. Giriş

Bor, periyodik tablonun 13. grubunda bulunan bir metaloiddir ve hem litosferde hem de hidrosferde geniş ölçüde dağılmıştır. Bor, doğal olarak kayalarda, toprakta ve suda bulunmasına rağmen, oksijen, nitrojen, hidrojen ve karbon gibi diğer elementlerle karşılaştırıldığında ortamdaki bolluğu düşüktür [1]. Bor hem doğal hem de antropojenik faaliyetler yoluyla çevreye salınmaktadır. Doğal faaliyetler kayaların aşınmasından kaynaklanan emisyonları içerirken, antropojenik faaliyetler endüstrilerden kaynaklanan emisyonları içerir [2]. Tarımda herbisit ve gübrelerin aşırı kullanımı, cam imalatı, plastiklerin yanıcılığını azaltan katkı maddeleri ve selüloz izolasyonları, madencilik ve işleme faaliyetleri, yüksek enerjili yakıtların üretilmesi, borik asit ve diğer bor tuzları çevreye salınmaktadır [3]. Toksik kirleticilerin uzaklaştırılması, insan sağlığına ve çevreye yönelik tehdidin en aza indirilmesi açısından son derece önemlidir [4].

Doğal olarak oluşan bor (B), borat, borik asit veya borosilikat minerali olarak bulunur ve nispeten daha az miktarlarda yaygın olup [5], yaklaşık 80 mineralde bulunmaktadır [6]. Bor bitkilerce borik asit ( $H_3BO_3$ ) ve borat  $B(OH)_4^-$  şeklinde alınmaktadır [7]. Toprakta öncelikle demir, magnezyum, sodyum, kalsiyum, alüminyum ve lityumun değişken konsantrasyonlarını kapsayan borosilikat mineraleri formunda bulunur [8]. Yerkabuğunda yaklaşık 10 ppm, kayaç ve topraklarda 10 ppm' in altında bulunurken, şeyllerde ve az sayıda toprakta 100 ppm 'in üzerinde değerlere rastlanmaktadır [9-10].

Bor, yerkabuğunda esas olarak silikat minerallerinde yaklaşık 10 ppm konsantrasyonunda bulunur ve magmatik, metamorfik ve tortul kayalarda borosilikat olarak bulunabilir. Dünya çapında bor zengini yataklar Kaliforniya, Avustralya, Çin, Rusya ve Arjantin'de bulunmaktadır; ancak Türkiye, küresel bor rezervinin neredeyse %73' ü ilk sırada yer almaktadır [11]. Birçok ülkede toprakta borun bulunmaması bitkilerde eksiklik sorunlarına neden olmaktadır [12]. Ancak Türkiye'de yüksek seviyeler daha çok toksisiteyle sonuçlanmaktadır [13].

Bor seviyesini etkileyen unsurlar toprağın pH'ı, dokusu, sıcaklığı ve yönetim uygulamalarıdır. Bununla birlikte, son birkaç on yılda, endüstriyel ve kentsel arıtma tesislerinden gelen su, yüzey madenciliği ve tuzdan arındırma tesislerinden gelen atıklar, kanalizasyon çamuruyla kirlenmiş su,

uçucu kül endüstriyel kimyasallar gibi çeşitli kaynaklardan gelen yüksek bor konsantrasyonu içeren sulama suyunun uygulanması nedeniyle ve belediye kompostları toprağın bor seviyelerini olağanüstü derecede hafifleterek onları özellikle kurak bölgelerde tarımsal amaçlar için uygunsuz hale getirmiştir [3, 14-17].

Bor toksisitesi hem ürün verimini hem de kalitesini etkileyen önemli bir hastalıktır. Bor toksisitesinin tipik gözle görülür belirtisi, yapraklarda renk değişikliğinin yanı sıra bitki gücünün azalması, bitki gelişiminin gecikmesi, meyvelerin sayısının, boyutunun ve ağırlığının azalmasıdır [11,18]

Bor tüm bitkiler için gerekli olup, ametal olan tek bitki besin maddesidir. Ancak doğal ve tarımsal ortamlarda bulunabilen konsantrasyonlarda birçok bitki için toksik hale gelir [19]. Bor, toprak çözeltisinde aşırı konsantrasyonlarda bulunulduğunda bitkiler için toksik olabilir [20]. Bor, bitkilerin gelişimi ve iyi ürün verebilmesi için gerekli olup, gerekli tüm elementler arasında toksik miktarı ile noksanlık miktarı çok yakın olan tek elementtir [21-22]. Tarım topraklarındaki bor konsantrasyonunun 0.5-5 ppm arasında olması gerekmektedir. Bor bitkiler için gerekli olup, fazla olması durumunda bitkiler için son derece zararlıdır [23]. Bor toprakta ve sulama sularında oldukça düşük derişimlerde bulunur. Ancak toprakta tutulma ve yıkanmasının güçlüğü nedeniyle toprakta hızla birikir ve tarımsal ürünlerin yetişmesini engeller. Yetişkin sağlıklı insanlarda bor seviyesi 15-80 ppb arasında değişmekte olup, 5-45 ppm arasındaki dozlar öldürücü olarak kabul edilmektedir [23, 24].

Boron bitkiler için önemi büyüktür, ancak ihtiyaç duyulan miktar çok azdır. Bitkiler genel olarak topraktaki borun % 5' inden azını kullanırlar [25]. Bitkilerin büyümesi için gerekli olan bor miktarı 0,5 ile 2,0 ppm arasında değişmektedir. Bor oranının 2,0 ppm'in üzerinde olduğu topraklarda bor kirliliği meydana gelir ve buna bağlı olarak üretimde azalma ve ürünlerde bozukluklar görülür [26, 27].

Toksik veya yetersiz bor düzeyinin türden türe ve genetik çeşitliliğe bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Bununla birlikte, toksisitenin mekanizması, borun bitkiler için neden toksik olduğu veya toleranslı bitkilerin toksisiteden nasıl kaçındığı hala net bir şekilde anlaşılammıştır. Bor toksisitesi belirtileri, en yaşlı yapraklarda koyu kahverengi lekeler ve klorotik uçlar ve kenarlar şeklinde nekrotik lezyonlar şeklinde ortaya çıkar ve bitki gücünde ve gelişiminde azalmaya neden olur [28].

Mikro elementlerin hem eksiklikleri hem de toksisiteleri bitki büyümesini baskılayabilir. Hem temel mikro besinler (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo ve B) hem de temel olmayan metaller (mikro besin analogları, örneğin Cd, Pb, Hg ve Cr) artan biyolojik kullanılabilirlik seviyelerinde mevcut olduklarında toksiktir [29]. Bor, birçok kayaçta ve toprakta toplam 5-50 ppm konsantrasyonda bulunur ve normal olarak bitki yaprak dokusunda 10-50 ppm arasındadır. Bununla birlikte, buğday gibi önemli tahıllar da dahil olmak üzere pek çok tür, dokularındaki yüksek bora oldukça duyarlıdır ve yaklaşık 50 ppm doku seviyelerinde ciddi toksisite belirtileri gösterir [30].

B, Cu, Zn gibi elementlerin tarımsal alanlarda fitotoksik düzeylerde birikmeleri ile tarımsal faaliyetlerde büyük kayıplar oluşmaktadır. Hasatı yapılan bitkilerin besin zinciri yoluyla insan sağlığına olumsuz etkiler söz konusu olabileceğinden, bu kirliliğin uygun teknolojilerle temizlenmesi çalışmaları sürdürülmektedir [31].

Yeryüzündeki topraklarda daha çok bor eksikliği görüldüğü için bor eksikliği konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Aslında dünyanın en zengin bor yataklarına sahip olan ülkemiz topraklarında, bor fazlalığı ve yetişen bitkilerde bundan kaynaklanan bor toksitesi görülmektedir [24]. Bor mineralinin endüstride (tekstil, fiberglass, cam, deterjan, orman ürünleri, ilaç sanayi, kozmetik vb.) yoğun olarak

kullanımı ve kaplıca sularının akarsu ve rezervuarlara karışması bor elementinin çevre kirliliğine olan etkisini artırmaktadır [24]. Tarım topraklarındaki bor konsantrasyonu 0.5-5 ppm arasında olmalıdır [32, 33].

Araziden sistematik olarak toplanan bitki örneklerinin değişik organlarında kimyasal analizler yapılarak cevher aranmasına biyojeokimyasal prospeksiyon denilmektedir [34-38]. Maden yataklarının bulunduğu alanlarda birçok bitki türü yetişmesine rağmen, yetiştiği toprağın kimyasal özelliklerini yüksek oranda yansıtan bitki türleri biyojeokimyasal prospeksiyonda kullanılır. Bu bitkilere belirleyici (indikatör) bitki denilmektedir [36-39]. Fitoremediasyon ise kirlenmiş alanlardan ağır metallere uzaklaştırılması için hiperakümülatör bitkilerin kullanıldığı bir iyileştirme yöntemidir [29, 40].

Ağır metal kirliliği, insan sağlığını olumsuz etkileyen ve tarımsal verimde kayıplara neden olan önemli çevresel tehlikelerden biridir. Bor (B), çinko (Zn), kurşun (Pb), kadmiyumun (Cd) neden olduğu ağır metal kirliliği, karşı karşıya olduğumuz en önemli küresel çevre sorunlarından biridir. Topraklarda oluşan ağır metal kirliliğinde serpantinler yüksek oranda dikkat çekmiştir. Serpantin üzerinde yetişen bitkilerin toprakta bulunan metalleri yüksek oranda biriktirebilme özelliği üzerinde birçok çalışma yapılmıştır [41-52]. Serpantinli topraklar üzerinde yaşayan bitkiler, topraktaki olumsuz fiziksel ve kimyasal faktörlere ve yüksek konsantrasyondaki ağır metallerle uyum sağlamalıdır. Hiperakümülatör, bitkilerin serpantinli topraklarda yaşamlarını sürdürebilmesinin bir diğer sebebidir. *Alyssum*'un Türkiye' de 48 farklı çeşidi vardır ve bunların 27 tanesi Türkiye' de olup, serpantin endemiği olarak bilinir [53-55].

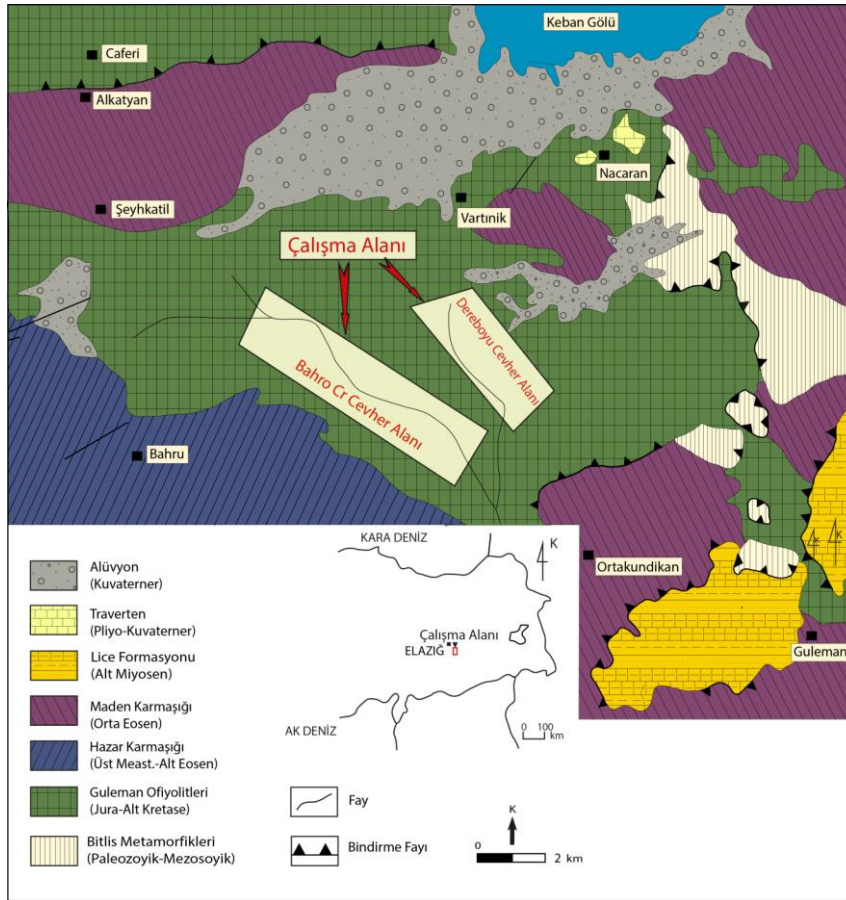
Bitkileri kullanarak kirlenmiş alanları çevreden uzaklaştırmak için geliştirilen bir yöntem olan fitoremediasyonun, toksik iz elementlerle kirlenen suyun iyileştirilmesi için umut verici, uygun maliyetli, çevre dostu bir teknoloji olduğu gösterilmiştir [56]. Bitkiler içerisinde bora dayanıklı bitkilerden yapılan çalışmalarda fitoremediasyon yöntemi ile giderimin büyük ölçüde sağlandığı görülmüştür [57].

Zn, Mn, Cu, Co, Pb, Al ve Ni içeren metali toprakların fitoremediasyonunda kullanılacak bitki türlerini tanımlayan birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, bor ile ilgili pek fazla çalışma yoktur. Bitkilerde bor birikimi hakkında fazla bilgi bulunmamaktadır. Alacakaya bölgesinde doğal olarak yetişen ve yaygın türlerden birisi olan *Alyssum murale*' nin bor akümülatörüne üzerine de herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Bu çalışmanın amacı, Alacakaya bölgesinden toplanan *Alyssum murale* türlerinin bor konsantrasyonlarını inceleyerek hiperakümülatör özelliklerini belirlemektir.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1. Çalışma alanı

Bu çalışma, Türkiye Elazığ'da, 1936 yılından bu yana madencilik faaliyetlerinin uygulandığı Alacakaya maden sahasının Kef bölgesinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Çalışma alanı, Elazığ ilinin yaklaşık 80 km güneydoğusunda ve Alacakaya ilçesi sınırları içerisinde bulunmakta olup, Türkiye'nin en önemli krom yataklarının bulunduğu Alacakaya bölgesinde yer alır Alacakaya bölgesinde birçok kayaç topluluğu bulunmaktadır. Bunlar yaşlıdan gence doğru, Paleozoyik yaşlı Bitlis Metamorfitleri, Üst Kretase yaşlı Guleman Ofiyoliti, Üst Meastrihtiyen-Orta Eosen yaşlı Hazar Grubu, Orta Eosen yaşlı Maden Karmaşığı ve Miyosen yaşlı Lice Formasyonundan oluşmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Çalışma alanının jeoloji haritası [58].

## 2.2. Toprak ve Bitki Örnekleri

Toprak ve bitki örnekleri cevher alanındaki 12 farklı lokasyondan toplanmıştır. Halk dilinde seki kuduzotu olarak bilinen *Alyssum murale*, Turpgiller (*Brassicaceae*) ailesinden bir tür olup, bilimsel olarak *Alyssum murale* şeklinde tanımlanır. Çok yıllık, sarıçiçekli, yaprakları basit ve düz kenarlı otsu bir bitkidir. 60 cm kadar boylanabilir. Gövde yaprakları yukarı çıktıkça azalır. Tüm gövde yıldızsı tüylerle kaplı olup, çiçeklenme nisan ve temmuz aylarında gerçekleşir [59]. Çalışma alanındaki topraklarda dominant bir tür olup yaygın olarak bölgede yetişen bu bitki, cevherli/cevhersiz alanlarda bitki kökü, dalı ve üzerinde yetiştiği topraklardan ayrı ayrı örnekleme yapılmıştır. Toprak örnekleri *Alyssum murale*'nin kök besleme yerlerinden 0,10 ile 0,40 m derinliklerden alınmıştır. Serpantinli topraklardan alınan *Alyssum murale* bitkisi, kök ve dallarına ayrılarak, önce musluk suyu ile daha sonra saf su ile yıkanmış, 24 saat 60 °C' de kurutulmuş bitki örnekleri etüvde 300 °C'de 24 saat süre ile alevsiz ortamda yakılarak kül haline getirilmiştir.

Laboratuvarda 0.10 gr kül ve toprak örneklerine 2 ml derişik HNO<sub>3</sub> ilave edilerek 1 saat süreyle 95 °C'de ısıtıcı üzerinde ısıtılarak kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler 2 ml HNO<sub>3</sub> ve HCl-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (her biri asitten 1:1:1 alınarak hazırlanan 6 ml karışım ve 0.10 gr kül ve toprak örneği) karışımı ilave edilmiştir. Tüm toprak örnekleri karışım içerisinde çözüldükten sonra B element analizleri, ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrophotometer)'de gerçekleştirilmiştir. Yine aynı şekilde topraklarda olduğu gibi, bitki kül örneklerinde de B analizleri ICP-MS ile yapılmıştır. Bu çalışmada

bitki ve topraktaki bor analizleri için ICP-MS (Perkin-Elmer ELAN 9000) teknolojisi kullanılmıştır. Tüm analizler Kanada ACME analiz laboratuvarında yapılmıştır.

### 2.3. Zenginleşme Katsayıları

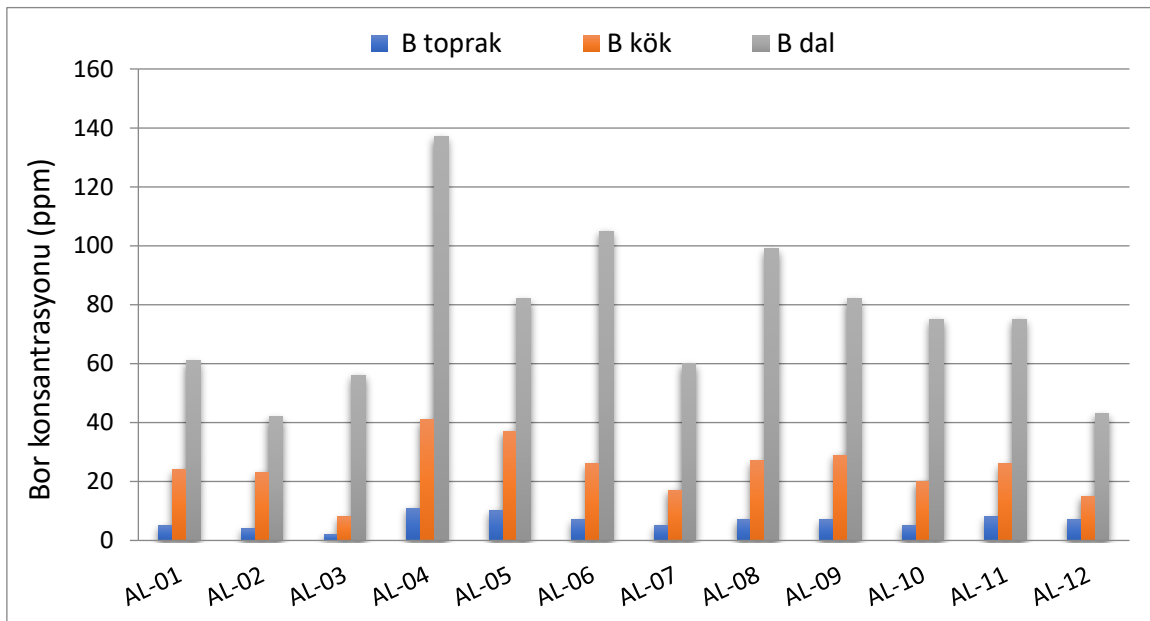
*Alyssum murale*' nin topraktan aldığı bor değerlerinin kök ve daldaki zenginleşme değerlerini ortaya koymak için ECR, dal ile toprak arasındaki ilişkiyi ortaya koymak için ECS, kökten dala olan bor akümülyasyonlarını belirlemek için ise TLF değerleri hesaplanmıştır. Zenginleşme katsayıları (ECR), belirli bir türün bitkisel iyileştirme potansiyeli dikkate alındığında çok önemli faktörlerdir [60]. Kök için zenginleşme katsayıları, bitki kökleri ve topraktaki spesifik aktivitelerin oranları bitki kökünün ppm cinsinden konsantrasyonunun, toprağın ppm cinsinden konsantrasyonuna bölünmesiyle hesaplanarak bulunmuştur. Bu değer, eser elementlerin bitki kısımlarında birikmesi veya elementlerin topraktan bitki köküne aktarımı için bir indeks olarak kullanılır [61]. Sürgünler için zenginleştirme katsayıları (ECS), belirli bir türün fitoremediasyon derecesini gösterdiği için çok önemli bir faktördür (bitki dalının ppm konsantrasyonunun bitki kökünün ppm konsantrasyonuna bölümü) [60]. Translokasyon faktörleri (TLF), bitki dalındaki metalin, bitki köklerindeki oranının hesaplanmasıyla (bitki dalının ppm cinsinden konsantrasyonunun, kökün ppm cinsinden konsantrasyonuna bölünmesiyle) elde edilir [62]. Bu faktör kökten gövdeye metal transfer kapasitesini gösterir [62]. TLF metallerin kökten sürgüne aktarılma (birikme) yeteneğini gösterir ve fitoremediasyon çalışmaları için oldukça önemlidir. Hiperakümülatör bitkilerde zenginleşme katsayısı (ECR) ve translokasyon faktörleri (TLF) 1'den büyüktür, oysa translokasyon faktörleri ve zenginleşme katsayıları metal dışlayıcı türlerde tipik olarak 1'den düşüktür [62], 1'den yüksek translokasyon faktörleri, büyük olasılıkla verimli metal taşıma sistemlerine [60] ve metalin köklerden yapraklara taşınmasında çok etkili bir yeteneği olduğunu gösterir [63].

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Toprakta Bor

Serpantinli topraklar (bazik topraklar) pH 7.6-7.8; organik madde içeriği %8-12, ortalama %35 kum, %27 kil ve %23 siltten oluşan tınlı ve turbalı kilden oluşmakta olup, renkleri tipik olarak koyu kahverengiden açık griye kadar değişmektedir. Bor, topraklarda  $H_3BO_3$  ve kısmen de  $B(OH)_4^-$  olarak çözüldüğü düzensiz dağılmış olarak, organik ve mineral fraksiyonlarda bulunur. Ana kayaca bağlı olarak topraktaki bor içeriği büyük bir değişim göstermektedir [64]. Alanların bitki çeşitliliği toprakların bor içeriğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bor konsantrasyonu düşük olan (0,1–2 ppm) topraklar zengin bir tür çeşitliliği (84 tür) gösterirken, daha yüksek bor konsantrasyonuna sahip topraklar (10 ppm) bitki örtüsü açısından fakirdir. Bor, toprak veya tortu tarafından adsorpsiyon yoluyla toprakta tutulabilir [27]. Toprakta bor tutulmasında önemli rol oynayan toprakların kil içeriği, organik madde içeriği ve pH'ı temel faktörlerdir [65-69]. Çalışma alanındaki toprakların ortalama bor içeriği 6.5 ppm olup, en yüksek 11 ppm, en düşük ise 2 ppm bor konsantrasyonları gözlenmiştir (Şekil 2). Benzer şekilde, Sasmaz [70] tarafından Keban maden sahasındaki 26 toprak örneğinde bor konsantrasyonu, 1.0 ila 16 ppm (ortalama: 4.97 ppm) olarak belirlenmiştir. Kabata-Pendias [71]' a göre, en yüksek toprak konsantrasyonları 10 ila 100 ppm kireçli topraklarda, 120 ila 130 ppm killi topraklarda gözlenmiştir. Saltalı vd. [72], farklı karakteristiklere sahip topraklarda bor adsorpsiyonuyla ilgili yaptıkları çalışmada,

topraklarda yarayışlı borun 0.05-1.60 ppm olduğunu, toprakların maksimum bor adsorpsiyon kapasitelerinin kil, kireç ve pH değerleri ile önemli pozitif ilişkisinin olduğunu rapor etmişlerdir. Lucio-Canstantino [73] tarafından Meksika'nın merkezinde yapılan çalışmalarda; topraklardaki borun kimyasal fraksiyonları belirlenmiştir. Tüm fraksiyonların toplamını temsil eden borun toplam konsantrasyonu 9.2-123.8 ppm arasında değiştiğini belirtmiştir. Ok ve Akay [68], Emet ve Hisarcık (Kütahya) Havzası'nda yapılan incelemeler sonucunda toprakların toplam bor içeriğinin 20-2000 ppm arasında, bitkilerin yararlanabileceği bor içeriğinin ise 0.01-744.4 ppm arasında olduğu tespit edilmiştir. Toplam bor içeriği açısından bu değerlerin bor madeni yakınında en yüksek olduğu ve toprağın maddeden uzaklığı arttıkça değerlerin azaldığı gözlenmiştir. Bu değerler tolere edilebilir sınır değerlerden oldukça yüksektir. Ok ve Akay [68], 10 bölgede farklı bitkilerde yapılan bor tespitleri sonucunda, toprağın, sedimentin ve atıkların toplam bor içeriğinin 20-2000 ppm arasında, bitki tarafından kullanılabilir bor içeriğinin ise 0.01-744.4 ppm arasında olduğu tespit edilmiştir. Raza vd. [69], Saskatchewan toprağında bor konsantrasyonunun 79 ppm ile 138 ppm, Armea, Alberta yakınındaki ince dokulu topraklarda ise 3-4 ppm bor olduğu rapor edilmiştir.



**Şekil 2.** Bazık topraklarda yetiştirilmiş *Alyssum murale* bitkisinin toprak, kök ve dalındaki bor akümülasyon dağılımı.

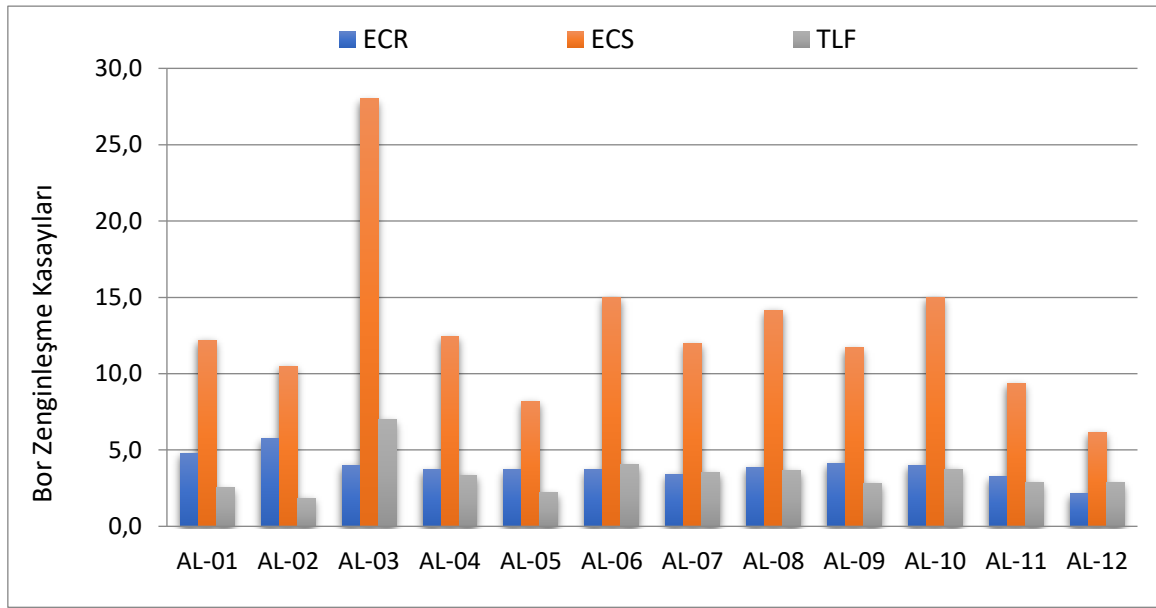
### 3.2. *Alyssum murale*' de Bor

Alacakaya çevresindeki serpantinli toprakların yaygın olarak gözlendiği alanlardan 12 adet farklı lokasyonlardan *Alyssum murale* bitkisi toplanarak kök ve dal şeklinde bölümlere ayrılarak, bor için kimyasal analizleri yapılmıştır. Kök için yapılan kimyasal analizlerde en yüksek 41 ppm bor içeriğine sahip iken, en düşük ise 8 ppm olarak saptanmıştır. Kökteki ortalama bor konsantrasyonu ise 24.4 ppm olarak belirlenmiştir (Şekil 2). *Alyssum murale*'nin dallarında ise ortalama bor konsantrasyonu 76.42 ppm olarak gözlenirken, en yüksek 137 ppm, en düşük ise 42 ppm olarak gözlenmiştir (Şekil 2). *Alyssum murale*'nin topraktan aldığı bor değerlerinin kök ve daldaki zenginleşme değerlerini ortaya koy-



mak için ECR, dal ile toprak arasındaki ilişkiyi ortaya koymak için ECS, kökten dala olan bor akümü- lasyonlarını belirlemek için ise TLF değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre *Alyssum murale*' nin bor için ortalama ECR değerleri 3.87 olarak bulunurken, ECS için 12.89, TLF için ise 3.04 ppm olarak belirlenmiştir (Şekil 3). Bu değerlerde çalışılan bitkinin kök ve dalın topraktan yüksek oranda bor akümüle etme yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. Kök ve dalın bor akümü- lasyon oranlarını karşılaştırdığımızda, dalın köke oranla çok daha fazla akümü- lasyon yeteneğine sahip olduğunu işa- ret etmektedir ki bu da, TLF değerlerinin yüksek olması bunun bir işareti olarak kabul edilebilir (Şekil 3). Marin vd. [19], Beer Sheva (İsrail)' de *L. gibba* bitkisindeki bor içeriğinin 930 ila 1900 ppm ara- sında değiştiğini ve *L. gibba*'nın iyi bir bor akümülatörü olduğunu belirtmiştir. Qian vd. [74], *Hippuris vulgaris*' in 1132 ppm bor konsantrasyonuyla 12 sulak alan bitkisi türü arasında en iyi bor akümülatörü olduğu bulmuştur. Turker vd. [75], dünyanın en büyük boraks madeninden (Kırka, Türkiye) çıkan bor madeni atıklarının saha koşullarında bor madeni atıklarını arıtmak için nasıl kullanılabileceği konusun- da önemli bir çalışma yapmıştır. Bu amaçla, deneysel bir sulak alan kamış (*Phragmites australis*) ve sazlar (*Typha latifolia*) ile bitkilendirilmiş ve maden atık suları sulak alandan taşınmıştır. Bu çalışma- nın sonuçları, maden atıklarındaki bor konsantrasyonlarının ortalama 187 ppm'den 123 ppm 'e (%32 giderim oranı) düşüğünü göstermektedir.

Babaoğlu vd. [30], Eskişehir Kırka ilçesinde halen faaliyette bulunan bor madeni alanında *Gypsophila sphaerocephala* türünün toprak üstü aksamında oldukça yüksek konsantrasyonlarda ( $2093 \pm 199$  SD ppm, tohum;  $3345 \pm 341$  SD ppm, yapraklar) bor içerdiği, köklerinde ise bor konsantrasyo- nu daha düşük ( $51 \pm 11$  SD ppm) bulunmuştur. *G. sphaerocephala*' nın yüksek bor toksite belirtileri- nin görüldüğü topraklarda yetiştirilmesiyle hiperakümü- lasyon yoluyla bitkisel madencilik yapılabile- ceği sonucuna varılmıştır. Sasmaz [70], Keban maden sahası yüzey topraklarındaki bor konsantrasyo- nunun 26 toprak örneğinde 1.0-16 ppm (ortalama: 4.97 ppm) arasında değiştiğini ve bu toprakların Kabata-Pendias [71] tarafından önerilen farklı ülkelerdeki yüzey topraklarından daha fazla olduğunu bildirmiştir. Sasmaz vd. [76], Maden Cu ve Keban Pb-Zn maden sahalarından bitki, toprak ve su ör- nekleri toplanmış olup, ortalama bor değerleri Keban maden topraklarında 16.9 ppm, Maden Cu ma- den topraklarında 16.1 ppm ve belediye atıksu topraklarında 12.2 ppm olarak tespit etmişlerdir. Gür vd. [77], *Lemna minör* ve *Lemna gibba* üzerinde 7 gün boyunca farklı bor konsantrasyonları (2 (kontrol), 4, 8, 16, 32, 64 ve 128 ppm) tespit etmiş ve *L. minör* ve *L. gibba*' nın daha az bor ile kirlenmiş atık suların temizlenmesi ve ıslah çalışmaları için önemli bitkiler olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 3. Bazık topraklarda yetişmiş *Alyssum murale* bitkisinin ECR, ECS ve TLF zenginleşme değerleri.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada *Alyssum murale* bitkisinin bünyesinde bor biriktirebilme yetenekleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu bitkilerin yetiştiği alandan alınan toprak numuneleri ile kök ve gövde kısımlarına ayrılan bu bitkiler üzerinde çalışılarak, bor elementinin konsantrasyonu incelenmiştir. Çalışma alanındaki topraklardaki ortalama bor konsantrasyonları düşük olmasına rağmen (ortalama: 6.5 ppm), *Alyssum murale* bitkisinin kök ve dalındaki bor konsantrasyonları, topraklarındaki bor konsantrasyonlarından birkaç kat daha yüksektir. Sonuç olarak *Alyssum murale* bitkisinin bor için akümülatör özellik gösterdiği, dolayısıyla da bor ile kirlenmiş toprakların iyileştirilmesi ve temizlenmesi için fitoremediasyon çalışmalarında kolaylıkla kullanılabilceği anlaşılmıştır.

#### Teşekkür

Bu çalışma Fırat Üniversitesi BAP Birimi tarafından FUBAP-MF.20.16 nolu proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı F.Ü. BAP çalışanlarına teşekkür ederim.

#### Çıkar Çatışması

Yazarlar bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

#### Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

#### Kaynaklar

- [1] Kot, F.S. (2009). Boron sources, speciation and its potential impact on health Rev. Environ. Sci. Biotechnol., 8 (1), 3-28.

- [2] Haghazari, H., Pourakbar, M., Mahdavianpour, M., Aghayani, E. (2021). Spatial distribution and risk assessment of agricultural soil pollution by hazardous elements in a transboundary river basin. *Environ. Monit. Assess.*, 193 (4), 1-17.
- [3] Kumar, V., Pandita, S., Kaur, R., Kumar, A., Bhardwaj, R. (2022). Biogeochemical cycling, tolerance mechanism and phytoremediation strategies of boron in plants: a critical review. *Chemosphere*, 300.
- [4] Huang, H., Liu, J., Zhang, P., Zhang, D., Gao, F. (2017). Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation. *Chem. Eng. J.*, 307, 696–706.
- [5] Woods, G. (1994). An introduction to boron: history, sources, uses, and chemistry. *Environ. Health Perspect.*, 102 (Suppl. 7), 5-11.
- [6] CCME (Canadian Council for Ministers of the Environment). (2009). Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life-Boron Winnipeg, Manitoba.
- [7] Dordas, C., Chrispeels, M.J., Brown, P.H. (2000). Permeability and channel-mediated transport of boric acid across membrane vesicles isolated from squash roots. *Plant Physiol.*, 124, 1349-1361.
- [8] Bailey, D.G., Lupulescu, M.V., Darling, M.S., Singer, J.W., Chamberlain, S.C. (2019). A review of boron-bearing minerals (excluding tourmaline) in the Adirondack region of New York State. *Minerals*, 9 (10), 644.
- [9] WHO (World Health Organization), (1998a). Boron: 8.1.1. Short-Term Toxicity and Poisoning Incidents. Environmental Health Criteria 204: Geneva World Health Organization, Switzerland.
- [10] WHO (World Health Organization), (1998b). International Programme on Chemical Safety Environmental Health Criteria, Boron, 204.
- [11] Princi, M.P., Lupini, A., Araniti, F., Longo, C., Mauceri, A., Sunseri, F., Abenavoli, M.R. (2016). Boron Toxicity and Tolerance in Plants: Recent Advances and Future Perspectives. *Plant Metal Interaction Elsevier*, Amsterdam, 115-147.
- [12] Shorrocks, V.M. (1997). The occurrence and correction of boron deficiency. *Plant Soil*, 193, 121–148.
- [13] Ataslar, E., Potoglu, I., Tokur, S. (1995). Eskisehir Hamidiye’de Yayılış Gösteren Bazı Bitkilerde Bor Değişimi. *I. Spil Fen Bilimleri Kongresi*, 4–5 Eylül, Celal Bayar Üniversitesi, Fen–Edebiyat Fakültesi, Manisa.
- [14] Archana, N.P., Verma, P. (2017). Boron deficiency and toxicity and their tolerance in plants: a review. *J. Global Biosci.*, 6, 4958-4965.
- [15] Das, R., Mandal, B., Sarkar, D., Pradhan, A.K., Datta, A., Padhan, D., Narkhede, W.N. (2019). Boron availability in soils and its nutrition of crops under long-term fertility experiments in India. *Geoderma*, 351, 116-129.
- [16] Dar, A.A., Chen, J., Shad, A., X., Pan, Yao, J., Bin-Jumah, M., Wang, Z. (2020). A combined experimental and computational study on the oxidative degradation of bromophenols by Fe (VI) and the formation of self-coupling products. *Environ. Pollut.*, 258, 113678.

- [17] Dar, A.A., Pan, B., Qin, J., Zhu, Q., Lichtfouse, E., Usman, M., Wang, C. (2021). Sustainable ferrate oxidation: reaction chemistry, mechanisms and removal of pollutants in wastewater. *Environ. Pollut.*, 290, 117957.
- [18] Muntean, V., Mihailov, A., Lancu, C., Toganel, R., Fabian, O., Domsa, I., Muntean, M.V. (2009). Staging laparoscopy in gastric cancer. Accuracy and impact on therapy. *J Gastrointest Liver Dis.*, 18(2), 189–195.
- [19] Marín, C.M.D.C., Oron, G. (2007). Boron removal by the duckweed *Lemna gibba*: A potential method for the remediation of boron-polluted waters. *Water Res.*, 41, 4579–4584.
- [20] Yermiyahu, U., Keren, R., Chen, Y., (1995). Boron sorption by soil in the presence of organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 59, 405-409.
- [21] Çelik, H., Ağaoğlu, S. Y., Fidan, Y., Maraşlı, B., Söylemezoglu, G. (1998). Genel Bağcılık, Sunfidan A. Mesleki Kitaplar Serisi:1, Ankara,182-183.
- [22] Harite, Ü.İ. (2008); Pamukta bor toksitesine dayanıklılık. *Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, 74 s.
- [23] Uluisik, I., Karakaya, H.C., Koc, A. (2018). The importance of boron in biological systems. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biolog.*, 45,156-162.
- [24] Özden, Y. (2008). Enne ve porsuk barajı sedimentine bağlı ağır metallerin cyprinus carpio' nun değişik dokularına biyoakümülyasyonunun araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Kütahya*.
- [25] Uygan, D., Çetin, Ö. (2004). Bor'un Tarımsal ve Çevresel Etkileri: Seydisuyu su toplama havzası. *In: II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye*, 527–540.
- [26] Taiz, L., Zeiger, E. (1991). Plant physiology. The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc. Redwood City.
- [27] Ozturk, M., Sakcali, S., Gucl, S., Tombuloğlu, H. (2010). Boron and plants, in Plant Adaptation and Phytoremediation, eds. M. Ashraf, M. Ozturk and M.S.A. Ahmad (Berlin:Springer), 275-311.
- [28] Çıkıllı, Y., Samet, H. (2016). Response of cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.) plant at early growth stage to mutual effects of boron and potassium. *Journal of Agricultural Faculty of Gaziosmanpaşa University, Tokat*, 33(2), 184-193.
- [29] Baker, A.J.M. & Brooks, R.R. (1989). Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements: a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1, 81-126.
- [30] Babaoglu, M., Gezgin, S., Topal, A., Sade, B., Dural, H. (2004). *Gypsophila sphaerocephala* Fenzl ex Tchihat: A boron hyperaccumulator plant species that may phytoremediate soils with toxic B levels. *Turkish J. Bot.*, 28, 273–278.
- [31] Gezgin, S., Hamurcu, M., Dursun, N., Ayalsi, Y., Nalcioglu, C. (1999). Konya Ovasında Şeker Pancarının Gübrenmesi, Şeker Pancarı Tarım Tekniği. *I. Uluslararası Sempozyumu*, 5, 40 – 47.
- [32] Torun, A., Yılmaz, A., Kalaycı, M., Gültekin, İ., Torun, B., Eker, S., Çakmak, İ., (1999). Konya koşullarında yetiştirilen farklı buğday çeşitlerinin bor toksitesine duyarlılığının sera ve tarla

- koşullarında araştırılması. *Hububat Sempozyumu*, Altıncı oturum: Hububat Yetiştirme, 317-327, 8-11 Haziran, Konya.
- [33] Yorgancılar, M., & Babaoğlu, M. (2005). Buğday çeşitlerinde borun çimlenme üzerine etkisinin vitro ve saksı şartlarında araştırılması. *S.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 19, 109-114.
- [34] Sasmaz, A., Ozkan, S., Gursu, M.F., Sasmaz, M. (2017). The hematological and biochemical changes in rats exposed to britholite mineral. *Applied Radiation and Isotopes*, 129, 185-188.
- [35] Azizi, M.R., Abedini, A., Alipour, S., Niroomand, S., Sasmaz, A., Talaei, B. (2017). Rare earth element geochemistry and tetrad effect in fluorites: A case study from the QahrAbad deposit, Iran. *Neues Jahrb. Geol. Palaontol. Abh.*, 283, 255-273
- [36] Brooks, R.R., Dunn, C.E., Hall, G.E.M., (1995). Biological system in mineral exploration and processing. *Elles Horwood Limited*, 538 s.
- [37] Dunn, C., (2007). Biogeochemistry in mineralexploration. *Consulting Geochemist.*, 480 s.
- [38] Demir, E., & Özdemir, Z. (2013). Kazanlı- Mersin Bölgesinde Cu, Mn, Zn, Cd ve Pb İçin Biyojeokimyasal Anomalilerin incelenmesi ve çevresel ortamın Yorumlanması. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 37 (4), 119-140.
- [39] Turan, H., Özdemir, Z., Zorlu, S. (2006). Çiftahan (Ulukışla-Niğde) Bölgesinin Cu, Zn, Fe, Mn, ve Ni için biyojeokimyasal anomalilerin araştırılması, *İ.Ü. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi*, 19(2), 131-140.
- [40] Terzi, H. & Yıldız, M. (2013). Ağır metal toleransında kükürt metabolizmasının önemi. *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*, 3(2), 105-125.
- [41] Sasmaz, A. (2009) The distribution and accumulation of selenium in roots and shoots of plants naturally grown in the soils of Keban's Pb-Zn-F mining area, Turkey. *Int., J. Phytorem.*, 11 (4), 385-395.
- [42] Obek, E. & Sasmaz, A. (2011). Bioaccumulation of Aluminum by *Lemna gibba L.* from Secondary Treated Municipal Wastewater Effluents. *Bull. Env. Cont. Tox.*, 86, 217-220.
- [43] Reeves, R. D. (1992). Hyperaccumulation of nickel by serpentine plants. In *The Vegetation of Ultramafic (Serpentine) Soils*; Baker, A. J. M., Proctor, J., Reeves, R. D., Eds.; Intercept Ltd.: Andover, 253-277.
- [44] Reeves, R.D., Baker, A.J.M., Borhidi, A., Berazain, R. (1996). Nickel-accumulating plants from the ancient serpentine soils of Cuba. *New Phytol.*, 133(2), 217-224.
- [45] Reeves, R.D., Baker, A.J.M., Borhidi A., Berazan, R. (1999). Nickel hyperaccumulation in the serpentine flora of Cuba. *Ann. Bot.*, 83, 29-38.
- [46] Rajakaruna, N., Baker, A.J.M. (2004). Serpentine: a model habitat for botanical research in Sri Lanka Ceylon. *J. Sci.*, 32, 1-19.
- [47] Avcı, M. (2005). Diversity and endemism in Turkey's vegetation. *İstanbul Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Coğrafya Bölümü Coğrafya Dergisi*, 13, 27-55.
- [48] Kurt, L., Ozbey, B.G., Kurt, F., Ozdeniz, E., Bolukbaşı, A. (2013). Serpentine Flora of Turkey. *Biological Diversity and Conservation*, 6(1), 134-152.

- [49] Rajakaruna, N., Boyd, R.S. (2014). Serpentine soils. D. Gibson (Ed.), Oxford Bibliographies in Ecology, Oxford University Press, New York.
- [50] Gavrilescu, M. (2022). Enhancing phytoremediation of soils polluted with heavy metals. *Curr. Opin. Biotech.*, 74, 21–31.
- [51] Konakci, N., Sasmaz Kislioglu, M., Sasmaz, A. (2023). Ni, Cr and Co Phytoremediations by *Alyssum murale* Grown in the Serpentine Soils Around Guleman Cr Deposits, Elazig Turkey. *Bull. Environ. Cont. Tox.*, 110, 97. <https://doi.org/10.1007/s00128-023-03736-2>.
- [52] Konakçı, N., (2024). Strontium Accumulations by *Teucrium polium* which Grows Naturally in Serpentine Soils. *G.U. J. Sci., Part A*, 11(1), 203-209.
- [53] Reeves, R. D., Kruckeberg, A. R., Adıgüzel, N., Krimer, U. (2001). Studies on the flora of serpentine and other metalliferous areas of western Turkey. *South African Journal of Sciences*, 97, 513-517.
- [54] Davis M. A., Boyd R. S., Cane J. H., (2001). Host- switching does not circumvent the Ni-based defense of the Ni hyperaccumulator *Streptanthus polygaloides* (*Brassicaceae*). *South African Journal of Science*, 97:554-57.
- [55] Özdeniz, E., Özbey, B.G., Kurt, L., Bölükbaşı, A. (2017). Serpantin ekolojisi ve Türkiye serpantin florası'na katkılar. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, 5(1), 22–33.
- [56] Raskyn, I., Smith, R., Salt, D. (1997). Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 8, 221-226.
- [57] Miçillioğlu, S. (2010). *Lactuca Sativa* Bitkisi Kullanılarak Bor Konsantrasyonu Yüksek Suların Arıtılabilirliğinin Araştırılması. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Adana.
- [58] Özkan, Y. Z. (1983). Guleman (Elazığ) ofiyolitinin yapısal incelenmesi. *MTA Dergisi*, 37,78-85.
- [59] NGBB, (2022). Bizim Bitkiler. <https://bizimbitkiler.org.tr>. Erişim tarihi 5 Ağu 2022 (Türkiye bitkileri listesi, yayılış bilgileri ve Türkçe adları).
- [60] Zhao, F.J., Lombi, E., Mc Grath, S.P. (2003). Assessing the potential for zinc and cadmium phytoremediation with the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Plant Soil*, 249, 37–43.
- [61] Chen Z, Zhu, Y.G., Liu, W.J., Meharg, A.A. (2005) Direct evidence showing the effect of root surface iron plaque on arsenite and arsenate uptake into rice (*Oryza sativa*) roots. *New Phytol.*, 165:91–97.
- [62] Zu, Y.Q., Yuan, L., Jianjun, C., Haiyan, C., Li, Q., Schwartz, C. (2005). Hyperaccumulation of Pb, Zn and Cd in herbaceous grown on lead-zinc mining area in Yunnan, China. *Environ. Int.*, 31, 755–762.
- [63] Lasat, M.M., Pence, N.S., Garvin, D.F., Ebbs, S.D., Kochian, L.V. (2000). Molecular physiology of zinc transport in the Zn hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *J. Exp. Bot.*, 51 (342), 71–79.

- [64] Kabata-Pendias, A, Pendias, H. (2001). Trace elements in soils and plants. CRC Press, London.
- [65] Goldberg, S. (1997). Reactions of boron with soils. *Plant and soil*, 19, 35-48.
- [66] Chen, W.T., Sheng-Bin, H., Dar-Yuan., L. (2009). Effect of pH on boron adsorption desorption hysteresis of soils. *Soil Sci.*, 174, 330–338.
- [67] Arora, S., & Chadal, D.S. (2010). Effect of soil properties on boron adsorption and release in arid and semi-arid benchmark soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 41, 532–2544.
- [68] Ok, S.S., & Akay, A. (2016). The effects of boron mining on boron content of soil-sediment and plants. *Int. J. Innov. Res. Eng. Manage.*, 3(5), 454–457.
- [69] Raza, M., Mermut, A.R., Schoenau, J.J., Malhi, S.S. (2002). Boron Fractions in Some Saskatchewan Soils. *Can. J. Soil Sci.*, 82, 173-179.
- [70] Sasmaz, A. (2008). Translocation and accumulation of boron in roots and shoots of plants grown in soils of low B concentration in Turkey's Keban Pb–Zn mining area. *Int. J. Phytoremed.*, 10, 302–310.
- [71] Kabata-Pendias, A. (2011). Trace Elements in Soils and Plants. 4th ed. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [72] Saltalı, K., Bilgili, A.V., Tarakcıoğlu, C., Durak, A. (2005). Boron adsorption in soils with different characteristics. *Asian Journal of Chemistry*, 17, 2487-2494.
- [73] Lucho-Constantino, C.A., Álvarez, M., Beltrán, R.I., Prieto, F. Poggi, H. (2005). A multivariate analysis of the accumulation and fractionation of major and trace elements in agricultural soils in Hidalgo State, Mexico irrigated with raw wastewater. *Environmental International*, 31(3), 313-323.
- [74] Qian, J.H., Zayed, A., Zhu, Y.L., Yu, M.Y., Terry, N., (1999). Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: III. Uptake and accumulation of ten trace elements by twelve plant species. *J. Environ. Qual.*, 28, 1448–1455.
- [75] Turker, O., Bocuk, H., Yakar, A. (2013). The phytoremediation ability of a polyculture constructed wetland to treat boron from mine effluent. *J. Hazard. Mater.*, 252, 132-141.
- [76] Sasmaz, M., Senel, G.U., Obek, E. (2021). Boron bioaccumulation by the dominant macrophytes grown in various discharge water environments. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1–9.
- [77] Gür, N., Türker, O.C., Böcük, H., (2016). Toxicity assessment of boron (B) by *Lemna minor L.* and *Lemna gibba L.* and their possible use as model plants for ecological risk assessment of aquatic ecosystems with boron pollution. *Chemosphere*, 157, 1-9.

Araştırma Makalesi

## Makine Öğrenimi Teknikleriyle Uyku Bozukluklarına Yönelik Derinlemesine Analiz ve Sınıflandırma

Yunus Emre GÜR \* , Bilal SOLAK , Mesut TOĞAÇAR 

Gönderim: 29.04.2024

Kabul: 1.06. 2024

Fırat Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi, Yönetim Bilişim Sistemleri Bölümü, Elazığ, Türkiye; yegur@firat.edu.tr; bsolak@firat.edu.tr; mtogacar@firat.edu.tr

\*Sorumlu yazar

**Özet:** Bu çalışma, uyku kalitesi ile yaşam tarzı faktörleri arasındaki bağlantıyı derinlemesine incelemektedir. Araştırma, cinsiyet, yaş ve meslek gibi demografik özellikler ile uyku süresi, kalitesi, fiziksel aktivite düzeyleri ve stres gibi yaşam tarzı değişkenlerinin uyku bozukluklarına etkisini makine öğrenimi teknikleri kullanarak analiz etmektedir. Çalışmada, Lojistik Regresyon, En yakın komşular, Naive Bayes, Rastgele Orman, AdaBoostClassifier ve Destek Vektör Makinesi (SVM) gibi çeşitli makine öğrenimi modelleri uygulanmıştır. Özellikle Rastgele Orman ve SVM modelleri, yüksek doğruluk oranları sayesinde uyku bozukluklarını belirlemede etkili oldukları gözlemlenmiştir. Ayrıca, meslek ve stres düzeyleri ile uyku bozuklukları arasındaki ilişkiler üzerine detaylı analizler yapılarak, uyku sağlığının iyileştirilmesi için öneriler sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Uyku sağlığı; uyku bozuklukları; makine öğrenimi; Random Forest; destek vektör makinesi

## In-depth Analysis and Classification of Sleep Disorders with Machine Learning Techniques

**Abstract:** This study investigates the link between sleep quality and lifestyle factors in depth. The study analyses the effect of demographic characteristics such as gender, age, and occupation and lifestyle variables such as sleep duration, quality, physical activity levels, and stress on sleep disorders using machine learning techniques. In the study, various machine learning models such as logistic regression, nearest neighbors, naive bayes, random forest, adaBoost classifier, and support vector machine (SVM) were applied. In particular, Random Forest and SVM models were found to be effective in identifying sleep disorders due to their high accuracy rates. In addition, detailed analyses on the relationships between occupation, stress levels, and sleep disorders were performed, and recommendations were presented to improve sleep health.

**Keywords:** Sleep health; sleep disorders; machine learning; Random Forest; support vector machine



## 1. Giriş

Uyku, insan hayatının temel bir yönüdür ve kaliteli bir yaşam sürdürebilmek için yeterli ve rahat bir uyku şarttır. Yapılan araştırmalar, uyku kalitesinin ve süresinin, bireylerin fiziksel, zihinsel ve duygusal sağlığı üzerinde derin bir etkisi olduğunu göstermektedir [1-3]. Ancak, günümüz toplumunda birçok birey, çeşitli nedenlerle uyku bozuklukları yaşamakta ve bu durum genel sağlık üzerinde olumsuz etkilere sahip olmaktadır. Uyku bozukluklarının arka planındaki faktörleri anlamak ve etkili müdahaleler geliştirmek, bu nedenle, kamu sağlığı için büyük bir öncelik haline gelmiştir [4].

Bu araştırma, uyku sağlığı ve yaşam tarzı arasındaki karmaşık ilişkileri detaylı bir şekilde incelemeyi amaçlamaktadır. Özellikle, cinsiyet, yaş, meslek, uyku süresi, uyku kalitesi, fiziksel aktivite seviyesi, stres seviyesi, BMI kategorisi, kan basıncı, kalp atış hızı ve günlük adımlar gibi faktörlerin uyku bozuklukları üzerindeki etkilerine odaklanılmaktadır. Ayrıca, demografik faktörlerin - cinsiyet, yaş, meslek - uyku bozuklukları üzerindeki etkileri de araştırmanın önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Bu bağlamda, araştırmamız makine öğrenmesi algoritmaları kullanarak uyku bozukluklarını sınıflandırmakta ve bu bozuklukların cinsiyet, yaş, meslek gibi çeşitli demografik ve yaşam tarzı faktörleriyle ilişkisini ortaya koymaktadır.

Makine öğrenimi algoritmaları kullanılarak uyku bozukluğu sınıflandırması son araştırmalarda önemli ilerlemeler kaydetmiştir. Çeşitli çalışmalar, otomatik uyku bozukluğu sınıflandırması için makine öğrenimi tekniklerinin uygulanmasını araştırmıştır. Örneğin, Urtnasan vd. [5] uykusuzluk, periyodik bacak hareketi, REM uykusu davranış bozukluğu ve gece frontal lob epilepsisi gibi başlıca uyku bozukluklarının otomatik sınıflandırılması için yapay zekâ destekli bir algoritma olan uyku bozukluğu ağı (SDN) geliştirmiştir. Bu, yapay zekânın uyku bozukluklarını doğru bir şekilde kategorize etme potansiyelini göstermektedir. Ayrıca Kwon vd. [6], hassas uyku evresi sınıflandırması için evrişimli derin sinir ağlarını kullanarak makine öğrenimi algoritmalarının sınıflandırma doğruluğunu artırmadaki etkinliğini vurgulamıştır. Ek olarak, Rakhonde vd. [7], uyku evresi sınıflandırması için bir makine öğrenimi algoritması olarak Stokastik Gradyan İnişi (SGD) kullanmış ve bu alandaki farklı makine öğrenimi yaklaşımlarının çok yönlülüğünü göstermiştir. Bununla birlikte, Pradeepkumar vd. [8], derin öğrenme tabanlı algoritmaların uyku evresi sınıflandırmasında geleneksel makine öğrenimi yöntemlerinden daha iyi performans gösterdiğini göstererek, gelişmiş sonuçlar için gelişmiş tekniklerden yararlanmanın önemini vurgulamıştır. Sundararajan vd. [9], 2021 yılında, bileğe takılan ivmeölçer verileri ve rastgele ormanlar kullanarak uyku sınıflandırması üzerine bir çalışma yürütmüştür. Delimayanti vd. [10], beyin dalgalarını ve EEG sinyallerinden çıkarılan yüksek boyutlu FFT özelliklerini kullanarak uyku evrelerinin sınıflandırılmasını araştırmıştır. Yulita vd. otomatik uyku evresi sınıflandırması için hızlı bir konvolüsyonel yöntem geliştirerek uyku bozukluğu sınıflandırmasında makine öğrenimi algoritmaları alanına katkıda bulunmuştur. Yulita vd. [11], otomatik uyku evresi sınıflandırması için hızlı bir konvolüsyonel yöntem geliştirerek uyku bozukluğu sınıflandırmasında makine öğrenimi algoritmaları alanına katkıda bulunmuştur. Cho vd. [12], uyku skorlama uygulamaları için çeşitli makine öğrenimi yöntemleri uygulayarak farklı uyku aşamalarını ayırt etmede rastgele orman, torbalama ve kstar sınıflandırıcı gibi algoritmaların çok yönlülüğünü sergilemiştir.

Bu gelişmeler, uyku bozukluğu sınıflandırması için daha sofistike algoritmalara doğru bir kaymaya işaret etmektedir. Dolayısıyla, makine öğrenimi algoritmalarıyla uyku bozukluğu sınıflandırmasına ilişkin literatür taraması, uyku evresi sınıflandırmasının doğruluğunu ve verimliliğini artırmak için yapay zeka ve derin öğrenme tekniklerinden yararlanmaya yönelik bir eğilim olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu çalışmanın bir diğer önemli yönü, meslek türleri ve stres seviyeleri ile uyku bozuklukları arasındaki ilişkiyi derinlemesine analiz etmektir. İstatistiksel analiz yöntemleri kullanılarak, cinsiyet ve meslek türlerine göre uyku bozukluklarının ve stres seviyelerinin analizi yapılmaktadır. Bu analizlerin amacı, belirli meslek gruplarında uykusuzluk problemi yaşama olasılığının daha yüksek olduğunu belirlemek ve meslek ile stres seviyeleri arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır. Bu değerlendirmeler, uyku bozukluklarına yönelik önleme ve müdahale stratejilerinin geliştirilmesinde kritik öneme sahiptir. Araştırma, uyku sağlığına yönelik farkındalığı artırmayı, uyku bozukluklarının önlenmesine yönelik etkili stratejiler geliştirmeyi ve böylece bireylerin yaşam kalitesini iyileştirmeyi hedeflemektedir. Bu çalışma, uyku sağlığını iyileştirmeye yönelik müdahalelerin geliştirilmesine katkıda bulunarak, bu alandaki bilgi boşluklarını doldurmayı ve toplum sağlığını olumlu yönde etkilemeyi amaçlamaktadır.

Çalışmanın ilerleyen bölümlerinde, araştırmanın metodolojisi açıklanmış, ardından analize ilişkin bulgulara yer verilmiş ve sonuç ve tartışma bölümünde araştırmanın temel bulguları, bu bulguların mevcut literatürle karşılaştırılması, çalışmanın sınırlılıkları ve gelecek çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

## 2. Materyal ve Metod

Bu araştırma, uyku sağlığı ve yaşam tarzı arasındaki ilişkileri kapsamlı bir şekilde inceleyen, makine öğrenmesi ve istatistiksel analiz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiş bir çalışmadır. Araştırmanın temel odak noktası, uyku bozuklukları, stres seviyeleri ve meslek türleri arasındaki dinamik ilişkilerin derinlemesine analizi ve uyku bozukluklarının makine öğrenmesi yöntemleri ile sınıflandırılmasıdır.

### 2.1. Veri Seti

Araştırmada kullanılan "Uyku Sağlığı ve Yaşam Tarzı" veri seti, Kaggle platformundan elde edilmiştir [13]. Bu veri seti, 374 katılımcının bilgilerini içermekte olup, cinsiyet, yaş, meslek gibi demografik bilgiler ile uyku alışkanlıkları, fiziksel aktivite düzeyleri, stres seviyeleri ve daha birçok yaşam tarzı faktörüne dair geniş bir yelpazede veri sunmaktadır. Veri toplama süreci, katılımcıların gönüllü katılımı esas alınarak ve katılımcıların gizliliğini koruyacak şekilde yürütülmüştür. Kullanılan veri setinin içerdiği değişkenler ve bu değişkenlerin açıklamaları Tablo 1'de gösterilmektedir.

**Tablo 1.** Veri Setinde Kullanılan Değişkenler ve Açıklamaları

Değişkenler	Açıklama	Tür Sayısı
Kişi Sayısı	Çalışmaya katılan katılımcılar	374
Cinsiyet	Erkek/Kadın	2
Yaş	Kişinin yıl cinsinden yaşı	31
Meslek	Meslek Türleri	11
Uyku süresi	(saat): Kişinin günde kaç saat uyuduğu	27
Uyku kalitesi	(ölçek: 1-10): Uyku kalitesinin 1 ila 10 arasında değişen öznel bir değerlendirmesi.	6
Fiziksel aktivite seviyesi	(dakika/gün): Kişinin günlük fiziksel aktivite yaptığı dakika sayısı.	16

Stres seviyesi	(ölçek: 1-10): Kişinin yaşadığı stres düzeyinin 1 ila 10 arasında değişen öznel bir değerlendirmesi.	6
Vücut Kitle İndeksi (BMI) Kategorisi	Kişinin BMI kategorisi (örneğin, Zayıf, Normal, Aşırı Kilolu).	4
Kan Basıncı	Kişinin kan basıncı ölçümü, diyastolik basınç üzerinden sis- tolik basınç olarak gösterilir.	25
Kalp atış hızı	Dakikadaki atım sayısı olarak kişinin dinlenme kalp atış hızı.	19
Günlük adımlar	Kişinin günde attığı adım sayısı.	20
Uyku Bozukluğu (Bağımlı Değişken)	Kişide uyku bozukluğu olup olmaması (Yok, Uykusuzluk, Uyku Apnesi).	3

Bu araştırma, uyku sağlığı ve yaşam tarzı arasındaki ilişkileri kapsamlı bir şekilde incelemeyi amaçlamakta olup, çeşitli veri keşfi ve gruplama teknikleri, veri ön işleme, analiz ve sınıflandırma model değerlendirme işlemleri Python programlama dili kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Python, bilimsel hesaplamalar ve veri analizi için kapsamlı kütüphanelere (pandas, NumPy, scikit-learn, matplotlib) sahip olduğu için tercih edilmiştir.

## 2.2. Veri Keşfi ve Gruplama Teknikleri

Bu çalışmada, uyku bozuklukları, meslek türleri, stres seviyeleri ve cinsiyet gibi değişkenler arasındaki ilişkileri incelemek için çeşitli veri keşfi ve gruplama teknikleri kullanılmıştır. Analiz süreci, Python programlama dili ve bu dilin güçlü veri işleme kütüphaneleri olan Pandas, NumPy, Seaborn ve Matplotlib kullanılarak gerçekleştirilmiştir. “.value\_counts()” ve “.groupby()” fonksiyonları kullanılarak, uyku bozuklukları, meslek türleri, stres seviyeleri ve cinsiyet gibi kategorik değişkenlerin dağılımları ve birbirleriyle olan ilişkileri analiz edilmiştir. Tablo 2’de bu kategorik değişkenlerin dağılımlarına ilişkin veri tipleri sıralanmıştır. Bu analizler, veri setindeki farklı grupların uyku bozuklukları üzerindeki potansiyel etkilerini anlamak için yapılmıştır.

**Tablo 2.** *Veri setinde kullanılan kategorik değişkenlerin veri tipleri*

Sütun	Null Olmayan Sayısı	Veri Tipi
Kişi Kimliği	374	int64
Cinsiyet	374	object
Yaş	374	int64
Meslek	374	object
Uyku Süresi	374	float64
Uyku Kalitesi	374	int64
Fiziksel Aktivite Seviyesi	374	int64
Stres Seviyesi	374	int64
BMI Kategorisi	374	object
Kan Basıncı	374	object
Kalp Atış Hızı	374	int64
Günlük Adım Sayısı	374	int64
Uyku Bozukluğu	374	object

### 2.3. Veri Ön İşleme

İlk adımda, uyku sağlığı ve yaşam tarzı veri setinden elde edilen kategorik değişkenler (cinsiyet, yaş, meslek vb.), Python'un pandas kütüphanesi kullanılarak işlenmiştir. Bu dönüşüm, sklearn kütüphanesinin LabelEncoder fonksiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kişisel kimlik numarası gibi analiz için gerekli olmayan sütunlar veri setinden çıkarılmıştır. Ek olarak, kan basıncı verileri iki kategoriye dönüştürülmüştür: normal ve anormal. Önceden belirlenen değerler (örneğin, '120/80', '126/83', '125/80' vb.) normal kan basıncı olarak kabul edilmiş ve bu değerlere sahip olan gözlemler "0" ile etiketlenmiştir. Bu değerlerin dışındaki tüm kan basıncı değerleri ise anormal olarak kabul edilerek "1" ile etiketlenmiştir. Bu işlem, kan basıncı verilerinin analizde daha etkin bir şekilde kullanılmasını sağlamaktadır. Bu işlemler sonrasında, özellikler (X) ve hedef değişken (y) olarak iki ayrı veri seti oluşturulmuştur.

### 2.4. Model Eğitimi ve Testi

Model eğitimi ve test işlemleri için scikit-learn kütüphanesinden faydalanılmıştır. Veri seti, "train\_test\_split" fonksiyonu ile eğitim ve test setlerine ayrılmıştır. Eğitim seti (X), modelin öğrenmesi için kullanılırken, test seti (y) modelin genelleştirme performansını değerlendirmek için kullanılmıştır. Oluşturulan X ve y veri setleri, eğitim ve test setleri olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Bu ayrım, veri setinin %80'i eğitim, %20'si test olacak şekilde ayarlanmıştır. Eğitim seti, modelin öğrenmesi için; test seti ise modelin performansının değerlendirilmesi için kullanılmıştır.

### 2.5. Model Değerlendirme

Lazy Predict, sınıflandırma görevlerinde model seçimi ve değerlendirme sürecini otomatikleştiren bir makine öğrenimi kütüphanesidir. Kapsamlı manuel yapılandırmaya gerek kalmadan hızlı prototip oluşturma ve birden fazla modeli karşılaştırma için özellikle kullanışlıdır. Sınıflandırmada Lazy Predict, eğitim verilerine birden fazla model uydurarak ve doğruluk, kesinlik, geri çağırma ve F1 puanı gibi performans ölçümlerinin bir özetini sağlayarak kullanıcıların veri kümeleri için en uygun modeli belirlemelerini kolaylaştırır [14]. Lazy Predict, modelin eğitim aşamasında eğitim verilerinden aktif olarak ayırt edici bir işlev öğrenmediği tembel öğrenme ilkesine göre çalışır. Bunun yerine, bir tahmin gerekene kadar öğrenme sürecini erteler, bu noktada en yakın komşuları hesaplar veya tahmin yapmak için depolanmış örnekleri kullanır. Bu yaklaşım, eğitim sırasında tek bir küresel model oluşturan ve büyük

veri kümeleri için hesaplama açısından daha az verimli olabilen istekli öğrenme yöntemleriyle tezat oluşturmaktadır [15]. Bu çalışmada, LazyPredict kütüphanesi aracılığı ile LazyClassifier kullanılarak Lojistik Regresyon, KNN, Naive Bayes, Random Forest, AdaBoostClassifier, DummyClassifier ve SVM makine öğrenmesi modellerinin performansları karşılaştırılmış ve en iyi sonucu veren modeller genel doğruluk oranları ile belirlenmiştir.

Makine öğrenimi modellerinin matematiksel formülasyonları ve algoritmaların nasıl çalıştığına dair detaylı açıklamaların eksikliği, okuyucuların kullanılan modellerin iç işleyişini tam olarak anlamasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, her bir makine öğrenimi modeli için matematiksel formülasyonlar ve algoritma adımları detaylandırılmalıdır. Lojistik regresyonun hipotez fonksiyonu sigmoid fonksiyonudur ve şu şekilde tanımlanır:

$$\mathbf{h}_{\theta}(\mathbf{x}) = \frac{1}{1+e^{-\theta^T \mathbf{x}}} \quad (2.1)$$

Maliyet fonksiyonu (cost function) şu şekilde ifade edilir:

$$J(\theta) = -\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m [\mathbf{y}^{(i)} \log(\mathbf{h}_{\theta}(\mathbf{x}^{(i)})) + (1 - \mathbf{y}^{(i)}) \log(1 - \mathbf{h}_{\theta}(\mathbf{x}^{(i)}))] \quad (2.2)$$

Burada,  $m$  toplam örnek sayısını,  $\mathbf{y}^{(i)}$  ise  $i$ 'inci örneğin gerçek sınıf etiketini temsil eder.

Bununla birlikte, SVM'nin amacı, iki sınıfı en geniş marjinle ayıran bir hiper düzlem bulmaktır. Hiper düzlem denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{W}^T \mathbf{x} + \mathbf{b} \quad (2.3)$$

Burada  $\mathbf{W}$  ağırlık vektörünü,  $\mathbf{b}$  ise bias terimini temsil etmektedir. Ek olarak, SVM optimizasyon problemi şu şekilde tanımlanmaktadır:

$$\min_{\mathbf{w}, \mathbf{b}} \frac{1}{2} \|\mathbf{w}\|^2 \quad \text{subject to } \mathbf{y}^{(i)} (\mathbf{w}^T \mathbf{x}^{(i)} + \mathbf{b}) \geq 1 \quad \forall i \quad (2.4)$$

Bu problem Lagrange çarpanları kullanılarak dual formülasyona dönüştürülür:

$$\max_{\mathbf{a}} \sum_{i=1}^m \mathbf{a}_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j \mathbf{y}^{(i)} \mathbf{y}^{(j)} (\mathbf{x}^{(i)})^T \mathbf{x}^{(j)} \quad (2.5)$$

Burada  $\mathbf{a}_i$  Lagrange çarpanlarıdır.

Öte yandan, KNN algoritması, sınıflandırma veya regresyon için en yakın  $k$  komşuyu bulur. Herhangi bir veri noktası  $\mathbf{x}$  için, sınıflandırma aşağıdaki gibi yapılır:

$$\mathbf{y} = \mathbf{mode}(\{\mathbf{y}^{(i)} | \mathbf{x}^{(i)} \in N_k(\mathbf{x})\}) \quad (2.6)$$

Burada  $N_k(\mathbf{x})$ ,  $\mathbf{x}$  noktasının en yakın  $k$  komşularını temsil eder ve mode ise en yaygın sınıf etiketini belirtir. Bununla birlikte, Naive Bayes sınıflandırıcısı, Bayes teoremi üzerine kuruludur ve şu şekilde ifade edilmektedir:

$$\mathbf{P}(\mathbf{y}|\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{P}(\mathbf{x}|\mathbf{y})\mathbf{P}(\mathbf{y})}{\mathbf{P}(\mathbf{x})} \quad (2.7)$$

Burada,  $\mathbf{P}(\mathbf{y}|\mathbf{x})$   $\mathbf{x}$  gözlemi verildiğinde  $\mathbf{y}$  sınıfının olasılığıdır. Gaussian Naive Bayes için, her özellik  $\mathbf{x}_i$  normal dağılıma sahiptir ve şu şekilde hesaplanır:

$$P(x_i|y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_y^2}} \exp\left(-\frac{(x_i-\mu_y)^2}{2\sigma_y^2}\right) \quad (2.8)$$

Son olarak, Random Forest, birden çok karar ağacının ensemble (birlikte) kullanılması ile oluşturulan bir öğrenme yöntemidir. Her bir ağaç bağımsız olarak eğitilir ve sınıflandırma için çoğunluk oylaması ile karar verilir:

$$\hat{y} = \mathbf{mode}(\{h_1(x), h_2(x), \dots, h_B(x)\}) \quad (2.9)$$

Burada,  $h_i(x)$ ,  $i$ 'inci karar ağacının tahminini temsil eder ve  $B$  toplam ağaç sayısıdır. Bu tür matematiksel ifadeler ve algoritma adımları, okuyucuların modellerin teorik temellerini ve uygulama süreçlerini daha iyi anlamalarını sağlayacaktır.

Bununla birlikte, modellerin sınıflandırma performansları aşağıdaki metriğe formülasyonları kullanılarak değerlendirilmiştir. Burada, TP: True Positives (Doğru Pozitifler), TN: True Negatives (Doğru Negatifler), FP: False Positives (Yanlış Pozitifler) ve FN: False Negatives (Yanlış Negatifler) değerlerini temsil etmektedir.

Doğruluk, tüm doğru tahminlerin toplam örnek sayısına oranıdır.

$$\mathbf{Doğruluk (Accuracy)} = \frac{TP+TN}{TP+TN+FP+FN} \quad (2.10)$$

Kesinlik, pozitif olarak tahmin edilen değerlerin gerçekten pozitif olma oranıdır.

$$\mathbf{Kesinlik (Precision)} = \frac{TP}{TP+FP} \quad (2.11)$$

Geri çağırma, gerçek pozitif değerlerin ne kadarının doğru tahmin edildiğini gösterir.

$$\mathbf{Geri Çağırma (Recall)} = \frac{TP}{TP+FN} \quad (2.12)$$

F1 skoru, kesinlik ve geri çağırmanın harmonik ortalamasıdır ve dengesiz sınıflarda performansı değerlendirmek için kullanılır.

$$\mathbf{F1 Skoru (F1 Score)} = 2 \times \frac{Precision \times Recall}{Precision + Recall} \quad (2.13)$$

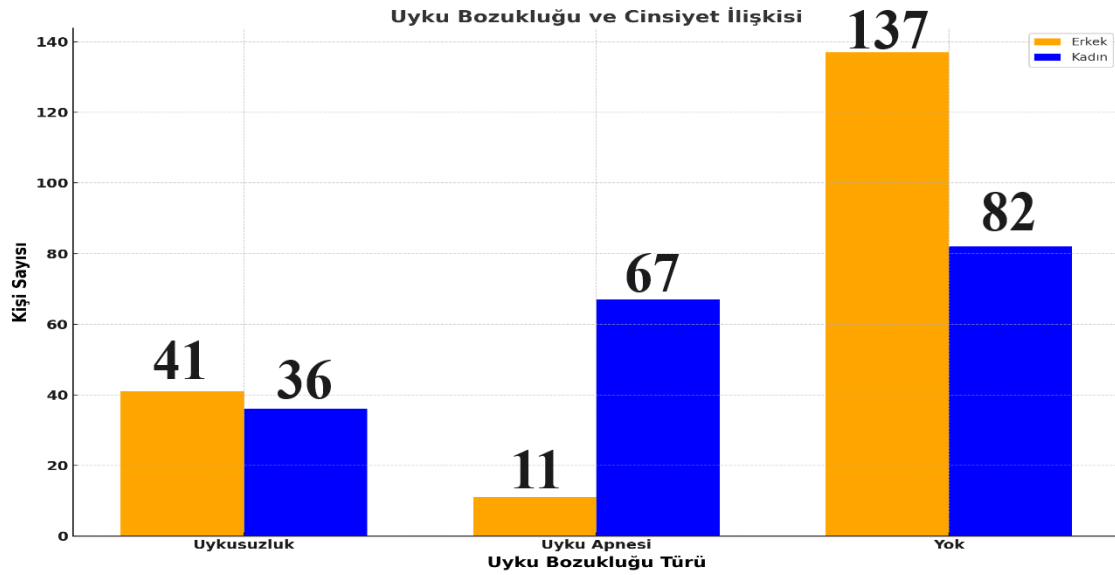
Bu formülasyonlar, makine öğrenimi modellerinin performansını değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan metrikleri matematiksel olarak tanımlamaktadır.

## 2.6. Aykırı Değerlerin Ele Alınması

Makine öğrenmesi algoritmalarının doğruluğunu arttırmak adına, aykırı değerler ele alınmıştır. Aykırı değerlerin ele alınması için, yaş, uyku süresi, fiziksel aktivite seviyesi, stres seviyesi, kalp atış hızı ve günlük adım sayısı gibi sayısal değişkenler için IQR yöntemi [16-17] kullanılmıştır. Standartlaştırma için scikit-learn'ün StandardScaler fonksiyonu kullanılmıştır. Aykırı değerler temizlendikten sonra, kalan veri üzerinde standartlaştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve ilk aşamada en iyi sonucu veren modeller yeniden eğitilmiştir. Modellerin performansı, çapraz doğrulama yöntemi ile değerlendirilmiş ve sınıflandırma raporu oluşturulmuştur.

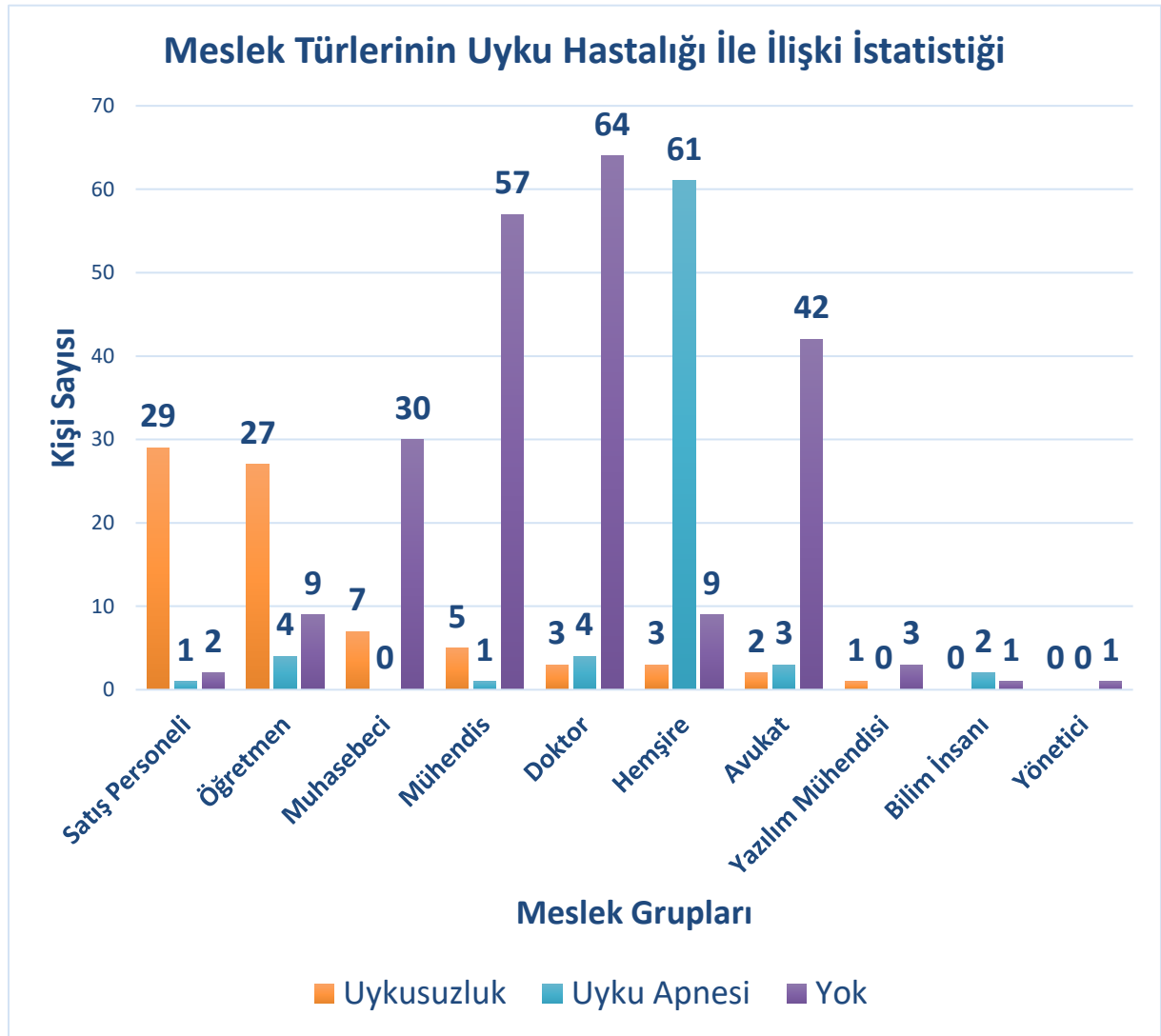
### 3. Bulgular ve Tartışma

Bu bölümde, analiz yöntemleri kullanılarak elde edilen bulgular sunulmaktadır. Analizde, uyku bozuklukları, meslek türleri, stres seviyeleri ve cinsiyet arasındaki ilişkiler üzerinde odaklanmıştır. Elde edilen veriler, uyku bozukluğu prevalansının demografik faktörlerle nasıl ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır. İlk olarak, Şekil 1’deki grafikte uyku bozukluğu ve cinsiyet arasındaki ilişki gösterilmektedir. Bu sütun grafiği, çeşitli uyku bozukluklarının erkekler ve kadınlar arasında nasıl dağıldığını göstermektedir. Uykusuzluk durumuna bakıldığında, erkeklerde 41 kişi ve kadınlarda 36 kişi bu sorunu yaşamaktadır. Uyku apnesi söz konusu olduğunda ise cinsiyetlere göre dağılım önemli derecede farklılık göstermekte; 11 erkek uyku apnesi sorunu yaşarken, bu sayı kadınlarda 67’ye çıkmaktadır. “Yok” kategorisi ise uyku bozukluğu yaşamayan bireyleri ifade etmekte ve burada erkekler açık bir çoğunluktadır; 137 erkeğe karşın 82 kadın bu kategoriye girmektedir. Grafiğin genel gösterimi, uyku apnesinin kadınlarda daha yaygın olduğunu, ancak diğer kategorilerde ve toplamda uyku bozukluğu yaşamayanların sayısının erkeklerde daha fazla olduğunu göstermektedir.



Şekil 1. Uyku bozukluğu ve cinsiyet arasındaki ilişki

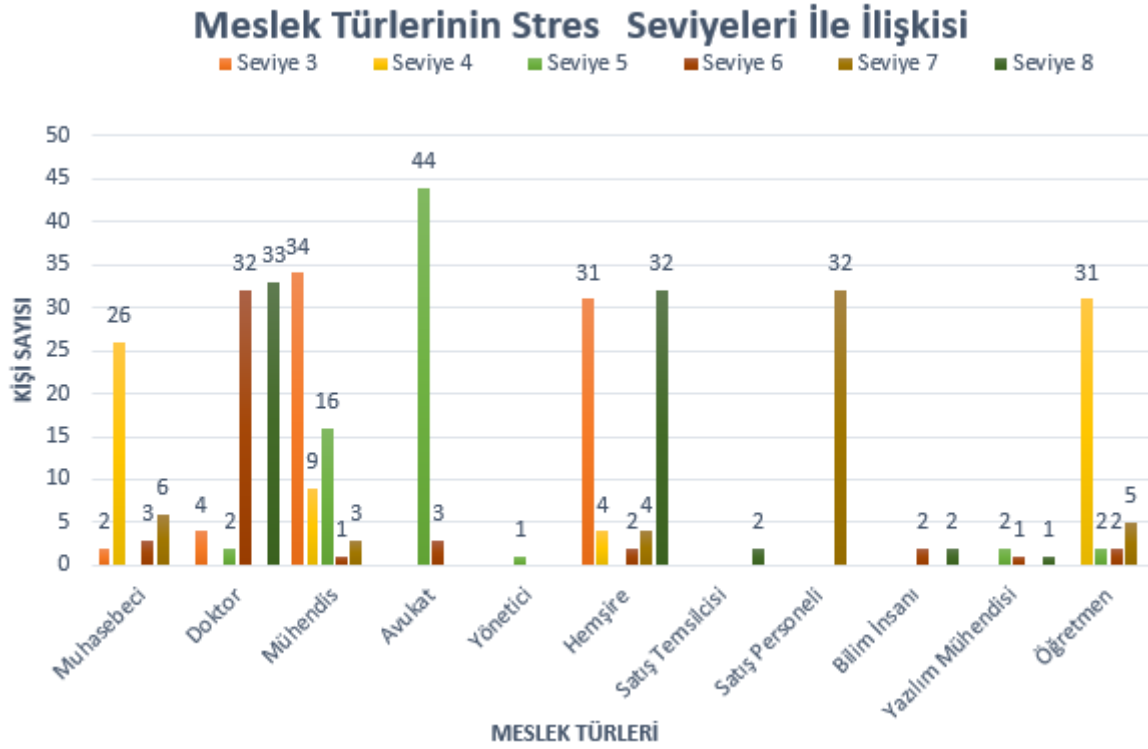
Bununla birlikte Şekil 2’deki sütun grafiğinde, çeşitli meslek gruplarının üç farklı uyku bozukluğu durumuyla olan ilişkisi gösterilmektedir. Kırmızı sütunlar uykusuzluğu, mavi sütunlar uyku apnesini ve sarı sütunlar ise hiçbir uyku bozukluğu belirtisi olmayan kişileri temsil etmektedir. Satış personelinde uykusuzluk en fazla olan meslek grubudur, 29 kişi ile bu durumu yaşayanlar arasında en yüksek sayıya sahiptir. Öğretmenlerde de uykusuzluk yaygındır; bu grupta 27 kişi etkilenmiştir. Uyku apnesi açısından bakıldığında, hemşireler toplamda 61 kişiyle bu uyku bozukluğunu en çok yaşayan meslek grubudur. Diğer meslek gruplarından öğretmen, doktor ve avukatlar da dahil olmak üzere uyku apnesi yaşayan kişiler var, ancak sayıları çok daha düşüktür. Grafiğin sarı sütunları, hiçbir uyku bozukluğu yaşamayan meslek gruplarını temsil etmekte ve doktorlar bu kategoride öne çıkmaktadır. Toplam 64 doktor uyku bozukluğu rapor etmemiştir. Mühendisler de büyük oranda uyku bozukluğu yaşamamakta, 57 kişiyle ikinci en yüksek sayıya sahiptirler. Avukatlar ise 42 kişi ile üçüncü sırada yer almaktadır. Genel olarak, bu grafik, farklı meslek grupları arasında uyku bozukluklarının dağılımının ne şekilde değişkenlik gösterdiğini görsel bir biçimde sergilemektedir. Bu tür veriler, mesleki stres seviyeleri veya çalışma saatleri gibi faktörlerin uyku kalitesi üzerindeki olası etkilerini anlamada yararlıdır.



Şekil 2. Meslek türleri ve uyku hastalığı ilişkisi

Buna ek olarak, satış personeli ve öğretmenler, uykusuzluk yaşayanların en büyük iki grubunu oluşturmakta, bu da bu meslek gruplarının potansiyel olarak yüksek stres düzeylerine veya düzensiz çalışma saatlerine sahip olabileceğini düşündürmektedir. Öte yandan, uyku apnesi özellikle hemşireler arasında yaygın görülmektedir. Bu durum, vardiya çalışmasının sık olduğu, dolayısıyla stresli bir meslek grubunda olmanın uyku düzeni üzerinde olumsuz bir etkisi olabileceğine işaret etmektedir. Bunun yanı sıra, doktorlar ve mühendisler, uyku bozukluğu rapor etmeyen en büyük iki gruptur. Bu, iş saatlerinin düzenli olabileceğini veya bu meslek gruplarının uyku sağlığını koruma konusunda daha fazla kaynağa ve bilince sahip olabileceğini göstermektedir. Dolayısıyla, uyku bozukluklarının prevalansı meslekler arası büyük farklılıklar göstermekte, bu da iş ortamının, iş yükünün ve stresin uyku üzerinde önemli bir etkisi olabileceğini göstermektedir. Uyku sağlığı genel sağlık ve iş performansı için hayati önem taşımaktadır. Uykusuzluk veya uyku apnesi gibi uyku bozukluklarının yüksek prevalansı, iş yerlerinin çalışanların uyku sağlığını desteklemeye yönelik politikalar geliştirmesinin önemini vurgulamaktadır. Bu grafik ayrıca, uyku bozukluklarının daha detaylı analizi için bir başlangıç noktası sağlamaktadır; örneğin, neden bazı meslek gruplarında bu sorunlar daha yaygın görülür ve iş yerinde bu sorunların önlenmesi veya azaltılması için neler yapılabilir gibi sorulara cevap aranabilir. Şekil 3'teki grafik, meslek türlerinin Stress seviyeleri ile ilişkisini göstermektedir. Bu grafik, farklı meslek gruplarının stres seviyelerine göre kişi sayılarını renk kodlu sütunlar halinde göstermektedir. Her renk, belirli bir stres seviyesini temsil ederken, sütunların yüksekliği her stres seviyesindeki kişi sayısını göstermektedir.





**Şekil 3.** Meslek türleri ve stres seviyesi ilişkisi

İlgili grafik incelendiğinde, ilk olarak, muhasebecilerdeki stres dağılımı, 4 stres seviyesinin en yüksek oranda olduğunu gösterirken, daha yüksek stres seviyeleri önemli ölçüde azdır. Bu, muhasebecilerin günlük işlerinde karşılaştığı zorlukların yönetilebilir olduğunu, ancak belirli dönemlerde (örneğin vergi dönemleri gibi) stresin artabileceğini gösterebilir. Doktorlar ve hemşirelerde görülen yüksek stres seviyeleri, sağlık sektörünün yoğun doğası ve bu mesleklerin karşılaştığı yüksek baskıyı yansıtır. Özellikle, 8 stres seviyesindeki yüksek oranlar, acil durumlar, uzun çalışma saatleri, yüksek sorumluluk düzeyleri ve hatta yaşam ve ölüm kararları gibi faktörlerle ilişkili olabilir. Mühendislerde stres seviyesinin daha düşük olduğunu gösteren 3 seviyesindeki yüksek sayılar, bu meslek dalının problem çözme, planlama ve öngörülebilir iş yükleri gibi stresi azaltan faktörleri içerebileceğini düşündürülebilir. Avukatların 5 stres seviyesinde yoğunlaşması, hukuk pratiğinin rekabetçi doğası ve karmaşık davalara hazırlık sürecindeki stresleri yansıtır olabilir. Öğretmenlerin ve satış personelinin yüksek stres seviyelerinde yoğunlaşması, bu mesleklerin genellikle yüksek insan etkileşimi, performans baskısı ve muhtemelen kaynak yetersizliklerinin birleşiminden kaynaklanan stresi göstermektedir. Bu verileri iş stresi teorileri ve modelleriyle ilişkilendirmek mümkündür. Örneğin, Karasek'in İş Talepleri-Kaynakları modeli [18] veya Siegrist'in Ödül Eşitsizliği modeli [19] gibi teorik çerçeveler, işin talepleri ve bireyin bu talepleri karşılamak için sahip olduğu kaynaklar arasındaki dengesizliğin stres yaratma potansiyeline işaret etmektedir [20-23]. Bu tür analizler, iş yerlerinin stresle başa çıkma stratejilerini geliştirmede, örneğin stres azaltıcı programların tasarımında, eğitim ve kaynak tahsisinde faydalı olabilir. Aynı zamanda, iş sağlığı ve güvenliği politikalarının şekillendirilmesinde ve meslek gruplarına yönelik özel destek sistemlerinin oluşturulmasında da kullanılabilir. Elde edilen bu bulgular, uyku bozukluğu prevalansının demografik faktörlerle nasıl ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle, hangi meslek gruplarında uyku bozukluğunun daha yaygın olduğu, stres seviyesi ve uyku kalitesi arasındaki ilişki gibi detaylar burada sunulmuştur. Bu bilgilere ek olarak, bu araştırmada, uyku sağlığı ve yaşam tarzı veri seti üzerinde çeşitli makine öğrenmesi modelleri kullanılarak sınıflandırma analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizin ilk aşamasında, LazyPredict kütüphanesi aracılığıyla LazyClassifier kullanılarak Lojistik Regresyon, KNN (k-Nearest Neighbors), Naive Bayes, Random Forest, Ada-BoostClassifier, DummyClassifier ve SVM (Support Vector Machine) makine öğrenmesi modellerinin

performansları karşılaştırılmış ve en iyi sonucu veren modeller genel doğruluk oranları ile ölçülmüştür. Bu modellere ilişkin sonuçlar, Tablo 3'te gösterilmektedir.

**Tablo 3.** *Lazyclassifier Kullanılarak Gerçekleştirilen Makine Öğrenmesi Modellerine İlişkin Sonuçlar*

Modeller	Genel Doğruluk Oranı (%)
Lojistik Regresyon	0.91
KNN	0.89
Naive Bayes	0.89
Random Forest	0.91
AdaBoostClassifier	0.83
DummyClassifier	0.71
SVM	0.91

Tablo 3'deki sonuçlar incelendiğinde, Çalışmada incelenen makine öğrenmesi modelleri arasında, Lojistik Regresyon, Random Forest ve SVM modelleri %91'lik genel doğruluk oranı ile en iyi performansı sergilemiştir. Bu sonuçlar, bu modellerin uyku bozukluklarının sınıflandırılmasında etkili olduğunu ve veri setindeki örüntüleri başarıyla yakalayabildiğini göstermektedir. KNN ve Naive Bayes modelleri de %89'lik genel doğruluk oranı ile yakın bir performans göstermiştir. Bu, bu iki modelin de uyku bozukluklarının sınıflandırılmasında kullanılabileceğini ancak en iyi modeller kadar olmasa da yüksek bir doğrulukla tahmin yapabildiğini belirtir. AdaBoostClassifier modeli, %83'lük bir doğruluk oranı ile daha düşük bir performans sergilemiştir. Bu sonuç, AdaBoostClassifier'ın veri setindeki örüntüleri diğer modellere kıyasla daha az etkili bir şekilde yakaladığını göstermektedir. DummyClassifier, %71'lik genel doğruluk oranı ile modeller arasında en düşük performansı sergileyen model olmuştur. DummyClassifier genellikle bir karşılaştırma noktası olarak kullanılır ve beklendiği üzere, daha sofistike modellerin performansını aşamamıştır. Daha sonra, makine öğrenmesi algoritmalarının doğruluğunu arttırmak adına, aykırı değerler ele alınmıştır. Aykırı değerlerin ele alınması için, yaş, uyku süresi, fiziksel aktivite seviyesi, stres seviyesi, kalp atış hızı ve günlük adım sayısı gibi sayısal değişkenler için IQR yöntemi kullanılmıştır. Aykırı değerler temizlendikten sonra, kalan veri üzerinde standartlaştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve ilk aşamada en iyi sonucu veren Lojistik Regresyon, KNN, Naive Bayes, Random Forest ve SVM modelleri yeniden eğitilmiştir. Bu modellere ilişkin sınıflandırma sonuçları Tablo 4'te gösterilmektedir.

Aykırı değerlerin temizlenmesi ve veri üzerinde standartlaştırma işlemi gerçekleştirildikten sonra, makine öğrenmesi modellerinin performansında gözle görülür bir iyileşme olduğu gözlemlenmiştir. Aykırı değerlerin temizlenmesi ve verilerin standartlaştırılması, modelin daha doğru tahminler yapmasını sağlamış ve genel doğruluk oranlarında iyileşme sağlamıştır. Tablo 4'te gösterilen sonuçlara göre, Lojistik Regresyon, KNN ve Naive Bayes modellerinin genel doğruluk oranı %93'e yükselmiştir. Buna karşın, Random Forest ve SVM modellerinin performansı da %94'e çıkmıştır. Bu durum, modellerin uyku bozukluklarını sınıflandırmadaki etkinliğinin arttığını göstermektedir. Çapraz doğrulama, modelin sadece eğitim veri seti üzerinde değil, görmediği veriler üzerinde de iyi performans göstermediğini test etmeyi sağlamaktadır.

**Tablo 4.** *Aykırı değerler ele alındıktan sonra makine öğrenmesi modellerinin performansı*

Modeller	Genel Doğruluk Oranı (%)
Lojistik Regresyon	0.93
KNN	0.93
Naive Bayes	0.93
Random Forest	0.94
SVM	0.94

Bu, modelin genelleştirme kabiliyetini anlamak için kritik bir öneme sahiptir. Yani, model yalnızca eğitim verisine özgü özellikleri değil, genel örüntüleri öğrenmiş midir sorusuna yanıt aramaktadır [24]. Çalışmalar, çapraz doğrulamanın, özellikle probleme özgü bilgi eksikliğinin olduğu senaryolarda, sınıflandırma hata oranlarının doğru tahminlerini elde etmek için çok önemli olduğunu göstermiştir. En uygun sınıflandırma yönteminin deneysel olarak seçilmesine olanak tanıyarak tek bir sınıflandırma stratejisinin kullanılmasına kıyasla daha yüksek ortalama performansa yol açmaktadır [25-26]. Ayrıca çapraz doğrulama, eğitim setiyle aynı dağılımdan alınan ve görülmeyen verilere genellenebilen tahminlerin elde edilmesine yardımcı olmaktadır. Bu, modelin performansının eğitim verilerine aşırı uymamasını ve yeni verilere etkili bir şekilde uygulanabilmesini sağlamaktadır [27]. K-kat çapraz doğrulama veya tek başına çapraz doğrulama gibi çapraz doğrulama yönteminin seçiminin sınıflandırma modelinin doğruluğunu etkileyebileceğini unutmamak önemlidir. Çapraz doğrulamanın uygun şekilde uygulanması, önyargılardan kaçınmak ve model değerlendirmesinin geçerliliğini sağlamak için gereklidir [28]. Bu nedenlerle, çapraz doğrulama yöntemi, makine öğrenmesi modellerinin değerlendirilmesinde önemli bir rol oynar ve model seçimi, modelin robustluğu ve genelleştirme kabiliyeti hakkında kritik bilgiler sunmaktadır. Bu çalışmada, Lojistik Regresyon, KNN, Naive Bayes, Random Forest ve SVM modellerinin değerlendirilmesi için çapraz doğrulama yöntemi uygulanmıştır. Çapraz doğrulama için kat sayısı (cv) olarak 13 değeri belirlenmiştir. “cross\_val\_score” fonksiyonunun cv parametresi, veri setinin kaç farklı alt kümeye bölüneceğini ve modelin kaç farklı iterasyonla değerlendirileceğini belirtmektedir. Bu durumda, modeller 13 farklı alt küme kullanılarak değerlendirilmiş ve her bir alt küme için modellerin performansı test edilmiştir. Bu yöntemle, modellerin genel performansına ilişkin daha güvenilir ve genel geçer sonuçlar elde edilmiştir. Bu, çapraz doğrulamanın genellikle modellerin dayanıklılığını ve genelleştirme yeteneğini test etmek için kullanıldığının bir göstergesidir. Modellerin 13 katlı çaprazlama işleminin sonucunda elde edilen karmaşıklık matrisleri Şekil 4’te gösterilmiştir. Ek olarak, sınıflandırma raporları Tablo 5’te gösterilmiştir.

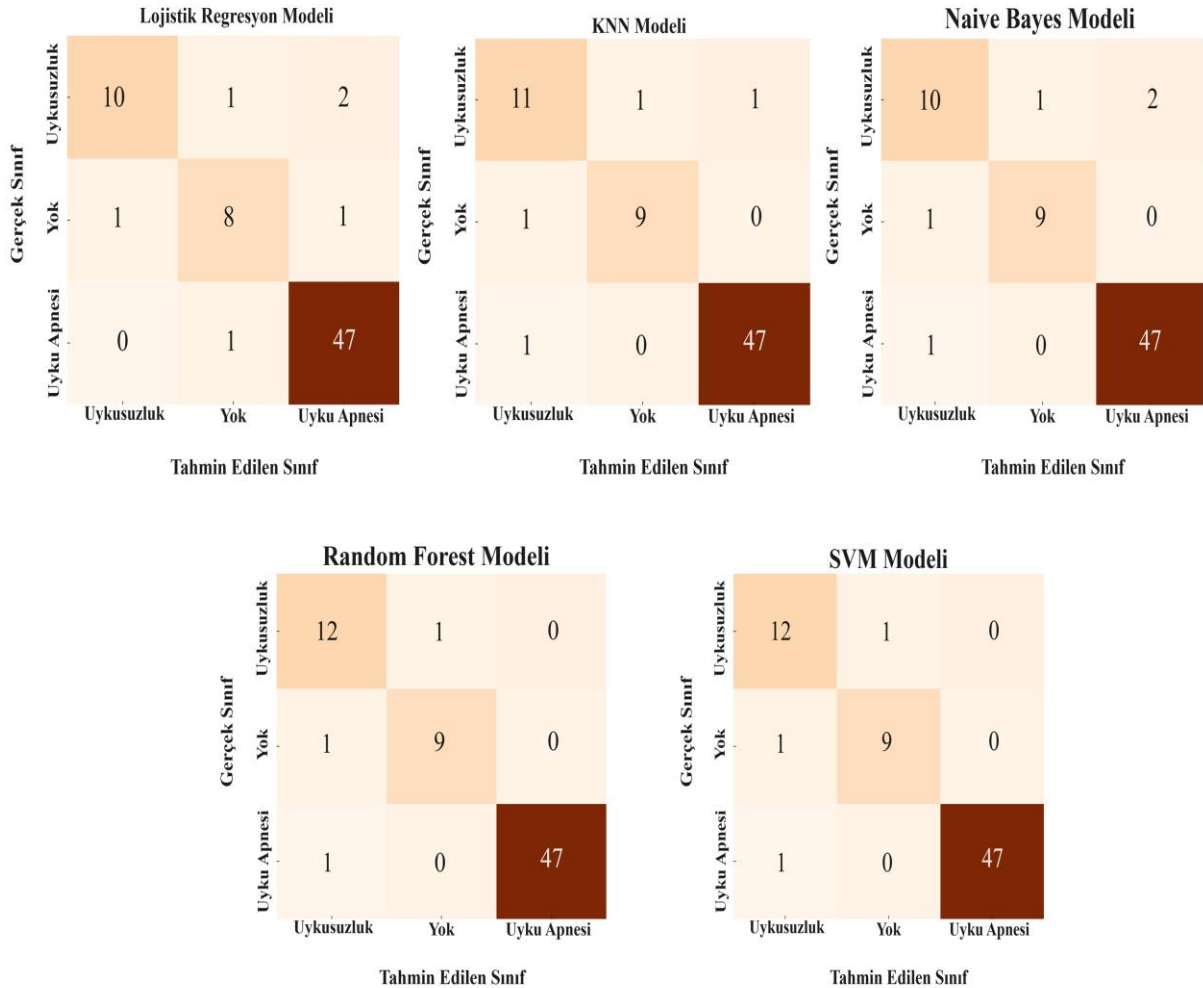
Tablo 5, çapraz doğrulama işlemi sonrasında uygulanan makine öğrenmesi modellerine ilişkin sınıflandırma raporunu göstermektedir. Bu rapor, her modelin uyku bozukluğu türlerine (Uykusuzluk, Uyku Apnesi, Yok) göre kesinlik, geri çağırma ve F-1 skoru gibi performans metriklerini içermektedir. Ayrıca, her modelin genel doğruluk oranı da belirtilmiştir. Bu sonuçlar, modellerin uyku bozukluklarını ne kadar iyi sınıflandırdığını ve her bir uyku bozukluğu türü için modelin performansını göstermektedir. Lojistik regresyon modeli, Uykusuzluk, Uyku Apnesi ve Yok durumları için yüksek kesinlik ve geri çağırma oranları elde etmiş, özellikle Uyku Apnesi durumunda %94 kesinlik ve %98 geri çağırma ile dikkat çekici performans sergilemiştir. Genel doğruluk %92 olup, uyku bozukluklarını sınıflandırmada etkili bir model olduğunu göstermektedir. Makro ve ağırlıklı ortalama değerleri, modelin genel olarak dengeli bir performans sergilediğini belirtir.

**Tablo 5.** *Çapraz doğrulama işleminin sonucunda modellere ilişkin sınıflandırma raporu*

Modeller		Kesinlik	Geri Çağırma	F-1 Skoru	Destek
<b>Lojistik Regresyon</b>	Uykusuzluk	0.91	0.77	0.83	13
	Uyku Apnesi	0.94	0.98	0.96	48
	Yok	0.80	0.80	0.80	10
	Doğruluk			0.92	71
	Makro Ortalama	0.88	0.85	0.86	71
	Ağırlıklı Ortalama	0.91	0.92	0.91	71
<b>KNN</b>	Uykusuzluk	0.85	0.85	0.85	13
	Uyku Apnesi	0.98	0.98	0.98	48
	Yok	0.90	0.90	0.90	10
	Doğruluk			0.94	71
	Makro Ortalama	0.91	0.91	0.91	71
	Ağırlıklı Ortalama	0.94	0.94	0.94	71
<b>Naive Bayes</b>	Uykusuzluk	0.83	0.77	0.80	13
	Uyku Apnesi	0.96	0.98	0.97	48
	Yok	0.90	0.90	0.90	10
	Doğruluk			0.93	71
	Makro Ortalama	0.90	0.88	0.89	71
	Ağırlıklı Ortalama	0.93	0.93	0.93	71
<b>Random Forest</b>	Uykusuzluk	0.91	0.77	0.83	13
	Uyku Apnesi	0.98	1.00	0.99	48
	Yok	0.82	0.90	0.86	10
	Doğruluk			0.94	71
	Makro Ortalama	0.90	0.89	0.89	71
	Ağırlıklı Ortalama	0.94	0.94	0.94	71
<b>SVM</b>	Uykusuzluk	0.91	0.77	0.83	13
	Uyku Apnesi	0.98	1.00	0.99	48
	Yok	0.82	0.90	0.86	10
	Doğruluk			0.94	71
	Makro Ortalama	0.90	0.89	0.89	71
	Ağırlıklı Ortalama	0.94	0.94	0.94	71

KNN modeli, tüm uyku bozukluğu türleri için Lojistik Regresyona kıyasla biraz daha yüksek performans göstermiştir. Özellikle Uyku Apnesi durumu için %98 kesinlik ve %98 geri çağırma

oranıyla mükemmel bir sonuç elde etmiştir. Genel doğruluk %94 ile yüksek değer elde etmiştir. Makro ve ağırlıklı ortalama değerlerinin yüksekliği, modelin tüm sınıflar arasında dengeli ve güçlü bir performans sergilediğini gösterir. Naive Bayes, Uykusuzluk ve Yok durumları için diğer modellere göre biraz daha düşük performans sergilemiş ancak Uyku Apnesi durumunda yüksek bir başarı oranı elde etmiştir. Genel doğruluk %93 ile oldukça yüksektir. Makro ve ağırlıklı ortalama değerleri, modelin genel olarak dengeli bir performans sergilediğini belirtir. Random Forest ve SVM, uyku bozukluklarını sınıflandırmada özellikle Uyku Apnesi durumunda mükemmel performans göstermiştir. Uyku Apnesi durumu için %98 kesinlik ve %100 geri çağırma oranıyla dikkat çekicidir. Her iki modelin de genel doğruluk oranı %94'tür, bu da onları bu veri seti için en etkili modellerden biri yapmaktadır. Makro ve ağırlıklı ortalama değerleri, modellerin genel olarak yüksek ve dengeli performans sergilediğini göstermektedir. Sonuç olarak, çapraz doğrulama sonuçları, incelenen makine öğrenmesi modellerinin uyku bozukluklarını sınıflandırmada yüksek ve dengeli bir performans sergilediğini göstermektedir. Bu bulgular, model seçimi ve uyku bozukluklarının tanı ve tedavisindeki potansiyel uygulamalar açısından önemli bilgiler sağlamaktadır. Modellerin yüksek genel doğruluk oranları ve dengeli performans metrikleri, uyku bozukluklarının etkili bir şekilde sınıflandırılmasında makine öğrenmesi yaklaşımlarının önemini vurgulamaktadır.



Şekil 4. Modellerin 13 katlı çaprazlama işleminin sonucunda elde edilen karmaşıklık matrisleri

Çapraz doğrulama sonuçlarına dayanarak, Lojistik Regresyon, KNN, Naive Bayes, Random Forest ve SVM modellerinin performansları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Lojistik Regresyon modeli, uyku apnesi sınıfını oldukça yüksek doğrulukla tahmin ederken, uykusuzluk ve "yok" sınıflarında bazı karışıklıklar yaşamıştır; uykusuzluk sınıfında 10 doğru tahmin yaparken 1 kişiyi uyku apnesi ve 2 kişiyi

"yok" olarak yanlış sınıflandırmıştır. KNN modeli, uyku apnesi sınıfında benzer şekilde yüksek doğruluk sağlamış, uykusuzluk ve "yok" sınıflarında ise daha az hata yapmıştır. Naive Bayes modeli, uyku apnesi sınıfında benzer performans sergilemiş ancak uykusuzluk sınıfında diğer modellere göre daha fazla hata yapmıştır; 10 doğru tahmine karşılık 2 kişiyi uyku apnesi olarak yanlış sınıflandırmıştır. Random Forest modeli ise tüm sınıflarda yüksek doğruluk sağlamış ve özellikle "uykusuzluk" sınıfında en az hatayı yapmıştır; 12 doğru tahmin yaparken sadece 1 kişiyi uyku apnesi olarak yanlış sınıflandırmıştır. Benzer şekilde, SVM modeli de "uyku apnesi" ve "yok" sınıflarında başarılı olup, uykusuzluk sınıfında yüksek doğruluk göstermiştir.

Bu analizler, uyku apnesi sınıfının tüm modeller tarafından yüksek doğrulukla tahmin edildiğini, ancak "uykusuzluk" ve "yok" sınıflarında performans farklılıklarının bulunduğunu ortaya koymaktadır. Uykusuzluk sınıfında en başarılı modeller Random Forest ve SVM olup, her iki model de en az hatayı yapmıştır. Naive Bayes modeli ise uykusuzluk sınıfında diğer modellere kıyasla daha fazla hata yapmıştır. Genel performans açısından, Random Forest ve SVM modelleri tüm sınıflarda en yüksek doğruluğu sağlamış ve uyku hastalıklarının sınıflandırılmasında üstünlük göstermiştir. Bu sonuçlar, uyku hastalıklarının sınıflandırılmasında özellikle Random Forest ve SVM modellerinin etkinliğini vurgulamakta ve bu modellerin klinik uygulamalarda kullanılabilirliğini desteklemektedir.

#### 4. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışma, uyku sağlığı ve yaşam tarzı arasındaki ilişkileri analiz ederek, uyku bozukluğu sınıflandırmasında makine öğrenmesi yöntemlerinin etkinliğini kanıtlamaktadır. Araştırma sonuçları, cinsiyet, yaş ve meslek gibi demografik faktörlerin uyku bozuklukları üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, makine öğrenmesi algoritmalarının, özellikle Random Forest ve Support Vector Machine (SVM) modellerinin, yüksek doğruluk oranları ve dengeli sınıflandırma performansları ile bu bozuklukların tanımlanmasında güçlü araçlar olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada, uyku bozukluklarının prevalansının cinsiyet, yaş ve meslek gibi faktörlerle anlamlı bir ilişkisi bulunmuştur. Uykusuzluk durumunun, belirli meslek gruplarında daha sık rastlanan bir sorun olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, model performansı açısından, aykırı değerlerin temizlenmesi ve standartlaştırma işlemlerinin ardından makine öğrenmesi modellerinin doğruluğu önemli ölçüde artmıştır. Bu, uyku bozukluğu sınıflandırmasında modellerin genelleştirme kabiliyetinin ve robustluğunun, uygun veri ön işleme teknikleri ile nasıl iyileştirilebileceğini göstermektedir. Ardından, çapraz doğrulama, modellerin eğitim verilerine aşırı uyum göstermeyerek, yeni ve görülmemiş verilere genelleme yapabilme yeteneğini başarıyla test etmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına dayanarak şu öneriler verilmektedir. Çalışmanın ortaya koyduğu bulguların eğitim alanına entegrasyonu önem arz etmektedir. Araştırmanın gösterdiği üzere, uyku bozukluğunun meslek grupları üzerindeki etkisi dikkate alındığında, işyerlerinde uyku sağlığının önemi konusunda bilinçlendirme ve eğitim programlarının geliştirilmesi kritik öneme sahiptir. Bu bağlamda, işyerlerine yönelik uygulanacak eğitim seminerleri, uyku hijyeninin önemini vurgulayarak çalışanların uyku kalitelerini artırmak için pratik adımlar atabilecekleri stratejiler sunulmalıdır. Ayrıca, uyku düzeni ve kalitesini etkileyen faktörler hakkında farkındalığı artırmak ve bu faktörleri yönetme becerilerini geliştirmek için kurumsal düzeyde eğitimler düzenlenmelidir. Eğitim kurumları, özellikle sağlık ve eğitim gibi yoğun stres altında çalışan meslek grupları için, uyku bozuklukları ve bunların iş performansı üzerindeki etkileri hakkında özel dersler veya atölye çalışmaları planlanmalıdır. Bu programlar, uyku düzenini iyileştirme yöntemleri, stres yönetimi teknikleri ve zaman yönetimi gibi konuları kapsayabilir. Eğitim müfredatına, özellikle tıp ve sağlık bilimleri öğrencileri için uyku tıbbı ve uyku bozuklukları konusunda derinlemesine dersler eklenmesi, geleceğin sağlık profesyonellerinin bu önemli sağlık sorununa karşı daha donanımlı olmalarını sağlayacaktır. Bunun yanı sıra, uyku bozukluklarının tanı ve tedavisinde çalışacak sağlık profesyonellerine yönelik sürekli profesyonel gelişim programları, makine öğrenimi ve yapay zekâ gibi yeni teknolojik araçların kullanımını içerecek şekilde güncellenmelidir. Bu tür eğitimler, sağlık hizmetlerinin verimliliğini artıracak ve hastalara sunulan bakım kalitesini yükseltecek potansiyel uygulamalara işaret etmektedir. Özellikle eğitim sektöründe, öğretmenlerin ve öğrencilerin sağlıklı uyku alışkanlıkları geliştirmelerine yardımcı olacak okul bazlı müdahalelerin tasarlanması gerekmektedir. Okullar, uyku eğitimi program-

larını sağlık ve refah müfredatlarının bir parçası haline getirerek, genç bireylerin erken yaşlarda sağlıklı uyku düzeni konusunda bilinçlenmelerini sağlamalıdır.

Çalışmadan elde edilen bulgular, literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılarak değerlendirildiğinde, öncelikle, Random Forest ve SVM modellerinin yüksek doğruluk oranları, uyku bozukluklarının sınıflandırılmasında etkili araçlar olduklarını göstermektedir. Bu sonuçlar, Sundararajan vd. [9] tarafından bileğe takılan ivmeölçer verileri kullanılarak yapılan çalışmada rastgele ormanların uyku sınıflandırmasında etkili olduğunu göstermesiyle uyumludur. Benzer şekilde, Kwon vd. [6] tarafından yapılan çalışmada evrişimli derin sinir ağlarının yüksek sınıflandırma doğruluğu sağladığı belirtilmiştir, bu da çalışmamızda kullanılan modellerin başarısını desteklemektedir. Meslek türleri ve stres seviyelerinin uyku bozuklukları üzerindeki etkisi, literatürde geniş bir şekilde ele alınmıştır. Örneğin, Karasek'in İş Talepleri-Kaynakları modeli, işin talepleri ve bireyin bu talepleri karşılamak için sahip olduğu kaynaklar arasındaki dengesizliğin stres yaratma potansiyeline işaret etmektedir. Çalışmamızda, yüksek stres seviyelerine sahip meslek gruplarının uyku bozuklukları yaşama olasılığının daha yüksek olduğunu bulduk. Bu bulgular, Yperen [20] ve Pelfrene vd. [21] tarafından yapılan çalışmalarda belirtilen iş stresi teorileriyle uyumludur. Ayrıca, çalışmamızda kullanılan makine öğrenimi modellerinin performansları, Rakhonde vd. [7] tarafından yapılan uyku evresi sınıflandırma çalışmasında Stokastik Gradyan İnişi (SGD) kullanılarak elde edilen sonuçlarla da karşılaştırılabilir. Çalışmamızda Naive Bayes modeli uyku apnesi durumunda yüksek doğruluk oranı sağlarken, Rakhonde vd. [7] çalışmasında SGD'nin benzer bir başarı elde ettiği görülmüştür. Bu çalışmanın literatüre katkısı, uyku bozukluklarının sınıflandırılmasında makine öğrenimi algoritmalarının etkinliğini gösterirken, aynı zamanda meslek türleri ve stres seviyelerinin bu bozukluklar üzerindeki etkilerini de vurgulamaktadır. Literatürde, uyku bozukluklarının belirli meslek grupları arasında farklılık gösterdiği ve stresin uyku kalitesi üzerindeki etkisi konusunda çeşitli görüşler mevcuttur. Çalışmamız bu konuda yeni veriler sunarak, özellikle uyku sağlığının iyileştirilmesine yönelik stratejilerin geliştirilmesinde önemli bir kaynak olabilir. Kullanılan yöntemlerin literatürdeki yeri ve önceki çalışmalardan nasıl farklılaştığı da detaylandırılmalıdır. Çalışmamızda, Random Forest ve SVM modellerinin yanı sıra Naive Bayes, KNN ve Lojistik Regresyon gibi çeşitli makine öğrenimi modelleri kullanılmıştır. Bu modellerin seçimi, literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen başarılar ve doğruluk oranları göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Örneğin, Cho vd. [12] tarafından yapılan çalışmada rastgele orman ve torbalama yöntemlerinin uyku aşamalarını ayırt etmede etkili olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak, bu çalışmanın bulguları, literatürdeki mevcut bilgilerle karşılaştırıldığında uyku bozukluklarının sınıflandırılmasında makine öğrenimi algoritmalarının etkinliğini ve çeşitli meslek gruplarının uyku kalitesi üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır.

Bu çalışmanın potansiyel kısıtlılıkları, araştırma tasarımının ve uygulamanın birtakım sınırlamaları etrafında şekillenmektedir. İlk olarak, veri setinin nispeten sınırlı boyutu, elde edilen bulguların genişletilebilirliği üzerinde doğal sınırlar oluşturmakta ve bu bulguların farklı popülasyonlara veya çeşitli demografik yapıya sahip topluluklara uygulanabilirliğini sınırlamaktadır. Çalışmada kullanılan veri seti, yalnızca 374 katılımcıyı içermektedir. Bu, makine öğrenmesi modellerinin genelleştirme yeteneğini sınırlayabilir ve sonuçların geniş popülasyonlara uygulanabilirliğini azaltabilir. İkinci olarak, uyku bozukluğunun ölçümünde kullanılan yöntemlerin öznel niteliği, ölçüm hatalarına ve yanlılıklara yol açabilecek faktörler arasında yer almaktadır. Ayrıca, veri setinin içerdiği değişkenlerin ve bu değişkenlerin ölçümlerinin tüm potansiyel etkileyici faktörleri kapsamaması veya yeterli derinliğe ulaşmaması, analizin kapsamını ve yorumlanabilirliğini sınırlayabilir. Seçilen makine öğrenimi modellerinin ve bunların hiperparametre ayarlarının sonuçlar üzerinde önemli bir etkisi bulunmakta olup, farklı modelleme tekniklerinin veya parametre ayarlarının farklı sonuçlar üretebileceğinin bilinciyle yaklaşılmalıdır. Ayrıca, kullanılan modellerin "kara kutu" doğası, modellerin karar verme süreçlerinin anlaşılmasını güçleştirmekte ve modellerin uygulanabilirliğine ilişkin soru işaretleri doğurabilmektedir. Model validasyonu için tercih edilen çapraz doğrulama yöntemi, modelin genelleştirme kabiliyetine dair sağladığı içgörüler bakımından eleştirel olsa da, seçilen kat sayısının ve rastgeleliğin sonuçlara etkisi göz ardı edilemez. Son olarak, bu çalışmanın gözlemsel bir araştırma olması, nedensel ilişkilerin tespiti açısından deneysel çalışmalara kıyasla sınırlı kalmasına neden olur. Elde edilen ilişkilerin yalnızca korelatif olduğu ve nedensel olarak yorumlanmaması gerektiği unutulmamalıdır. Bu kısıtlılıklar, bulguların daha geniş bağlamlarda değerlendirilmesi ve gelecek araştırmalarda metodolojik iyileştirmeler

yapılması gerektiğinin altını çizmektedir. Bu nedenle, araştırmanın sonuçlarının ışığında gelecekteki çalışmalarda bu kısıtlamaların üstesinden gelecek yolların araştırılması önerilmektedir. Gelecek çalışmalarda, mevcut araştırmanın sonuçlarını daha geniş bir perspektiften ele almak ve bulguların kapsamını genişletmek amaçlamalıdır. Bu bağlamda, veri setinin boyutu ve çeşitliliği önemli bir başlangıç noktasıdır. Daha geniş ve demografik açıdan çeşitli bir katılımcı havuzu kullanarak, elde edilen modellerin genel nüfus üzerindeki uygulanabilirliğinin ve güvenilirliğinin artırılması hedeflenmelidir. Bu, farklı etnik kökenlerden, yaş gruplarından ve sosyoekonomik statülerden bireylerin dahil edilmesini gerektirir. Özgül olarak, uyku bozukluğu araştırmaları, biyolojik göstergeler gibi objektif uyku kalitesi ölçümlerini de içermelidir. Bu sayede, modelin öznel raporlama yanlılıklarından etkilenmeden, uyku bozukluklarını daha doğru bir şekilde sınıflandırması sağlanabilir. Ayrıca, uzunlamasına çalışmalar, uyku bozukluğunun ilerleyişini ve tedaviye yanıtını izleme fırsatı sunarak, zaman içindeki değişiklikleri ve tedavi sonuçlarını değerlendirme imkânı verebilir. Bunun yanı sıra, makine öğrenimi modellerinin geliştirilmesi ve doğrulanması da, farklı algoritmaların ve hiperparametre ayarlarının sistematik bir şekilde test edilmesini gerektirir. Model karar süreçlerinin açıklanabilirliğini artırmak için, modelin nasıl karar verdiğini ve hangi özelliklerin önemli olduğunu açıklayan teknikler geliştirilmeli ve uygulanmalıdır. Ayrıca, bulguların klinik uygulamaya dönüşümünü kolaylaştırmak için, gerçek dünya verileri kullanılarak modellerin uygulanabilirliği ve etkililiği değerlendirilmelidir. Klinik ortamlarda gerçekleştirilecek pilot çalışmalar, modellerin uyku bozukluklarının tanı ve tedavi süreçlerine entegrasyonunu test edebilir. Bu tür çalışmalar, makine öğrenimi tabanlı araçların klinik karar verme süreçlerine entegre edilmesi ve hasta bakımının iyileştirilmesi yönündeki pratik adımları belirleyebilir.

### **Çıkar Çatışması**

Yazar(lar) bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

### **Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı**

Yazar(lar) bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

### **Kaynakça**

- [1] St-Onge, M., Grandner, M. A., Brown, D. L., Conroy, M. B., Jean-Louis, G., Coons, M. J., ... & Bhatt, D. L. (2016). Sleep duration and quality: impact on lifestyle behaviors and cardiometabolic health: a scientific statement from the american heart association. *Circulation*, 134(18), 367-386.
- [2] Bruce, E., Lunt, L., & McDonagh, J. E. (2017). Sleep in adolescents and young adults. *Clinical Medicine*, 17(5), 424-428.
- [3] Chattu, V. K., Manzar, M. D., Kumary, S., Burman, D., Spence, D. W., & Pandi-Perumal, S. R. (2018). The global problem of insufficient sleep and its serious public health implications. *Healthcare*, 7(1), 1-16.
- [4] Allen, S., Akram, U., & Ellis, J. (2020). Examination of sleep health dimensions and their associations with perceived stress and health in a uk sample. *Journal of Public Health*. 28, 42(1), 34-41.
- [5] Urtnasan, E., Joo, E. Y., & Lee, K. (2021). Ai-enabled algorithm for automatic classification of sleep disorders based on single-lead electrocardiogram. *Diagnostics*, 11(11), 2054.
- [6] Kwon, K., Kwon, S., & Yeo, W. (2022). Automatic and accurate sleep stage classification via a convolutional deep neural network and nanomembrane electrodes. *Biosensors*, 12(3), 155.



- [7] Rakhonde, M. A., Wagh, K., & Mante, R. V. (2020). Sleep stage classification for prediction of human sleep disorders by using machine learning approach. *International Journal of Innovative Science and Research Technology*, 5(7), 1268-1272.
- [8] Pradeepkumar, J., Anandakumar, M., Vinith, K., Suntharalingham, D., Kappel, S. L., Silva, A. C. D., ... & Edussooriya, C. U. S. (2022). Towards interpretable sleep stage classification using cross-modal transformers.
- [9] Sundararajan, K., Georgievska, S., Lindert, B. H. W. T., Gehrman, P., Ramautar, J., Mazzotti, D. R., ... & Hees, V. T. v. (2021). Sleep classification from wrist-worn accelerometer data using random forests. *Scientific Reports*, 11(1), 24.
- [10] Delimayanti, M. K., Purnama, B., Nguyen, N. M., Faisal, M. R., Mahmudah, K. R., Indriani, F., ... & Satou, K. (2020). Classification of brainwaves for sleep stages by high-dimensional fft features from eeg signals. *Applied Sciences*, 10(5), 1797.
- [11] Yulita, I. N., Fanany, M. I., & Arymurthy, A. M. (2018). Fast convolutional method for automatic sleep stage classification. *Healthcare Informatics Research*, 24(3), 170.
- [12] Cho, T., Sunarya, U., Yeo, M. S., Hwang, B. K., Koo, Y. S., & Park, C. (2019). Deep-actinet: end-to-end deep learning architecture for automatic sleep-wake detection using wrist actigraphy. *Electronics*, 8(12), 1461.
- [13] KaggleVeriseti, <https://www.kaggle.com/datasets/uom190346a/sleep-health-and-lifestyle-dataset>
- [14] Saxena, R., Sharma, S. K., Gupta, M., & Sampada, G. C. (2022). A novel approach for feature selection and classification of diabetes mellitus: machine learning methods. *Computational Intelligence and Neuroscience*, 2022, 1-11.
- [15] Battineni, G., Chintalapudi, N., Amenta, F., & Traini, E. (2020). A comprehensive machine-learning model applied to magnetic resonance imaging (mri) to predict alzheimer's disease (ad) in older subjects. *Journal of Clinical Medicine*, 9(7), 2146.
- [16] Yang, Z., Chen, C., Li, H., Yao, L., & Zhao, X. (2020). Unsupervised classifications of depression levels based on machine learning algorithms perform well as compared to traditional norm-based classifications. *Frontiers in Psychiatry*, 11.
- [17] Sharma, A. (2021). Guided parallelized stochastic gradient descent for delay compensation. *Applied Soft Computing*, 102, 107084.
- [18] Karasek, R. (1979). Job demands, job decision latitude and mental strain: Implications for job redesign. *Administrative Science Quarterly*, 24, 285-306.
- [19] Siegrist, J. (1996). Adverse health effects of high-effort/low-reward conditions. *Journal of Occupational Health Psychology*, 1, 27-41.
- [20] Yperen, N. W. V. (2000). A multilevel analysis of the demands-control model: is stress at work determined by factors at the group level or the individual level?. *Journal of Occupational Health Psychology*, 5(1), 182-190.
- [21] Pelfrene, E., Vlerick, P., Kittel, F., Mak, R., Kornitzer, M., & Backer, G. D. (2002). Psychosocial work environment and psychological well-being: assessment of the buffering effects in the job demand-control (-support) model in belstress. *Stress and Health*, 18(1), 43-56.

- [22] Rubino, C., Perry, S. J., Milam, A., Spitzmüller, C., & Zapf, D. (2012). Demand–control–person: integrating the demand–control and conservation of resources models to test an expanded stressor–strain model. *Journal of Occupational Health Psychology*, 17(4), 456-472.
- [23] Spiegelaere, S. D., Ramioul, M., & Gyes, G. V. (2017). Good employees through good jobs. *Employee Relations*, 39(4), 503-522.
- [24] Gemert, J. C. v., Snoek, C. G. M., Veenman, C. J., & Smeulders, A. (2006). The influence of cross-validation on video classification performance. *Proceedings of the 14th ACM International Conference on Multimedia*.
- [25] Schaffer, C. (1993). Selecting a classification method by cross-validation. *Machine Learning*, 13(1), 135-143.
- [26] Wichard, J., Cammann, H., Stephan, C., & Tolxdorff, T. (2008). Classification models for early detection of prostate cancer. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2008, 1-7.
- [27] LeDell, E., Petersen, M., & Laan, M. J. v. d. (2015). Computationally efficient confidence intervals for cross-validated area under the roc curve estimates. *Electronic Journal of Statistics*, 9(1).
- [28] Westerhuis, J. A., Hoefsloot, H. C. J., Smit, S., Vis, D. J., Smilde, A. K., Velzen, E. J. J. v., & Dorsten, F. A. v. (2008). Assessment of plsda cross validation. *Metabolomics*, 4(1), 81-89.

Araştırma Makalesi

## Tarhana Hamurundan Farklı Formülasyonlarda Hazırlanan Ekmeklerin Duyusal Analizi ve Satın Alma Niyetinin Belirlenmesi

Aleyna GÜN<sup>1</sup>  Tolga AKCAN<sup>2,\*</sup> 

Gönderim: 30.04.2024  
Kabul: 06.06.2024

<sup>1</sup> Gümüşhane Üniversitesi, Gastronomi ve Mutfak Sanatları Bölümü, Gümüşhane, Türkiye; aleyna.gun@gumushane.edu.tr

<sup>2</sup> Dokuz Eylül Üniversitesi, Gıda İşleme Bölümü ve Gıda Teknolojileri Programı, İzmir, Türkiye; tolga.akcan@deu.edu.tr

\*Sorumlu yazar

**Özet:** Bu çalışmada, standart ekmek reçetesine uygun olarak hazırlanan bir adet kontrol grubu ekmek (KGE) ile fermente edilmiş yaş tarhana hamurundan üç farklı ekmek üretimi gerçekleştirildi. Ekmeklerin reçeteleri, tarhana yapımı sırasında kullanılan un miktarı ve türünde değişiklik yapılarak hazırlandı. Tarhana ekmeklerinden ikisi farklı miktarlarda buğday unu kullanılarak hazırlanırken diğer örnek glutensiz un kullanılarak hazırlandı (TE1: 350 g buğday unu, TE2: 500 g buğday unu, TE3: 350 g glutensiz un). Ekmeklerin duyusal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla 71 katılımcı tarafından duyusal analiz testi yapıldı ve ardından katılımcılardan satın alma niyetini belirleme formunun doldurulması istendi. Elde edilen veriler istatistiki açıdan değerlendirildi.

Ekmeklerin duyusal analiz sonuçlarına göre; KGE en yüksek duyusal özelliklere sahip ekmek olurken en düşük duyusal değerleri TE3 örneği gösterdi. Tarhana ekmekleri arasında en yüksek duyusal özelliği TE1 örneği gösterirken onu sırasıyla TE2 ve TE3 örneği izledi. Genel kabul edilebilirlik değerlerinde TE3 örneğinin ortalamasının altında puan alması duyusal özelliklerinin geliştirilmesi gerektiği sonucunu ortaya koydu. Tüketici satın alma niyeti formunun sonuçların da ise; KGE ve TE1 örneklerini satın alma niyeti yüksek bulunurken TE2 ve TE3 örnekleri ortalamasının altında sonuçlar vererek satın alma niyeti düşük bulundu. Tüm sonuçlar ışığında TE2 ve TE3 ekmeğinin bazı duyusal özelliklerinde iyileştirmeler yapılması gerektiğine karar verildi.

**Anahtar Kelimeler:** Tarhana; ekmek; fonksiyonel gıda; ürün geliştirme

## Sensory Analysis of Breads Prepared from Tarhana Dough in Different Formulations and Determination of Purchasing Intention

**Abstract:** In this study, one control group bread (CGE) prepared according to a standard bread recipe and three different breads were produced from fermented fresh tarhana dough. The recipes of the breads were prepared by changing the amount and type of flour used during tarhana making. Two of the tarhana breads were prepared using different amounts of wheat flour, while the other sample was prepared using gluten-free flour (TE1: 350 g wheat flour, TE2: 500 g wheat flour, TE3: 350 g gluten-free flour). A sensory analysis test was performed by 71 par-

ticipants to determine the sensory properties of the breads and then the participants were asked to fill in the purchase intention form. The data obtained were evaluated statistically.

According to the results of the sensory analysis of the breads; while KGE had the highest sensory properties, TE3 sample showed the lowest sensory values. Among the tarhana breads, TE1 sample showed the highest sensory characteristics, followed by TE2 and TE3 samples, respectively. The fact that TE3 sample scored below average in general acceptability values revealed that its sensory properties should be improved. In the results of the consumer purchase intention form; while the intention to purchase the CGE and TE1 samples was found to be high, the intention to purchase the TE2 and TE3 samples was found to be low with below average results. In the light of all the results, it was decided that some improvements should be made in some sensory properties of TE2 and TE3 bread.

**Keywords:** Tarhana; bread; functional food; product development

---

## 1. GİRİŞ

Gıdalar, insanların yaşamsal faaliyetlerini sürdürmelerine olanak tanıyan önemli kaynaklardan biridir. Bu kaynak, yaşamın devamlılığını sağlamanın yanı sıra kaliteli ve sağlıklı bir ömür sürdürülmesinde de etkilidir. Dolayısıyla tüketime uygun gıdaların özellikleri, insan hayatının seyrini belirleyebilecek derecede önem arz etmektedir [1]. Küresel ısınma ile birlikte dünya genelinde yaşanan iklimsel değişiklikler, toprak, su ve hava kirliliği, çevresel bozulmalar, kaynakların yanlış ve ölçüsüzce kullanılması gibi birçok sebep insan sağlığını tehdit edici etkilere yol açmaktadır. Bu durumlar aynı zamanda tarım faaliyetlerini de etkilemekte dolayısıyla gıda güvenliği konusunda birtakım sıkıntıların yaşanmasına sebep olmaktadır [1-3]. 21. yy.da gelen son noktada küresel çaplı bozulmalara karşı hem ulusal hem de uluslararası sürdürülebilir önlemler geliştirilmekte ve insan sağlığını koruma üzerine çalışmalar yürütülmektedir. Böylece gerçekleşmesi ön görülen kötü senaryolara karşı tedbirler alınmaktadır. Yapılan çalışmalar arasında; insan sağlığını ön planda tutan fonksiyonel gıda pazarının kurulması ve sürdürülebilir tarım ve gıda uygulamaları için yerel gıda hareketi ile yavaş gıda hareketinin oluşturulması atılan önemli adımlar arasında yer almaktadır [4-6].

İnsanlar, küresel boyutlu bozulmalardan dolayı yaşamlarında fark ettikleri olumsuz değişimlerden etkilenmemek adına hayat standartlarını arttırmaya ve daha kaliteli bir yaşam biçimini tercih etmeye yönelmişlerdir. Bu noktada artan ve yayılan hastalıklardan korunmak ve yakalanma riskini en aza indirebilmek adına sağlıklı gıda arayışı içine girerek fonksiyonel gıdaya olan talebi artırmışlardır [5].

Fonksiyonel gıdalar, Japonya hükümetinin sağlık politikalarındaki maliyet düzenleme çalışmaları sırasında ortaya çıkmıştır. 1980 ile 1990 yılları arasında üzerinde yoğun çalışmalar gerçekleştirilerek kanunen “Özel Sağlık Kullanımı Amaçlı Gıdalar (Food for Specified Health Use-FOSHU)” olarak adlandırılmış ve diğer gıdalar ile gıda takviyesi ürünlerinden keskin bir biçimde ayrıştırılmıştır [7, 8]. Fonksiyonel gıda alanındaki çalışmaların dünya geneline yayılmasıyla birlikte; Avrupa’da 1995 yılında Avrupa’da Fonksiyonel Gıda Bilimi (Functional Food Science in Europe-FUFOSE) ve Amerika’da 1998 yılında Fonksiyonel Gıda Merkezi (Functional Food Center-FFC) kurularak hem bilimsel hem de ticari boyutlu faaliyetler hız kazanmıştır [9-10]. Türkiye’nin fonksiyonel gıda üzerine çalışmalar yürütmesi ve küresel pazara dahil olma süreci ise 2000 yılından sonra başlamıştır [11]. Fonksiyonel gıda kavramının tanımlanması birçok kurum ve kişi tarafından farklı şekillerde izah edilmiştir. Bu doğrultuda; Japonya fonksiyonel gıdayı: “Sağlıklı yaşam için besinler” olarak tanımlarken Avrupa Birliği: “Beslenme amaçlı gıdalar veya diyet gıdaları” olarak kısaca tanımlamışlardır [11, 12]. Günümüzde hâlâ fonksiyonel gıda tanımı hakkında tartışmalar devam etmekte olup yeni tanım önerileri arasında: “Fonksiyonel gıdalar, olası sağlık artırıcı veya hastalık önleyici değere sahip maddeleri veya canlı mikroorganizmaları içerecek şekilde ve amaçlanan faydayı elde etmek için hem güvenli hem de yeterince yüksek bir konsantrasyonda formüle edilmiş yeni gıdalardır. Eklenen bileşenler arasında besin maddelerini, diyet lifini, fitokimyasalları, diğer maddeleri veya probiyotikleri içerebilir.” şeklinde

geniş bir tanımı yapılmıştır [13]. Yapılan tanımlamalardan yola çıkarak kısaca fonksiyonel gıdalar için; vücuttaki sistemlerin işleyişine yardımcı olup hastalık riskini azaltan ve sağlık üzerinde kanıtlanmış etkileri bulunan bileşenlere sahip gıdalar, şeklinde bir açıklama yapılabilir.

Güvenilir ve sürdürülebilir gıda talebi doğrultusunda insanların yöneldikleri bir diğer alan ise yerel gıdalardır. Kırsal bölgelerde yetişen mahsullerden üretilen ve doğal, organik, sağlıklı gibi ifadelerle özdeşleştirilen bu gıdalar aynı zamanda çevresel, sürdürülebilir, ekonomik ve sosyo-kültürel etkileriyle ön plana çıkmaktadır. Ait olduğu kültürün izlerini taşıması, doğaya uygun üretimin gerçekleştirilmesi, kırsal kesimdeki üreticilere ekonomik refah sağlaması ve tüketici için sağlıklı ve sürdürülebilir gıdaya erişim imkânı sunması gibi birçok sebeple [14, 15] yavaş gıda hareketine olan ilgi ve yerel gıda pazarına olan talep artarak devam etmektedir.

Tarhana, en eski geleneksel Türk mutfak lezzetlerinden biri olarak bilinmektedir. Tarihsel süreç içerisinde bölgelere göre çeşitlilik göstermesi ve yapıldığı yöredeki farklı ürünlerle zenginleştirilmesi ürünü yöresel bir gıda haline de getirmiştir [16-18]. Tarhananın önemli gıdalardan biri olmasının sebepleri arasında kültürel bağlamda köklü bir geçmişinin olmasının yanı sıra fermente bir ürün olması ve içerdiği besinlerin sahip olduğu bileşenler sayesinde fonksiyonel özellikler taşıyor olması da bulunmaktadır. Temeli buğday ve yoğurdun belirli oranlarda karıştırılıp fermente edilmesine dayanan tarhanaya zaman içerisinde domates, biber, soğan ve çeşitli yeşilliklerin dahil edilmesiyle besin içeriği yönünden zengin bir gıda olması sağlanmıştır [16-18]. Yoğurttaki bulunan probiyotikler, domatesteki; likopen, tokoferol ve flavonoidler, kırmızı biberdeki karotenoidler, soğandaki kuarsetin gibi bileşenler ile çeşitli vitamin (özellikle A vitamini ve B grubu vitaminleri) ve mineraller (kalsiyum, demir, sodyum, potasyum, magnezyum, çinko, bakır) sayesinde tarhana sağlık üzerinde işlevsel etkileri bulunan bir gıda olarak bilinmektedir [19-22].

Bu çalışmada, Türk mutfak kültürünün en eski geleneksel lezzetlerinden biri olan tarhananın, zengin besin içeriğinden ve sağlık üzerindeki kanıtlanmış etkilerinden daha fazla yararlanılmasını sağlamak için günlük tüketimdeki yerini arttırmak amaçlanmıştır. Bu doğrultuda fermente edilmiş yaş tarhana hamurundan yeni bir ürün geliştirmek adına günlük beslenmede en çok yer edinmiş olan ekmeğin tarhana hamurundan üretilmesine karar verilmiştir. Üretilen yeni ürünün duyu analizi yöntemi ile tüketime uygunluğu araştırılırken aynı zamanda satın alma niyeti anketi ile tüketicinin ürünü talep etme düzeyi de ölçülmüştür. Çalışma, hem yerel hem de fonksiyonel bir ürün olan tarhananın kullanım olanağını artırmayı amaçladığı ve geleneksel bir üründen farklı bir ürün geliştirme konusunda örnek teşkil ettiği için önem arz etmektedir.

## 2. MATERYAL VE METOT

Araştırmanın yapılması için gerekli olan etik kurul izni 09.09.2023 tarihli, E-87347630-659-720242 sayılı belge ile alınmıştır.

### 2.1. Materyal

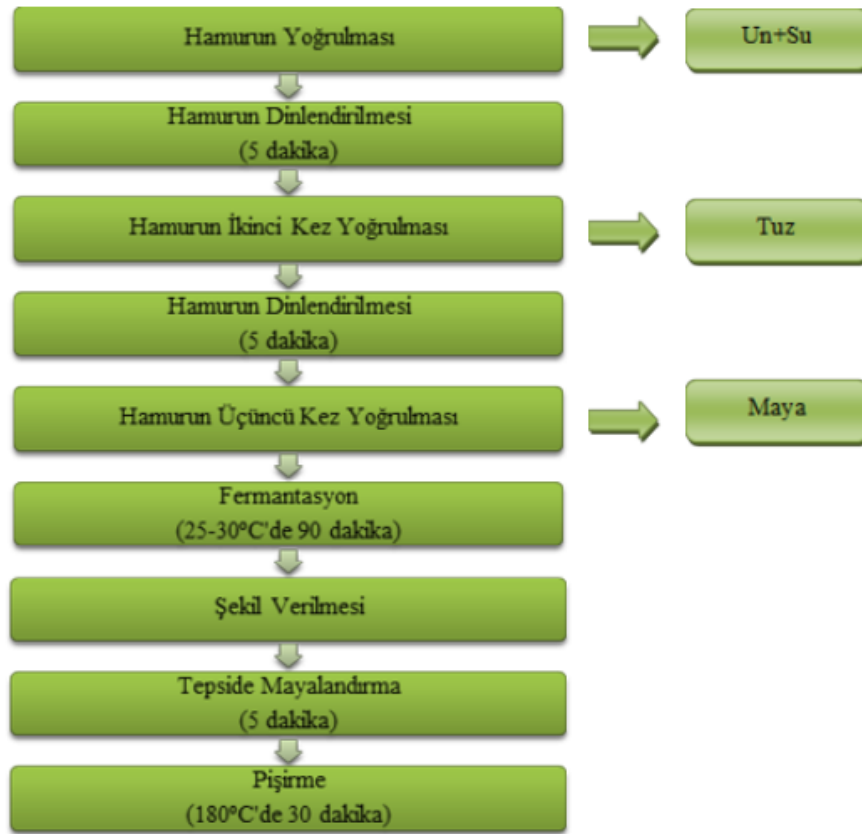
Araştırma için üretilmesi planlar 4 ekmeğin örneği için ön denemeler yapılarak reçeteler hazırlanmıştır. Reçetelerde yer alan malzemeler, Aydın'ın Söke ilçesindeki yerel market ve pazardan temin edilmiş ve ekmeğin üretimi Dokuz Eylül Üniversitesi Efes Meslek Yüksekokulu'nda bulunan laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Kontrol grubu ekmeğin (KGE) için un, su, tuz ve maya kullanılmıştır. Tarhana ekmeğinin üretiminde ise tüm ekmeğin için aynı miktarlarda; domates, soğan, yeşil biber, kırmızı biber, dereotu, taze nane ve haşlanmış nohut kullanılmıştır. Örnekler arasında direkt yaş tarhana hamurundan üretilen ekmeğin (TE1) için 350 g buğday unu, yaş tarhana hamuruna un ilave edilerek üretilen ekmeğin (TE2) için 500 g buğday unu ve glutensiz tarhana ekmeğinin (TE3) için 350 g glutensiz ekmeğin unu kullanılmıştır. Ekmeğe ait malzemeler ve miktarları Tablo 1'de yer almaktadır.

**Tablo 1. Ekmeğin Örneklerine Ait Malzemeler ve Miktarları**

Ekmeğin Örnekleri	Malzemeler ve miktarları
KGE	500 g buğday unu, 325 ml su, 7.5 g tuz, 12.5 g maya

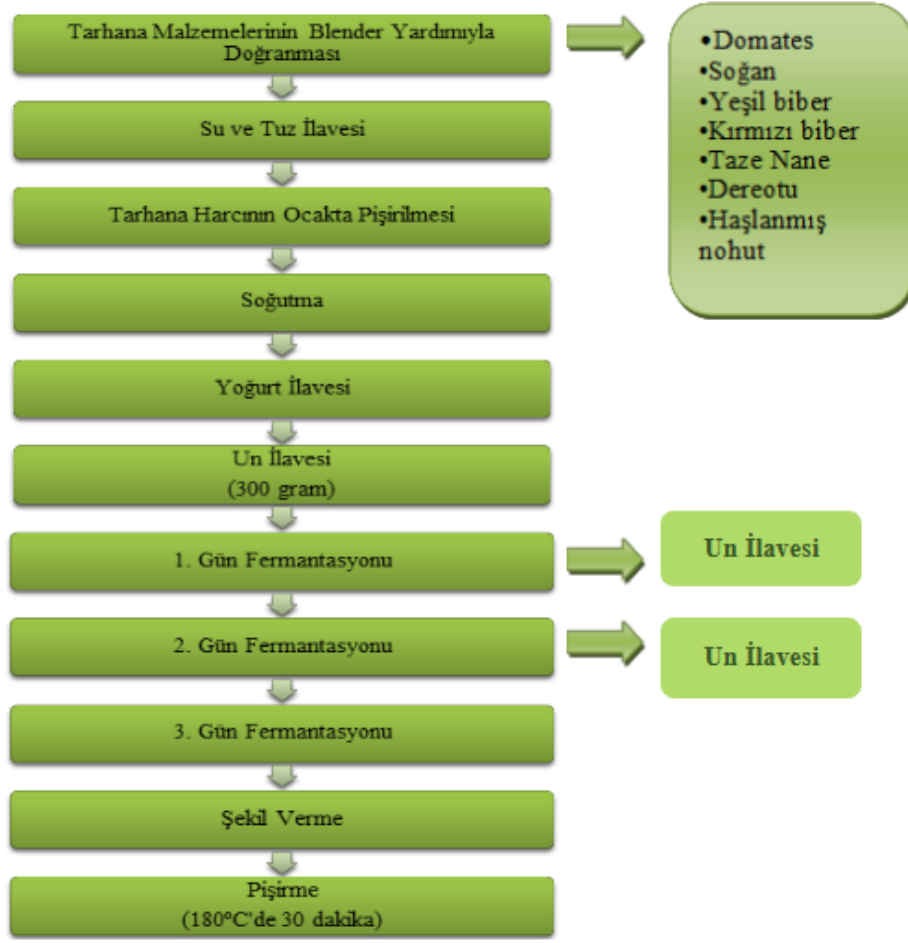
<b>TE1</b>	350 buğday unu, 125 g yoğurt, 30 g domates, 30 g soğan, 5 g yeşil biber, 5 g kırmızı biber, 5 g taze nane, 5 g dereotu, 5 g haşlanmış nohut, 75 ml su, 5.25 g tuz
<b>TE2</b>	500 buğday unu, 125 g yoğurt, 30 g domates, 30 g soğan, 5 g yeşil biber, 5 g kırmızı biber, 5 g taze nane, 5 g dereotu, 5 g haşlanmış nohut, 75 ml su, 7.5 g tuz
<b>TE3</b>	350 glütensiz ekmeklik un, 125 g yoğurt, 30 g domates, 30 g soğan, 5 g yeşil biber, 5 g kırmızı biber, 5 g taze nane, 5 g dereotu, 5 g haşlanmış nohut, 75 ml su

Tablo 1’de örneklere ait malzemeler her bir ekmeğin üretim basamaklarına uygun olarak hazırlanıp kullanılmıştır. KGE örneği ile tarhana ekmekleri arasında üretim sürecinde farklılıklar bulunurken tarhana ekmeklerinin üretim basamakları aynı olup sadece kullanılan ürün miktarı ve türünde farklılıklar mevcuttur. Şekil 1’de KGE örneğinin üretim akış şemasına yer verilmiştir.



**Şekil 1.** KGE örneğinin üretim akış şeması

Şekil 1’de görüldüğü üzere un ve su ile homojen bir hamur elde edildikten sonra tuz ve mayanın aralıklı olarak eklenmesi ve iki kez yoğrulmasının ardından fermantasyon süreci başlamaktadır. 90 dakikalık fermantasyon süreci sonunda hamura şekil verilerek tepsi mayası için kısa süre dinlendirilip pişirme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Tarhana Ekmeklerinin Üretim Akış Şeması

Şekil 2’de ise tarhana ekmeklerinin üretim akış şeması bulunmaktadır. Tarhana hamuru yapımıyla başlayan bu süreç, tarhana için gerekli tüm sebze, bakliyat ve otların yıkanıp doğranıp karıştırılmasıyla başlamaktadır. Pişen karışım soğuduktan sonra yoğurt ve un ilavesi yapılarak tarhana hamurları elde edilmiştir. 72 saatlik fermantasyon süresi boyunca her 24 saatin sonunda un ilavesi yapılarak tüm örneklerin mayalanma aktivasyonuna destek olunmuştur. Fermantasyon sonunda hamurlara şekil verilip pişirilmiştir.

## 2.2. Tarhana Hamurunun Yapımı ve Ekmeklerin Üretimi

Ekmek örneklerinin üretiminde; kontrol grubu ekmek için 500 g buğday unu ile 325 ml su karıştırılarak homojen bir hamur elde edilmiştir. Ardından 7.5 g tuz ilave edilerek ikinci yoğurma işlemi gerçekleştirilmiş ve hamur kısa süreli dinlenmeye bırakıldıktan sonra 12,5 g maya ilave edilerek son kez yoğrulup oda sıcaklığında fermantasyona bırakılmıştır. 90 dakika boyunca fermente olan hamur önceden ısıtılmış 180°C fırında 30 dakika pişirilmiştir. Her bir tarhana ekmeğinin üretimi için; 30 g domates ve 30 g soğan blender ile doğandıktan sonra her birinden 5’er g olacak şekilde; kırmızı biber, yeşil biber, dereotu, taze nane ve haşlanmış nohut blendera alınarak domates ve soğan ile birlikte doğranmıştır. Eşit boyutlarda doğranan malzemelerden homojen karışımlar elde edilmiştir. Karışımlar tencereye alınarak TE1 örneği için 75 ml su ve 5.25 g tuz; TE2 örneği için 75 ml su ve 7.5 g tuz; TE3 örneği için sadece 75 ml su ilavesi yapılarak karışımlar kaynama noktasına gelinceye kadar pişirilmiştir. TE3 örneğine tuz eklenmemesinin sebebi glutensiz unun içinde çalışmada belirlenen oranda tuz bulunmasından kaynaklanmaktadır. Pişen karışımlar soğuduktan sonra her birine 125’er g yoğurt ve 300’er g un ilave edilerek tarhana hamurları elde edilmiştir. 72 saat boyunca oda sıcaklığında doğal fermantasyona bırakılan hamurlara 24 saatin sonunda 25 g ve 48 saatin sonunda yine 25 g un eklenerek mayanın ak-

tivasyonu desteklenmiştir. 72 saatlik fermantasyon sonunda TE1 ve TE3 örneklerine şekil verilip pişirme işlemi uygulanırken TE2 örneğine 150 g daha un ilavesi yapıldıktan sonra şekil verilip pişirilmiştir. Tüm tarhana ekmekleri de kontrol ekmeğinde olduğu gibi önceden ısıtılmış 180°C fırında 30 dakika boyunca pişirilmişlerdir.



Şekil 3. KGE Örneği



Şekil 4. TE1 Örneği



Şekil 5. TE2 Örneği



Şekil 6. TE3 Örneği

Ekmeklerin pişirilmiş hallerinin ön yüzü, arka yüzü ve dilimlenmiş halleri Şekil 3, Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da yer almaktadır. İç sıcaklığı geçinceye kadar dinlendirilen ekmekler duyu analizi için dilimlenerek tadım tabaklarına yerleştirilmiştir.



### 2.3. Duyusal Analiz

Üretimi tamamlandı tüketime hazır hale getirilen ekmeklerin duyusal analizi için 71 katılımcının yer aldığı bir panel oluşturulmuştur. Demografik özellikleri incelenen katılımcıların; 18-65 yaş aralığında 46 kadın ve 25 erkekten oluştuğu tespit edilmiştir. Katılımcıların yaş dağılımları incelendiğinde ise; 18-25 yaş aralığında 23 kişinin, 26-45 yaş aralığında 26 kişinin ve 46-65 yaş aralığında 22 kişinin araştırmaya yer aldığı saptanmaktadır. Bu durum, her yaş grubundan birbirine yakın sayıda katılımcının araştırmaya dahil olduğunu göstermektedir.

Duyusal özelliklerin değerlendirilmesinde, bu çalışmaya benzer bir çalışmada [23] kullanılan; 1-5 arası puanlamayla oluşturulmuş hedonik ölçeğin tercih edildiği (1- çok kötü, 2-kötü, 3-orta, 4- iyi, 5-çok iyi) ve tüm duyusal kalite kriterlerini içeren tadım formunun kullanılması uygun bulunmuştur. Katılımcıların objektif değerlendirme yapabilmesi için ekmekler tadım tabaklarında rastgele oluşturulmuş üç basamaklı numaralarla kodlanmıştır. Duyusal değerlendirme formu “görünüş özellikleri, tat ve aroma özellikleri, tekstür özellikleri, ağızda bıraktığı his ve genel kabul edilebilirlik özelliği” olmak üzere 5 ana değerlendirme ve bunların genişletilmiş alt değerlendirmelerinden oluşmaktadır.

### 2.4. Satın Alma Niyeti

Satın alma niyetini belirlemeye yönelik olarak üç ifadeden oluşan ve 5’li likert ölçeğiyle hazırlanmış bir satın alma niyeti değerlendirme formu kullanılmıştır. 1-5 hedonik ölçek (1 Puan: Kesinlikle katılmıyorum, 2 Puan: Katılmıyorum, 3 Puan: Ne katılıyorum ne katılmıyorum, 4 Puan: Katılıyorum, 5 Puan: Kesinlikle katılıyorum) ile puanlama yapılması istenen ifadeler aracılığıyla her bir ekmek örneğine ait satın alma niyeti belirlenmiştir.

### 2.5. İstatistiksel Analiz

Duyusal analiz ve satın alma niyeti formu aracılığıyla toplanan veriler SPSS 28.0.0 paket programı kullanılarak analiz edilmiştir. Örnekler arasındaki duyusal farklılıkların ve satın alma niyeti değerlerinin tespit edilmesi için tek yönlü varyans analizi (One-way ANOVA) kullanılmıştır. Analiz sonuçlarının istatistiki açıdan değerlendirilebilmesi için  $p < 0.05$  olasılık düzeyinde Duncan çoklu karşılaştırma testi kullanılmıştır.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu kısımda, çalışma için toplanan veriler ve analiz sonuçlarına yer verilip literatürde bulunan benzer çalışmalara ait sonuçlarla kıyaslama yapılarak benzerlikler ve farklılıklar üzerine çıkarımlarda bulunulacaktır.

### 3.1. Katılımcılara Ait Demografik Özellikler

Duyusal analiz testine katılım sağlayan 71 kişilik panel; 18-65 yaş aralığında 46 kadın ve 25 erkek katılımcıdan oluşmaktadır. Katılımcılar Dokuz Eylül Üniversitesi Efes Meslek Yüksekokulu’nda görev yapan akademisyenler, personeller ve öğrenim gören öğrencilerden seçilmiştir. Yaş aralığına göre katılımcı sayısı hesaplandığında; 18-25 yaş arası 23 kişi, 26-45 yaş arası 26 kişi ve 46-65 yaş arası 22 kişinin araştırmaya katıldığı tespit edilmiştir. Yaş aralıklarına göre sınıflandırıldığında, katılımcı sayılarının birbirine yakın olduğu anlaşılmaktadır.

### 3.2. Duyusal Analize İlişkin Bulgular

Ekmek örneklerine ait duyusal değerlendirmeler; görünüş, lezzet/tat, koku, tekstür, ağızda bıraktığı his ve genel kabul edilebilirlik başlıkları altında 1 (çok zayıf) ve 5 (Çok iyi) arasında puanlama yapılarak belirlenmiştir. Her bir başlık alt kategorilere ayrılarak kapsamlı bir duyusal değerlendirme yapılmıştır. Buna göre; görünüş özellikleri “hacim, kabuk rengi, iç rengi, gözenek yapısı ve şekil simetrisi”, lezzet/tat özellikleri “genel lezzet yoğunluğu, genel aroma yoğunluğu”, tekstür özellikleri ise “çiğnenebilirlik, sertlik, yapışkanlık ve ufalanma” gibi ayrıştırılarak detaylı değerlendirme yapılması sağlanmıştır.

**Tablo 2.** Ekmeklerin Görünüş Özelliklerine Ait Duyusal Analiz Sonuçları

Görünüş					
Örnek	Hacim	Kabuk Rengi	İç Rengi	Gözenek Yapısı	Şekil Simetrisi
KGE	4.30±0.90 <sup>a</sup>	3.70±1.2 <sup>a</sup>	4.12±1.01 <sup>a</sup>	4.19±1.07 <sup>a</sup>	4.32±0.78 <sup>a</sup>
TE1	3.56±1.28 <sup>b</sup>	3.66±1.21 <sup>a</sup>	3.73±1.29 <sup>b</sup>	3.43±1.30 <sup>b</sup>	4.00±1.15 <sup>ab</sup>
TE2	3.61±0.99 <sup>b</sup>	3.71±1.11 <sup>a</sup>	3.53±1.11 <sup>bc</sup>	3.22±1.07 <sup>b</sup>	3.77±1.01 <sup>b</sup>
TE3	3.23±1.22 <sup>b</sup>	3.11±1.14 <sup>b</sup>	3.18±1.22 <sup>c</sup>	2.71±1.28 <sup>c</sup>	3.73±1.06 <sup>b</sup>

\*a,b,c, aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır ( $p<0.05$ ).

Tablo 2’de ekmeklerin görünüş özelliklerine ait sonuçlar incelendiğinde; KGE örneğinin kabuk rengi hariç diğer tüm özelliklerde en yüksek değeri aldığı görülürken TE3 örneğinin ise tüm görünüş özelliklerinde en düşük değerleri aldığı saptanmaktadır. TE2 örneğinin kabuk rengi değeri çok küçük bir farkla KGE örneğinden yüksek bulunurken ortalamanın altında değer alan tek örneğin ise gözenek yapısı özelliğinde 2.71 puan alan TE3 örneği olduğu görülmektedir. Dolayısıyla TE3 örneğinin gözenek yapısı haricinde diğer tüm görünüş özelliklerinin her ekmek örneği için kabul edilebilir olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

Ekmek örnekleri arasında yapılan istatistiki değerlendirme sonuçlarında ise; KGE örneğinin hacim, iç rengi ve gözenek yapısı özelliklerinde diğer örneklerden belirgin bir biçimde farklılaştığı ( $p<0.05$ ) gözlenirken kabuk renginde sadece TE3 örneği ile farklılık gösterdiği ( $p<0.05$ ) ve şekil simetrisinde de sadece TE1 örneği ile benzerlik gösterdiği ( $p>0.05$ ) tespit edilmektedir. TE3 örneği ise kabuk rengi ve gözenek yapısı özelliklerinde diğer örneklerden belirgin bir biçimde farklılaşmaktadır ( $p<0.05$ ). TE1 ve TE2 örnekleri ise tüm görünüş özelliklerinde birbirlerine benzerlik ( $p>0.05$ ) gösterirken kabuk renginde TE3 örneğinden, iç renginde ve gözenek yapısında ise hem KGE hem de TE3 örneğinden önemli biçimde farklılık ( $p<0.05$ ) göstermektedir.

**Tablo 3.** Ekmeklerin Lezzet Özelliklerine Ait Duyusal Analiz Sonuçları

Lezzet		
Örnek	Genel Lezzet Yoğunluğu	Genel Aroma Yoğunluğu
KGE	3.70±1.23 <sup>a</sup>	3.60±1.21 <sup>a</sup>
TE1	3.30±1.27 <sup>ab</sup>	3.43±1.29 <sup>a</sup>
TE2	3.05±1.24 <sup>b</sup>	3.33±1.21 <sup>a</sup>
TE3	3.09±1.25 <sup>b</sup>	3.32±1.23 <sup>a</sup>

\*a,b,c, aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır ( $p<0.05$ ).

Tablo 3'te yer alan lezzet özelliklerine ait değerlendirme sonuçları incelendiğinde; en yüksek değerleri KGE örneğinin aldığı görülmektedir. Ekmek örneklerinin hepsi ortalamanın üzerinde puanlar aldığından dolayı lezzet özellikleri tüm örnekler için kabul edilebilir bulunmuştur.

Örnekler arasında istatistiki yönden karşılaştırma yapıldığında ise; KGE örneğinin genel lezzet yoğunluğunda TE2 ve TE3 örneklerinden belirgin biçimde farklılaştığı ( $p<0.05$ ) saptanırken tarhana ekmeklerine ait sonuçların birbirine benzerlik ( $p>0.05$ ) gösterdiği görülmektedir. Ayrıca tüm örnekler genel aroma yoğunluğu özelliğinde de istatistiki açıdan benzer ( $p>0.05$ ) bulunmuştur.

**Tablo 4. Ekmeklerin Koku Özelliklerine Ait Duyusal Analiz Sonuçları**

Koku	
Örnek	Genel Koku Yoğunluğu
KGE	3.98±1.07 <sup>a</sup>
TE1	3.56±1.34 <sup>b</sup>
TE2	3.42±1.27 <sup>b</sup>
TE3	3.30±1.23 <sup>b</sup>

\*a,b,c, aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır ( $p<0.05$ ).

Tablo 4'te örneklerin koku özelliklerine ait değerler incelendiğinde en yüksek değeri KGE, en düşük değeri ise TE3 örneğinin aldığı görülmektedir. Tüm ekmeklerin aldığı değerler ortalamanın üzerinde olup kabul edilebilir sonuçlar vermiştir. İstatistiki yönden kıyaslama yapıldığında; KGE örneğinin diğer örneklerden koku özelliğinde önemli ölçüde farklılaştığı ( $p<0.05$ ), tarhana ekmeklerinin ise birbirlerine benzer olduğu ( $p>0.05$ ) görülmektedir.

**Tablo 5. Ekmeklerin Tekstür Özelliklerine Ait Duyusal Analiz Sonuçları**

Tekstür				
Örnek	Çiğnenebilirlik	Sertlik	Yapışkanlık	Ufalanma
KGE	4.07±1.16 <sup>a</sup>	4.19±0.95 <sup>a</sup>	3.83±1.15 <sup>a</sup>	4.07±0.99 <sup>a</sup>
TE1	3.84±1.20 <sup>a</sup>	3.61±1.22 <sup>b</sup>	3.60±1.29 <sup>a</sup>	3.66±1.30 <sup>ab</sup>
TE2	3.28±1.26 <sup>b</sup>	3.15±1.17 <sup>c</sup>	3.12±1.31 <sup>b</sup>	3.46±1.39 <sup>b</sup>
TE3	2.94±1.20 <sup>b</sup>	2.88±1.35 <sup>c</sup>	3.09±1.19 <sup>b</sup>	3.49±1.32 <sup>b</sup>

\*a,b,c, aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır ( $p<0.05$ ).

Tablo 5'te örneklerin tekstür özelliklerine ait değerler yer almaktadır. KGE örneği tüm tekstür özelliklerinde en yüksek puanı alarak diğer duyusal özelliklerde olduğu gibi en beğenilen örnek olmuştur. TE3 örneğinin çiğnenebilirlik ve sertlik özellikleri ortalama değerinin altında kalarak kabul edilebilirliği düşük özellikler göstermiştir. TE1 ve TE2 örnekleri ise tüm tekstür özelliklerinde ortalamanın üzerinde puan olarak kabul edilebilir bulunmuştur.

Örneklerin istatistiki yönden çoklu karşılaştırması yapıldığında çignenebilirlik ve yapışkanlık özelliklerinde KGE ile TE1 örneği, TE2 ile TE3 örneği birbirlerine benzerlik ( $p>0.05$ ) gösterirken KGE ve TE1 örnekleri TE2 ve TE3 örneklerinden belirgin biçimde farklılaşmaktadır ( $p<0.05$ ). Sertlik değerlendirmeleri karşılaştırıldığında ise KGE ve TE1 örnekleri tüm örneklerle farklılık gösterirken ( $p<0.05$ ), TE2 ve TE3 örnekleri benzer ( $p>0.05$ ) bulunmuştur. Ufalanma özelliği bakımında karşılaştırma yapıldığında ise TE1 örneğinin hem KGE hem de TE2 ve TE3 örnekleriyle benzerlik ( $p>0.05$ ) gösterdiği fakat KGE örneğinin diğer örneklerden farklılaştığı ( $p<0.05$ ) görülmektedir.

**Tablo 6. Ekmeklerin Genel Özelliklerine Ait Duyusal Analiz Sonuçları**

Genel Özellikler		
Örnek	Ağızda Bıraktığı His	Genel Kabul Edilebilirlik
KGE	4.08±1.06 <sup>a</sup>	4.16±1.01 <sup>a</sup>
TE1	3.50±1.35 <sup>b</sup>	3.50±1.31 <sup>b</sup>
TE2	2.98±1.3 <sup>c</sup>	3.08±1.15 <sup>c</sup>
TE3	3.02±1.30 <sup>c</sup>	2.92±1.27 <sup>c</sup>

\*a,b,c, aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır ( $p<0.05$ ).

Tablo 6'da ekmeklerin genel özelliklerine dair değerlendirmeler bulunmaktadır. KGE örneği ağızda bıraktığı his ve genel kabul edilebilirlik yönünden en yüksek puanları alırken TE2 örneği ağızda bıraktığı his, TE3 örneği ise genel kabul edilebilirlik değerlendirmesinde ortalamanın altında puanlar almışlardır. Bu özellikler bakımından TE2 ve TE3 örnekleri kabul edilebilirliği düşük ürünler olarak kayda geçmiştir. TE1 örneği ise tüm genel özelliklerde ortalamanın üzerinde değer olarak kabul edilebilir bulunmuştur.

Ekmek örneklerinin genel özelliklerine ait istatistiki değerlendirmeleri incelendiğinde hem ağızda bıraktığı his hem de genel kabul edilebilirlik yönünden KGE ve TE1 örnekleri tüm örneklerden önemli ölçüde farklı ( $p<0.05$ ) bulunurken TE2 ve TE3 örneği birbirine benzerlik gösteren ( $p>0.05$ ) ürünler olmuştur.

Duyusal değerlendirme formunun son kısmında katılımcılara duyusal özellikler haricinde ürünler hakkında belirtmek istedikleri düşünceleri için yer ayrılmıştır. Katılımcıların bir kısmı bu alanı doldurarak ekmek örnekleri için görüşlerini aktarmışlardır. Bu görüşler arasında;

- 3 katılımcı ekmek örneklerinin tuz miktarını az bulduklarını belirtmişlerdir.
- 4 katılımcı TE3 örneğinden peynire benzer bir tat aldıklarını ifade ederken 1 katılımcı da TE2 örneğinden kekik tadı aldığını bildirmiştir.
- 1 katılımcı tarhana ekmekleri arasında en çok beğendiği örneğin TE1 örneği olduğunu belirtirken 1 katılımcı tarhana ekmeklerinin hiçbirini beğenmediğini ifade etmiştir. Başka bir katılımcı ise tarhana ekmeklerinin piyasa sunulması halinde satış fiyatının ne kadar olacağını merak ettiğini belirtmiştir.
- 1 katılımcı ise tarhana ekmeklerinde ekşi tadın yoğun olmasından dolayı mide problemlerine yol açabileceği ve sindiriminin de zor olabileceği yönündeki tahminlerini aktarmıştır.

Katılımcıların ekmek örnekleri hakkında beyan ettikleri görüşleri üzerine değerlendirme yapıldığında bazı katılımcıların TE3 örneğinin tat algısında ortak düşünceye sahip olduğu görülmektedir. TE3 örneğinde peynir tadı algılanması; hamurun fermantasyon süreci boyunca asitliğinin artarak ekşimesi ve glutensiz un kullanımından dolayı gözenek yapısının sıkı ve sert olması ile kabuk renginin beyaz olmasından kaynaklanabilir. Ürünlerdeki tuz miktarının az algılanmasının sebebi ise tarhana ekmeklerinin

içeriğinde sebze bulunmasıyla ilişkilendirilebilir. Dolayısıyla bu alginın giderilmesi için standart bir ekmeğin üretiminde kullanılan tuz miktarı tarhana ekmeği için artırılarak tuz dengesi sağlanabilir. Katılımcılardan birinin tarhana ekmeğini hiç beğenmediğini ifade etmesinin yanı sıra diğer bir katılımcının satış fiyatını merak etmesi, ekmeğin beğenilirliğinin ve kabul edilebilirliğinin kişiden kişiye değişebileceğini kanıtlamaktadır.

Literatürde ekmeğin zenginleştirilmesi ve glutensiz ürün üretimi üzerine yapılan çalışmaların sonuçlarına bakıldığında; Yapılan bir çalışmada, ısırgan otu yaprağı ve ekstraktıyla zenginleştirilen ekmeğin duyu özellikleri incelendiğinde; yaprağın ekmeğin dokusunda ve hacminde olumsuz etkileri olduğu ve ekmeğin kalitesini düşürdüğü gözlenmiştir [24]. Bir başka çalışmada ise deniz topalak küspesi ve keten tohumu kalıntılarının belirli miktarlarda ekmeğin yapım sürecine eklenmesi, ekmeğin görünüş ve hacim özelliklerinde düşüş yaşanmasıyla sonuçlanmıştır [25]. Bakla ununun belirli oranlarda ekmeğin üretiminde kullanılması üzerine yapılan bir araştırmanın sonuçlarında, bakla ununun ekmeğin hacminde düşüş yaşanmasına ve sertliğini arttırmasına sebep olduğunu göstermiştir [26]. Farklı bitki ve sebzeler ile bunların yan ürünleri ve ekstraktlarının belirli oranlarda kullanılarak ekmeğin zenginleştirilmesi üzerine yapılan birçok çalışmada, ekmeğin hacminin ve tekstür özelliklerindeki kalitenin düştüğü sonucuna ulaşılmıştır [27-35]. Bu çalışmada üretilen tarhana ekmeğinin duyu analiz sonuçları literatürde yer alan çalışmaların sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. Glutensiz tarhana üretimi üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde; belirli oranlarda glutensiz un (tahıl unları, baklagil unları vb.) kullanılarak üretilen tarhana örneklerinde en düşük duyu özellikleri %100 glutensiz un kullanılarak hazırlanan örnekler göstermiştir. Bu yönden literatürde yer alan çalışmaların sonuçları, bu çalışmada üretilen ve duyu açıdan en düşük değerlere sahip olan glutensiz tarhana ekmeğinin sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir [36-38]. Tarhana hamuru kullanılarak yapılan çalışmalar incelendiğinde; çörek yapımına belirli miktarda tarhana hamuru ilave edilerek duyu değerlendirmenin yapıldığı bir çalışmada, tarhana hamurunun en yüksek oranda ilave edildiği örneğin en düşük duyu özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır [39]. Bu çalışmada %100 tarhana hamurundan ekmeğin üretimi gerçekleştirilmiş ve TE1 ve TE2 örnekleri kabul edilebilir düzeyde bulunmuştur. Dolayısıyla bu açıdan iki çalışmanın sonucu birbirinden farklılık göstermektedir. Başka bir çalışmada ise tarhana malzemeleri kullanılarak mayalı ekmeğin yapımı denemesi gerçekleştirilmiş ve en yüksek maya içeriğine sahip olan ekmeğin en iyi duyu değerlere sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır [40]. Bu çalışmada tarhana hamurları doğal fermantasyona bırakıldıkları için hacim artışı mayalı ekmeğin olduğu gibi istenen seviyeye ulaşamamıştır. Dolayısıyla hazır maya kullanımı ile doğal fermantasyon süreci ekmeğin duyu özelliklerinde farklı sonuçlar ortaya koymaktadır.

### 3.3. Satın Alma Niyetine İlişkin Bulgular

Ürünlerin satın alma niyetine ait değerlendirme ile katılımcıların tadımını yaptıkları ürünü günlük hayatta kullanmayı hangi düzeyde tercih edecekleri belirlenmiştir. Satın alma niyetine ilişkin sonuçlara Tablo 7’ de yer verilmiştir.

**Tablo 7. Satın Alma Tercihine Ait Bulgular**

Satın Alma Tercihini			
Örnek	Tanıtımı yapılan ürünü kullanmayı kesinlikle deneyeceğim	Tanıtımı yapılan ürünü büyük ihtimalle alacağım	Ürüne ihtiyaç duyduğumda tanıtımı yapılan ürünü satın alacağım
KGE	3.92±1.23 <sup>a</sup>	3.77±1.31 <sup>a</sup>	3.88±1.30 <sup>a</sup>
TE1	3.14±1.46 <sup>b</sup>	2.87±1.41 <sup>b</sup>	3.09±1.46 <sup>b</sup>
TE2	2.63±1.38 <sup>c</sup>	2.57±1.39 <sup>bc</sup>	2.74±1.37 <sup>b</sup>
TE3	2.50±1.37 <sup>c</sup>	2.35±1.33 <sup>c</sup>	2.66±1.37 <sup>b</sup>

\*a,b,c, aynı sütunda farklı harflerle gösterilen ortalamalar arasında istatistiksel olarak önemli fark bulunmaktadır ( $p<0.05$ ).

Katılımcılara tadımını yaptıkları örnekleri satın alma niyetlerini değerlendirecekleri üç farklı ifade yöneltilerek değerlendirilmeleri istenmiştir. Tablo 7’de her bir örneğe ait satın alma niyetine ilişkin değerlendirmeler bulunmaktadır. KGE örneği tüm ifadeler için ortalamanın üzerinde değer alarak satın alma niyeti yüksek ürün olarak kayda geçmiştir. TE1 örneği ‘tanıtımı yapılan ürünü büyük ihtimalle alacağım’ ifadesinde ortalamanın altında değer alsa da diğer iki ifadeye ortalamanın üzerinde puan alarak satın alma niyeti yüksek ikinci ürün olarak belirlenmiştir. TE2 ve TE3 örnekleri tüm ifadelerde ortalama değerinin altında puanlar alarak satın alma niyeti düşük ürünler olmuştur. Çoklu karşılaştırma testinin sonuçları incelendiğinde; ‘Tanıtımı yapılan ürünü kullanmayı kesinlikle deneyeceğim’ ifadesi için TE2 ve TE3 örnekleri benzerlik gösterirken ( $p>0.05$ ) diğer tüm örnekler önemli biçimde farklılaşmaktadır ( $p<0.05$ ). ‘Tanıtımı yapılan ürünü büyük ihtimalle alacağım’ ifadesi için TE2 örneği hem TE1 hem de TE3 örneği ile benzer bulunurken ( $p>0.05$ ) diğer tüm örnekler birbirlerinden önemli biçimde farklılaşmaktadır ( $p<0.05$ ). ‘İhtiyaç duyduğumda tanıtımı yapılan ürünü satın alacağım’ ifadesinde ise KGE örneği diğer örneklerden belirgin biçimde farklılık ( $p<0.05$ ) gösterirken diğer örnekler birbirine benzer sonuçlar ( $p>0.05$ ) göstermiştir.

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Türk mutfak kültürünün geleneksel bir ürünü olan ve bölgeden bölgeye çeşitlilik göstermesiyle yöresel gıdalar kapsamına da giren tarhananın hem kullanım olanaklarını artırmak hem de işlevsel özelliklerinden daha fazla yararlanılmasını sağlamak amacıyla fermente edilmiş yaş haldeki tarhana hamurlarından 3 farklı reçetede ekmeği üretimi gerçekleştirilmiştir. Ekmekler üzerine yapılan duyuşal değerlendirme sonuçlarında glutensiz un kullanılarak üretilen TE3 örneği haricinde diğer örneklerin kabul edilebilir duyuşal özelliklere sahip olduğu ve tarhananın farklı bir ürün olarak tüketilme potansiyelinin bulunduğu anlaşılmaktadır. Çölyak hastaları için besin değeri yüksek alternatif bir ürün geliştirmek amacıyla üretilen TE3 örneğinin ise bazı duyuşal özelliklerinin geliştirilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Satın alma niyeti sonuçlarında ise tarhana ekmekleri arasında sadece TE1 örneğinin satın alma niyeti yüksek bulunurken TE2 ve TE3 örnekleri ortalamasının altında değer almıştır. Bu durum iki ekmeğin de tüketici beğenisine uygun iyileştirmeler yapılması gerektiğini göstermektedir.

Küresel iklim krizi, hava, su, toprak ve çevre kirliliği gibi bir dizi doğa sorunları günümüzde güvenilir ve sağlıklı gıdaya erişimi zorlaştırmaktadır. Bu durum sürdürülebilir faaliyetlere yönelmesini ve doğaya uygun üretimlerin yapılmasını desteklemeye başlamıştır. Yaşanılan tüm süreçler kırsal üretim faaliyetlerine ve yerel gıdalara olan eğilimi artırmıştır. Bu doğrultuda çalışmada, tarhananın farklı kullanım olanakları olabileceği yönünde bir araştırma gerçekleştirilerek yöresel gıdaların ürün yelpazesinin genişletilebileceği ve sahip olduğu besin değerleri ile işlevsel özelliklerinden daha fazla yararlanılmasının sağlanabileceği konusuna dikkat çekilmiştir. Çalışmada örnek teşkil etmesi için sadece bir tarhana reçetesi üzerinden denemeler yapılmıştır. Bu çalışmadan hareketle farklı tarhana çeşitleri ve diğer yöresel gıdalardan ürün geliştirme üzerine yeni araştırmalar yapılarak sürdürülebilir üretim ve sürdürülebilir ürün bazında alternatifler geliştirilebilir. Konu ile ilgili olarak Bakanlıklar, araştırma kurumları, akademisyenler, tarım kooperatifleri ve diğer paydaşlar bir araya gelerek sürdürülebilir projeler oluşturabilir ve tüketici talepleri doğrultusunda hem fonksiyonel hem de yerel ürün çeşitliliğini arttıracak çalışmalar yürütülebilir.

#### TEŞEKKÜR

Bu makale birinci yazarın yüksek lisans tezinden türetilmiştir.

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazar bu makale ile ilgili herhangi bir çıkar çatışması bildirmemiştir

#### ARAŞTIRMA VE YAYIN ETİĞİ BEYANI

Yazar, bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

## KAYNAKÇA

- [1] Gökırmaklı, Ç., & Bayram, M. (2018). Gıda için gelecek öngörütleri: Yıl 2050. Akademik Gıda, 16(3), 351-360.
- [2] Özgür, H., & Çelenk, B. (2023). Yirmi birinci yüzyılda çevresel krizler, iklim değışikliğı ve gıda güvensizliğı. Uluslararası Küresel Güvenlik Sorunları, EFEAKADEMİ Yayınları.
- [3] TÜBİTAK, (2003). Vizyon 2023, Bilim ve Teknoloji öngörüsü projesi, Tarım ve Gıda Paneli, Son Rapor. Ankara.
- [4] Büke, A. (2019). 21. yüzyılda kapitalist tarım-gıda sistemi ve tarım/köylü sorunu tartışmaları. Praksis, 50(2), 123-148.
- [5] Dayısoylu, K. S. (2008). Fonksiyonel gıda güvenliğı. Türkiye 10. Gıda Kongresi (s.149-152).
- [6] Güneş, E., & Karakaş, T. (2022). Tarım ve gıda sistemlerinde sürdürülebilirlik yaklaşımları. Journal of Academic Value Studies, 8(3), 304-316.
- [7] Daliri, E. B. M. & Lee, B. H. (2015). Current trends and future perspectives on functional foods and nutraceuticals. Beneficial Microorganisms in Food and Nutraceuticals. 27, 221-244. Cham: Springer.
- [8] Hasler, C. M. (2002). Functional foods: benefits, concerns and challenges—a position paper from the american council on science and health. The Journal of Nutrition 132(12), 3772-3781.
- [9] Europe Commission (2022). Functional food science in Europe, objective project information. <https://cordis.europa.eu/pro-ject/id/FAIR950572>. (22.04.2022).
- [10] Functional Food Center (FFC) (2022). About the Functional Food Center. <https://www.-functionalfoodscenter.net/about-us.html>. (22.04.2022).
- [11] Giray, F. H., Özçiçek Dölekoğlu, C. & Şahin, A. (2012). Raflardaki yeni ürün fonksiyonel gıdalar ve getirdikleri. 10. Ulusal Tarım Ekonomisi Kongresi (s.948-955).
- [12] Akan, L. S. & Elibol, E. (2018). Çok disiplinli sağlık bilimi çalışmaları. Sağlık Bilimlerinde Akademik Araştırmalar (s.7-54). Ankara: Gece Kitaplığı.
- [13] Temple, N. J. (2022). A rational definition for functional foods: A perspective. Frontiers in nutrition, 9, 957516. DOI: 10.3389/fnut.2022.957516.
- [14] Agrillo, C., Milano, S., Roveglia, P., & Scaffidi, C. (2015). Slow food's contribution to the debate on the sustainability of the food system. Research in Agricultural & Applied Economics. 148th seminar of the EAAE. Brussels, Belgium, 30 November – 1 December, 2015.
- [15] Numanoğlu, E., & Güçer, E. (2018). Yerel halk açısından yavaş şehir akımı algısı: Perşembe örneğı. Journal of Multidisciplinary Academic Tourism, 3(2), 11-22.
- [16] Dağlıoğlu, O. (2000). Tarhana as A traditional turkish fermented cereal food. Its recipe, production and composition. Food/Nahrung.44(2), 85-88.
- [17] Durlu Özkaya, F. & Cömert, M. (2017). Türk Mutfağında Yolculuk. Ankara: Detay Yayıncılık.

- [18] Maskan, M. & İbanoğlu, Ş. (2002). Hot air drying of cooked and uncooked tarhana dough, A wheat flour-yoghurt mixture. *European Food Research and Technology*.215(5), 413-418.
- [19] Atasoy, R. & Hendek Ertop, M. (2021). Assessment of nutritional and bioactive properties for gluten-free tarhana containing various legumes and cereals. *Journal of Food Processing and Preservation*.45(7), 1-10.
- [20] Dadalı, C. & Elmacı, Y. (2021). Wheat flour alternatives used in tarhana production. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology* 9(9), 1631-1637.
- [21] Erbaş, M., Certel, M. & Uslu, M. K. (2005). Microbiological and chemical properties of tarhana during fermentation and storage as wet—sensorial properties of tarhana soup. *LWT-Food Science and Technology*.38(4), 409-416.
- [22] Yıldırım, Ç. & Güzeler, N. (2017). Tarhana Cipsi. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*. 5(Özel Sayı), 1-8. DOI: 10.17100/Nevbiltek.210953.
- [23] Özdemir, G. (2021). Bazı Tıbbi Bitkilerle Zenginleştirilmiş Ekmeklerin Duyusal Özellikleri ve Satın Alma Niyetine Etkisi. (Yüksek Lisans Tezi). Kocaeli: Kocaeli Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü.
- [24] Đurović, S., Vujanović, M., Radojković, M., Filipović, J., Filipović, V., Gašić, U., ... & Zeković, Z. (2020). The functional food production: Application of stinging nettle leaves and its extracts in the baking of a bread. *Food Chemistry*, 312, 1-7.
- [25] Guo, X., Shi, L., Yang, S., Yang, R., Dai, X., Zhang, T., ... & Wang, X. (2019). Effect of sea-buckthorn pulp and flaxseed residues on quality and shelf life of bread. *Food & Function*, 10(7), 4220-4230.
- [26] Coda, R., Varis, J., Verni, M., Rizzello, C. G., & Katina, K. (2017). Improvement of the protein quality of wheat bread through faba bean sourdough addition. *LWT-Food Science and Technology*, 82, 296-302.
- [27] Plazzotta, S., Sillani, S. & Manzocco, L. (2018). Exploitation of lettuce waste flour to increase bread functionality: effect on physical, nutritional, sensory properties and on consumer response. *International Journal of Food Science & Technology*.53(10), 2290-2297.
- [28] Gaglio, R., Guarcello, R., Venturella, G., Palazzolo, E., Francesca, N., Moschetti, G. & Gargano, M. L. (2019). Microbiological, chemical and sensory aspects of bread supplemented with different percentages of the culinary mushroom *pleurotus eryngii* in powder form. *International Journal of Food Science & Technology* 54(4), 1197-1205.
- [29] Omran, A. A., Seleem, H. A. & Alfauomy, G. A. (2020). Evaluation of pan bread quality enriched with onion peels powder. *Plant Archives*. 20(2), 9029-9038.
- [30] Alsuhaibani, A. M. & Alshawi, A. H. (2022). Effect of the addition of different levels of chard on the dough properties and physicochemical and sensory characteristics of pan breads. *Journal of Food Quality* 2022, 1-6. DOI: <https://doi.org/10.1155/2022/2678302>.
- [31] Dziki, D., Hassoon, W. H., Biernacka, B. & Gawlik-Dziki, U. (2022). Dried and powdered leaves of parsley as A functional additive to wheat bread. *Applied Sciences*.12(15), 1-12. DOI: <https://doi.org/10.3390/app12157930>.



- [32] Islam, M. (2022). Proximate Analysis of Carrot Fortified Bread and Its Organoleptic Study. (Doctoral Dissertation). Chattogram Veterinary & Animal Sciences University.
- [33] Mohammed, A. M., El-Anany, A. M., Althwab, S. A., Alhomid, R. M., Alharbi, H. F., ALgheshairy, R. M. & Ali, R. F. (2023). Nutritional and Quality Attributes of Bread Fortified with Cheeseweed Mallow Leaves Powder. *Nutrition & Food Science*. 53(6), 1045-1058. DOI: <https://doi.org/10.1108/NFS-03-2022-0094>.
- [34] Cabello-Olmo, M., Krishnan, P. G., Araña, M., Oneca, M., Díaz, J. V., Barajas, M. & Rovai, M. (2023). Development, Analysis, and Sensory Evaluation of Improved Bread Fortified with a Plant-Based Fermented Food Product. *Foods*. 12(15), 1-18.
- [35] Sciacca, F., Virzì, N., Pecchioni, N., Melilli, M. G., Buzzanca, C., Bonacci, S. & Di Stefano, V. (2023). Functional End-Use of Hemp Seed Waste: Technological, Qualitative, Nutritional, and Sensorial Characterization of Fortified Bread. *Sustainability*. 15(17), 1-13.
- [36] Bilgiçli, N. (2009). Effect of Buckwheat Flour on Chemical and Functional Properties of Tarhana. *LWT-Food Science and Technology*. 42(2), 514-518.
- [37] Koca, İ., Yılmaz, V. A. & Tekgüler, B. (2017). Glutensiz Bir Yiyecek: Kestaneli Tarhana. VI Uluslararası Kestane Sempozyumu 1220(ss. 195-202). Düzenleyen On Dokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü. Samsun. 9-13 Ekim 2017.
- [38] Göncü, A. (2020). Tarhana Üretiminde Farklı Mercimek Unları ve Boza Kullanım Olanaklarının Araştırılması. (Doktora Tezi). Denizli: Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [39] Şahin, B. & Hendek Ertop, M. (2023). Siyez (*Triticum Monococcum*) ve Buğday (*Triticum Aestivum*) Unu İçerikli Yaş Tarhana ile Üretilen Çöreklerin Biyoaktif, Fizikokimyasal, Duyusal ve Raf Ömrü Kalite Parametrelerinin İncelenmesi. *GIDA*. 48(4), 698-714.
- [40] Göğüş Bağış, N. & Gün A. (2023). Tarhana Hamurundan Üretilen Ekmeklerin Duyusal Özelliklerinin Değerlendirilmesi. *Aydın Gastronomy*. 7(1), 1-13.

Research Article

**Growth, fatty acid and amino acid composition of *Nannochloropsis* sp. (D.J. Hibberd, 1981) used in the feeding trials of crab *Callinectes sapidus* larvae**

Övgü GENCER 

Received: 07.05.2024

Accepted: 03.06.2024

Ege University, Faculty of Fisheries, Aquaculture Department, Izmir, Türkiye;  
ovgu.gencer@ege.edu.tr

**Abstract:** In aquaculture hatcheries, microalgae, including *Nannochloropsis* sp. (D.J. Hibberd, 1981), are utilized as live food sources. The development of algal cultures employed in inoculation can satisfy the need for *Nannochloropsis*. This process begins with stock cultures on a laboratory scale and advances to intensive algal cultures in higher volume structures set up in both indoor and outdoor environments. The aim of the study was (1) to determine the specific growth rate ( $\mu$ ) of *Nannochloropsis* sp. grown under laboratory conditions as a live feed source to feed crab larvae of *Callinectes sapidus* (Rathbun, 1896) (Brachyura: Portunidae), and (2) to determine the fatty acid and amino acid compositions of *Nannochloropsis* sp. According to the study's findings, *Nannochloropsis* sp. had a specific growth rate ( $\mu$ ) of  $0.553 \pm 0.004$  when grown in Guillard F/2 culture medium with aeration, 25 ppt salinity, and 25 °C room temperature. Out of all the necessary fatty acids, DHA, at 22:6 ( $\omega$ -3) made up  $0.5 \pm 0.07$  percent, and EPA, at 20:5 ( $\omega$ -3) made up  $24.25 \pm 3.45$  percent. The total amino acid content of *Nannochloropsis* was observed to range from  $0.00 \pm 0.00\%$  (taurine) to  $16.35 \pm 3.56\%$  (proline).

**Keywords:** Microalgae; *nannochloropsis* sp.; amino acids; crab larvae

**Yengeç, *Callinectes sapidus*, larvalarının beslenme denemelerinde kullanılan *Nannochloropsis* sp. (D.J. Hibberd, 1981)'nin büyüme, yağ asidi ve amino asit kompozisyonu**

**Özet:** *Nannochloropsis* sp. (D.J. Hibberd, 1981) Su ürünleri kuluçkahanelerinde doğal besin kaynağı olarak kullanılan bir mikroalg türüdür. Çalışmanın amacı, Yengeç, *Callinectes sapidus* (Rathbun, 1896) (Brachyura: Portunidae) larvalarını beslemek için canlı yem kaynağı olarak laboratuvar koşullarında yetiştirilen *Nannochloropsis* sp.'nin (1) spesifik büyüme oranının ( $\mu$ ) belirlenmesi, ve (2) *Nannochloropsis* sp.'nin yağ asidi ve amino asit kompozisyonlarının tespit edilmesiydi. Çalışma sonuçları, havalandırmanın uygulandığı, Guillard F/2

kültür ortamının kullanıldığı, 25 ppt tuzluluğun ve 25 0C oda sıcaklığının uygulandığı kültür koşullarında *Nannochloropsis* sp.'nin spesifik büyüme oranının ( $\mu$ )  $0,553 \pm 0,004$  olduğunu bulundu. Esansiyel yağ asitlerinden EPA, 20:5 ( $\omega$ -3), toplam yağ asitlerinin yüzde  $24,25 \pm 3,45$  ünü oluştururken, DHA, 22:6 ( $\omega$ -3) yüzde  $0,5 \pm 0,07$ 'si kadardı. *Nannochloropsis*'teki amino asitler, toplam amino asitlerde  $0,00 \pm 0,00$  (Taurin için) ile  $16,35 \pm 3,56$  (Prolin için) arasında değiştiği tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** mikroalgler; *nannochloropsis* sp.; amino asitler; yengeç larvaları

---

## 1. Introduction

There are six known species of the algae genus *Nannochloropsis*. D.J. Hibberd first named the genus in 1981 [1]. These species are frequently found in freshwater and brackishwater environments, as well as marine environments [2]. These are tiny, immobile spheres that lack any distinguishable morphological characteristics that can be seen with an electron or light microscope. One important feature that distinguishes *Nannochloropsis* from other microalgae is that it has chlorophyll a but not chlorophyll b or c. They can also accumulate other pigments such as canthaxanthin, zeaxanthin, and astaxanthin [3]. The diameter of these algae is usually between 2 and 3 microns [4].

Because *Nannochloropsis* can retain large amounts of polyunsaturated fatty acids, including biodiesel, it is highly valued for its potential in industrial applications [5, 6]. For fish larvae and rotifers, it is currently mostly used as a nutrient-rich food source [4,7].

*Nannochloropsis* cells have an oil content of almost 30% of their dry weight when grown under normal growth conditions in Guillard's F/2 medium [8], a common algal culture growth medium, supplemented with nitrogen [4, 9]. However, it was found that different culturing conditions increased the average oil content per cell, sustaining only sluggish rates of culture growth and lowering total output. Nitrogen deficiency is one of these circumstances that has been examined the most extensively.

Research has looked at how cultures behave under nitrogen stress in a variety of culturing configurations as well as how the cells react physiologically and molecularly to nitrogen deficiency [4, 9]. When nitrogen is limited, it has been demonstrated that certain species of *Nannochloropsis* may store up to 60–70% of their total biomass as lipids [4, 9]. In this scenario, the composition as well as the amount of lipids vary. It was shown that whereas other lipids, primarily polar glycerolipids, free fatty acids, and diacylglycerols, somewhat decreased in nitrogen depletion, triacylglycerols increased it by a significant amount. The idea that the cells actively synthesize new triacylglycerols rather than merely converting the existing lipids into triacylglycerols is supported by the fact that the increase in triacylglycerols during nitrogen depletion is significantly greater than the reduction in the other glycerolipids [10].

Researchers present a measurement of the abundance of several proteins in cultures of *Nannochloropsis* grown without nitrogen and with a CO<sub>2</sub> supplement [11]. The proteomic analysis appears to corroborate the hypothesis that the accumulation of triacylglycerols results from an increase in metabolic flux via the fatty acid biosynthesis pathway, even in the face of differing experimental settings.

The authors propose the theory that the increase in substrates across the route is caused by the breakdown of stored carbohydrates and the upregulation of glycolysis under their experimental conditions [11].

The study aimed to ascertain two things: (1) the specific growth rate ( $\mu$ ) of *Nannochloropsis* sp. cultivated in a lab as a live feed source for crab larvae; and (2) the composition of fatty and amino acids in *Nannochloropsis* sp.

## 2. Material and Method

### Algal culture conditions

For this current study, *Nannochloropsis* sp. was chosen as a microalgal species, and it was obtained from laboratories in the United States. Prior to the experiment, *Nannochloropsis* sp. was grown in Guillard's F/2 algal culture medium [8]. Logarithmic stage cultures were used as inoculum.

20 mL of each algal stock culture was transferred to 200 mL of enriched F/2 medium in a 250 mL Erlenmeyer flask using three cultures grown separately. Cultures were cultivated at 25°C while under a 16/8 hours light/dark cycle by using 120  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  fluorescent white lights 4000Lux with constant shaking.

### Algal growth conditions and determination of Specific growth rate

Each 200 mL *Nannochloropsis* sp. stock culture was transferred to 800 mL of enriched F/2 medium in a 1000 mL erlenmeyer flask with three replicates. Cultures were cultivated at 25°C during a 16/8 hours light/dark cycle by using 120  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  fluorescent white lights at 4000 Lux with constant air bubbling. A binocular microscope was used to count algal cells with a haemocytometer every day to determine the growth rate. A Thoma hemocytometer counting chamber, under a microscope at 400X magnification, was used to count *Nannochloropsis* cells.

The average specific growth rate ( $\mu$ ) of *Nannochloropsis* from the triplicate findings from each algal sample counts were calculated from the formula mentioned below:

$\mu = 100 \times \ln(N_2/N_1) / (t_2 - t_1)$ , where  $N_1$  and  $N_2$  represent the biomass at time 1 ( $t_1$ ) and time 2 ( $t_2$ ), respectively, and  $\mu$  is the specific growth rate [12]. The sign  $\mu$  indicates the specific growth rate ( $\mu$ ), which is the cell's exponential growth rate per unit of cell content.

### Fatty acid composition study

A dry *Nannochloropsis* sample of 5–10 mg was added to 2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  methanol [13]. Fatty acid methyl esters (FAMES) were extracted To separate and identify FAMES, gas chromatography (GC) using a DB-23 capillary column (30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ) and flame ionization detection (FID) was performed on an Agilent 7890 (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, California, USA). The split ratio was 10:1, and the injection temperature was 270 °C. The process of temperature rise was the same [14].

### Amino acid composition study

A dry *Nannochloropsis* sample powder (100 mg) was used for the analysis [15]. A combination of tandem mass 2 Phycologia spectrometry (API 3200 Q TRAP, AB Sciex, Framingham, Massachusetts, USA; HPLC-MS/MS) and high-performance liquid chromatography (Ultimate 3000, Dionex, Sunnyvale, California, USA) was used to identify derivatives of amino acids (AAs). An MSLab50AA-C18 column (150  $\times$  4.6 mm; 5  $\mu\text{m}$ ) was used to separate AAs at 50 °C. Water with 1

ml.min<sup>-1</sup> formic acid (A) and acetonitrile with 1 mL.min<sup>-1</sup> formic acid (B) served as the mobile phase. An electrospray ion source (EIS) was used as the ion source, and the injection volume was 5 µl [15].

#### **Statistical analysis**

Algal Growth, fatty acid and amino acid composition data were analyzed using the MEAN Procedure using SPSS Statistics Software (SPSS 16.0). All data were expressed as means ± standard deviation.

### **3. Results and Discussions**

#### **Algal Growth**

Daily specific growth rate ( $\mu$ ) of *Nannochloropsis* sp. was found to be  $55.3 \pm 4.00$  % at the culture conditions where bubbling aeration was applied, Guillard's F/2 medium was used at 25 ppt salinity and 25 °C.

#### **Fatty acid composition**

The results on fatty acid composition of *Nannochloropsis* sp. was summarized in Table 1.

**Table 1.** Percent of total fatty acid composition of *Nannochloropsis* sp.

Faty acids	Percent of total fatty acids
12:0	0.3± 0.02
14:0	2.6± 0.14
15:0	0.2± 0.05
16:0	0.7± 0.05
16:1 ( $\omega$ -7)	19.0± 0.54
16:2 ( $\omega$ -4)	0.4± 0.02
17:0	0.5± 0.03
16:3 ( $\omega$ -4)	0.6± 0.03
18:0	0.6± 0.05
18:1 ( $\omega$ -9)	3.6± 0.17
18:1 ( $\omega$ -7)	2.0± 0.10
18:2 ( $\omega$ -6)	4.2± 0.08
18:3 ( $\omega$ -6)	0.4± 0.05
18:3 ( $\omega$ -4)	0.2± 0.03
18:3 ( $\omega$ -3)	1.4± 0.08
18:4 ( $\omega$ -3)	0.3± 0.05
20:1 ( $\omega$ -9)	0.0± 0.00
20:2 ( $\omega$ -6)	0.0± 0.00
20:3 ( $\omega$ -6)	0.5± 0.07
20:4 ( $\omega$ -6)	3.8± 0.53
20:3 ( $\omega$ -3)	0.3± 0.06
20:4 ( $\omega$ -3)	0.2± 0.06
20:5 ( $\omega$ -3)	24.25± 3.45
22:5 ( $\omega$ -6)	0.0± 0.00
22:5 ( $\omega$ -3)	0.1± 0.04
22:6 ( $\omega$ -3)	0.5 ± 0.07

As can be seen from the Table 1, 24-25% of the oil is calculated as EPA and 0.5% as DHA. These results are similar to previous studies of [4, 5, 6, 7, 16-21].

#### Amino acid composition

The results on amino acid composition of *Nannochloropsis* sp. was summarized in Table 2.

**Table 2.** Percent of total amino acid composition of *Nannochloropsis* sp.

Amino acids	Percentage (%)
Aspartic Acid	8.35 ± 1.75
Serine	5.36 ± 1.68
Glutamic	14.14 ± 2.67
Glycine	6.20 ± 1.34
Histidine	0.71 ± 0.03
Arginine	5.55 ± 1.15
Threonine	6.29 ± 1.45
Alanine	1.85 ± 0.35
Proline	16.35 ± 3.56
Tyrosine	1.37 ± 0.05
Valine	5.97 ± 1.24
Methionine	2.44 ± 0.53
Lysine	9.33 ± 1.75
Isolucine	1.59 ± 0.53
Leucine	12.55 ± 2.27
Phenylalanine	2.55 ± 0.74
Taurine	0.0 ± 0.00

Amino acids in *Nannochloropsis* were found to vary between 0.00 ± 0.00% (for Taurine) and 16.35 ± 3.56% (for Proline) in total amino acids and showed similarities to the previous studies [4,5,17,19,21].

#### 4. Discussions

The aquaculture sector worldwide includes microalgae farming since several species, such as *Nannochloropsis* (Eustigmatophyceae), are used in aquaculture. Enhancing the nutritional content (prote-ins, carotenoids, fatty acids, etc.) of *Nannochloropsis* cultivated in mass cultures has the greatest aquaculture potential. This has a favorable impact on the physical and general health of the generated creatures, including the larvae of crabs (*Callinectes sapidus*). For the larvae of mollusks, crustaceans, fish hatchlings, or rotifers in aquaculture—all sources of biomass—*Nannochloropsis* spp. are employed in a variety of ways. These include direct use as unprocessed cells (live feed), as a means of bolstering the corresponding food chain, or as processed biomass that can be supplemented with food. Aquaculturists frequently use open systems outdoors or a variety of closed photobioreactors to handle the in-house growing of *Nannochloropsis* for food.

In addition to its nutritional value, *Nannochloropsis* sp. has a positive environmental impact on fish, crustacean, and mollusc aquaculture. This includes improved oxygen production, CO<sub>2</sub> consumption, waste nutrient management, and antibacterial activity. The so-called "green-water technique," which involves introducing *Nannochloropsis* to rearing ponds, has resulted in significantly improved growth and survival rates for the larval and juvenile stages of many freshwater and marine species than the more conventional clear-water techniques.

#### **Conflict of Interest**

The author(s) declare that they have no conflicts of interest regarding this article.

#### **Statement of Research and Publication Ethics**

The author(s) declare that this study complies with research and publication ethics.

#### **References**

- [1] Hibberd, D. J. (1981). Notes on the taxonomy and nomenclature of the algal classes Eustigmatophyceae and Tribophyceae (synonym Xanthophyceae). *Botanical Journal of the Linnean Society*, 82(2), 93–119.
- [2] Fawley (2007). Observations on the Diversity and Ecology of Freshwater *Nannochloropsis* (Eustigmatophyceae), with Descriptions of New Taxa. *Protist.*, 158 (3), 325–336.
- [3] Lubian, L. M.; et al. (2000). *Nannochloropsis* (Eustigmatophyceae) as source of commercially valuable pigments. *Journal of Applied Phycology*, 12 (3/5): 249–255.
- [4] Boussiba, S., Vonshak, A., Cohen, Z., Avissar, Y., Richmond, A. (1987). Lipid and biomass production by the halotolerant microalga *Nannochloropsis salina*. *Biomass*, 12, 37–47.
- [5] Canini, D., Ceschi, E., Perozeni, F. (2024). Toward the Exploitation of Sustainable Green Factory: Biotechnology Use of *Nannochloropsis* spp. *Biology*, 13, 292.
- [6] Demirbaş, A., and Demirbaş, M. F. (2011). Importance of algae oil as a source of biodiesel. *Energy Conversion and Management*. 52, 163-170.
- [7] Assaf Sukenik, Y. C. T. B. (1989). Regulation of fatty acid composition by irradiance level in the Eustigmatophyte *Nannochloropsis* sp. *Journal of Phycology*. 25(4), 686–692.
- [8] Guillard R.R.L. (1975). Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates. In: Culture of marine invertebrate animals (Ed. by W. L. Smith & M.H. Chanley), 29–60. Plenum Press, New York, USA.
- [9] Rodolfi, L., Zittelli, Chini, et al. (2008). Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*. 102(1), 100–112.

- [10] Simionato, D., Block, M. A., Rocca, N. L., Jouhet, J., Maréchal, E., Finazzi, G., Morosinotto, T. (2013). The response of *Nannochloropsis gaditana* to nitrogen starvation includes de novo biosynthesis of triacylglycerols, a decrease of chloroplast galactolipids, and reorganisation of the photosynthetic apparatus. *Eukaryotic Cell*, 12(5), 665–676.
- [11] Dong, H. P., Williams, E., Wang, D. Z., Xie, Z. X., Hsia, R. C., Jenck, A., Halden, R., Li, J., Chen, F., and Place, A. R. (2013). Responses of *Nannochloropsis oceanica* IMET1 to long-term nitrogen starvation and recovery. *Plant Physiology*, 162(2), 1110–1126.
- [12] Gani, P., Sunar, N. M., Matias-Peralta, H. et al (2016). Influence of initial cell concentrations on the growth rate and biomass productivity of microalgae in domestic wastewater. *Appl Ecol Environ Res* 14, 399–409. [https://doi.org/10.15666/aeer/1402\\_399409](https://doi.org/10.15666/aeer/1402_399409) [7] El Gamal, A. A. (2010). Biological importance of marine algae. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 18(1), 1-25.
- [13] Liu, J., Liu, Y., Wang, H., and Xue, S. (2015). Direct transesterification of fresh microalgal cells. *Bioresource Technology*, 176, 284–287.
- [14] Meng, Y., Jiang, J., Wang, H., Cao, X., Xue, S., Yang, Q., and Wang, W. (2015). The characteristics of TAG and EPA accumulation in *Nannochloropsis oceanica* IMET1 under different nitrogen supply regimes. *Bioresource Technology*, 179, 483–489.
- [15] Gao, G., Clare, A. S., Rose, C., and Caldwell, G. S. (2017). Reproductive sterility increases the capacity to exploit the green seaweed *Ulva rigida* for commercial applications. *Algal Research*, 24,64–71.
- [16] Ganuza, E., Etomi, E. H., Olson, M., and Whisner, C.M. (2024). Omega-3 eicosapentaenoic polar-lipid rich extract from microalgae *Nannochloropsis* decreases plasma triglycerides and cholesterol in a real-world normolipidemic supplement consumer population. *Front Nutr.*, 6, 11, 1293909.
- [17] Khan, M. I., Shin, J. H., Kim, J. D. (2018). The promising future of microalgae: current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products. *Microbial Cell Factories*, 17, 36.
- [18] Abishek, P., M., Patel, J., and Prem Rajan, A. (2014). Algae oil: a sustainable renewable fuel of future. *Biotechnology Research International*.
- [19] Ünver Alçay, A., Bostan, K., Dinçel, E., Varlık, C. (2017). Alglerin insan gıdası olarak kullanımı. *Aydın Gastronomy*, 1(1), 47-59.
- [20] Villarruel-López, A., Ascencio, F., Nuño, K. (2017). Microalgae, a potential natural functional food source – a review. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 67(4), 251-263.
- [21] Ye, Y., Liu, M., Yu, L., Sun, H., Liu, J. (2024). *Nannochloropsis* as an Emerging Algal Chassis for Light-Driven Synthesis of Lipids and High-Value Products. *Mar. Drugs*, 2024, 22, 54.



Research Article

## Teleparallel Energy Density within the Framework of Rainbow Gravitation Theory for A Spatial Self-Similar, Local Rotational Symmetric Model

Sibel KORUNUR <sup>1,\*</sup>  and Murat KORUNUR <sup>2</sup> 

Received: 08.05.2024

Accepted: 16.06.2024

<sup>1</sup> Tunceli Vocational School, Munzur University, Tunceli, Türkiye;  
skorunur@munzur.edu.tr

<sup>2</sup> Faculty of Engineering, Munzur University, Tunceli, Türkiye;  
mkorunur@munzur.edu.tr

\*Corresponding author

**Abstract:** It is known that the general theory of relativity provides valuable answers about our universe. General relativity theory is used to describe space, time, and mass-energy interactions, while quantum theory is used to explain the behavior and interactions of microscopic particles. The gap between these two theories reveals the need to develop a unified theory of "quantum gravity". However, so far no universal theory has yet been found that fully resolves this conflict. This is a big puzzle that physicists have been working on for a long time, and unifying these two theories harmoniously is one of the biggest challenges in modern physics. One of the theories put forward for this purpose is the "Rainbow" theory of gravity. In this study, Einstein, Bergmann-Thomson and Landau-Lifshitz energy densities are calculated for a spatial self-similar, locally rotationally symmetric model using teleparallel geometry within the framework of the Rainbow theory of gravity. However, the results obtained are evaluated using rainbow functions that are well known in the literature. The obtained results are rewritten as explicit forms of energy densities for Einstein, Bergman-Thomson and Landau-Lifshitz representations using  $f_1(\chi) = 1/(1 - \chi)$  and  $f_2(\chi) = 1$  rainbow functions. Accordingly, it has been shown that the test particle changes its energy density for the Einstein and Bergmann-Thomson energy-momentum prescriptions but does not change the energy density for the Landau-Lifshitz energy-momentum prescription.

**Keywords:** Teleparallel theory; rainbow theory of gravity; energy-momentum

## Uzaysal Öz-Benzer, Yerel Dönel Simetrik Model için Gökkuşığı Kütleçekim Kuramı Çerçevesinde Teleparalel Enerji Yoğunluğu

**Özet:** Genel görelilik kuramının evrenimiz hakkında çok değerli cevapları verdiğini biliyoruz. Genel görelilik, uzay, zaman ve kütle-enerji etkileşimlerini açıklamak için kullanılırken, kuantum kuramı, mikroskobik parçacıkların davranışını ve etkileşimlerini açıklamak için kullanılır. Bu iki kuram arasındaki uçurum, birleşik bir teori olan "kuantum kütleçekimi" teorisinin geliştirilmesi gerekliliğini ortaya koyar. Ancak, şu ana kadar bu çatışmayı tam olarak çözen evrensel bir teori henüz bulunamamıştır. Bu, fizikçilerin uzun zamandır üzerinde çalıştığı büyük bir bulmacadır ve bu iki kuramın uyumlu bir şekilde birleştirilmesi, modern fizikteki en büyük zorluklardan biridir. Bu amaca yönelik olarak ortaya konan kuramlardan birisi de "Gökkuşığı" kütleçekim kuramıdır. Bu çalışmada Gökkuşığı kütleçekim

kuramı çerçevesinde tele paralel geometri kullanılarak uzaysal öz-benzer, yerel dönel simetrik model için Einstein, Bergmann-Thomson ve Landau-Lifshitz enerji yoğunlukları hesaplanmaktadır. Bununla birlikte elde edilen sonuçlar için literatürde iyi bilinen gökkuşağı fonksiyonları kullanılarak bir değerlendirme yapılmaktadır. Elde edilen sonuçlar  $f_1(\chi) = 1/(1 - \chi)$  ve  $f_2(\chi) = 1$  gökkuşağı fonksiyonları kullanılarak Einstein, Bergman-Thomson ve Landau-Liftshitz gösterimleri için enerji yoğunluklarının açık halleri yeniden yazılmıştır. Buna göre, Einstein ve Bergmann-Thomson enerji momentum gösterimleri için test parçacığının enerji yoğunluğunu değiştirdiği ancak Landau-Liftshitz enerji momentum gösterimi için enerji yoğunluğunu değiştirmedeği gösterilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Teleparalel kuram; gökkuşağı kütleçekim kuramı; enerji-momentum

---

## 1. Introduction

Our universe is expanding rapidly, as can be seen from Einstein field equations and the data obtained by the Hubble telescope. This expansion can also be defined as the expansion of space time. Within the framework of this expansion, what the energy-momentum density of our universe is or whether localization is possible has been a subject of research for theoretical physicists. As a result of Einstein's efforts to combine the theory of gravity and electromagnetism, the foundations of the teleparallel theory, an alternative theory to the general theory of relativity, were laid. In 1961, after Moller [1]'s study containing his perspective on the energy-momentum puzzle, the solution of the problem accelerated with the writing of the Lagrangian equation for the teleparallel theory. In the late 20th and early 21st centuries, Einstein, Bergmann-Thomson, Landau-Lifshitz, Moller, Weinberg, Tolman, Qadir-Sharif notations were used by physicists such as Virbhadra [2], Xulu [3], Sharif [4], Salti [5], Aydogdu [6] have addressed the energy momentum localization problem within the framework of general relativity theory. However, Vargas [7], Pereira [8], Sharif [9], Salti [10], Aydogdu [11] and Aygün [12] re-investigated the problem within the framework of teleparallel theory. Solutions approaches to the problem have been modified and expanded in both general relativity and teleparallel theory. For these two theories, it can be said that the concept of torsion in the theory of absolute parallelism corresponds to the curvature in general relativity. While the general theory of relativity is successful in explaining many unknown phenomena, it remains incomplete at some points. The most important of these shortcomings is the inability to combine gravity and quantum theory. At this point, the "Rainbow Theory of Gravity" (RTG) appears with a structure that includes quantum contributions. According to the theory, the deformation caused by a test particle in the structure of space-time is discussed. The energy momentum distribution relation for RTG under non-linear Lorentz transformations is given as follows [13]:

$$f_1^2(\chi)E^2 - f_2^2(\chi)p^2 = m^2. \quad (1.1)$$

The symbols  $m, E, p$  here indicate the mass, energy and momentum of the test particle, respectively. In addition,  $f_1(\chi), f_2(\chi)$  are rainbow functions,  $E_p$  is the Planck energy represented by  $\chi = E/E_p$ . In case  $\chi \rightarrow 0$  the normal distribution relation is obtained.

In this study, by mapping  $dt \rightarrow \frac{dt}{f_1(x)}$  and  $dx_j \rightarrow \frac{dx_j}{f_2(x)}$  within the line element depicting space time, Einstein, Bergmann-Thomson and Landau-Lifshitz energy densities are calculated in teleparallel geometry.

## 2. Teleparallel Energy Momentum Prescriptions

In general, the metric tensor  $(g_{\mu\nu})$  plays a very important role in formulating theories of gravity. Tetrad  $(h^a_\mu)$  provides the connection between curved and flat space time, used to describe the structure of space time in the theory of string-parallel gravity:

$$h^a_\mu h_a^\nu = \delta_\mu^\nu, \quad h^a_\mu h_b^\mu = \delta_b^a, \quad g_{\mu\nu} = \eta_{ab} h^a_\mu h^b_\nu. \quad (2.1)$$

Here  $\delta_\mu^\nu$  is the well-known Kronocker-Delta function and  $\eta_{ab} = \text{diag}(-1, +1, +1, +1)$  is the Minkowski flat space-time metric.

Using tetrads, the Weitzenböck coefficients, which are the basic coefficients of this geometry, can be calculated with the following relation [14]:

$$\Gamma^\lambda_{\mu\nu} = h_a^\lambda \partial_\nu h^a_\mu = -h^a_\mu \partial_\nu h_a^\lambda. \quad (2.2)$$

Using the Weitzenböck coefficients, the torsion tensor is written as follows, with anti-symmetric properties:

$$T^\lambda_{\mu\nu} = \Gamma^\lambda_{\nu\mu} - \Gamma^\lambda_{\mu\nu}. \quad (2.3)$$

Freud's superpotentials can be defined using torsion tensor components:

$$U_\beta^{\nu\lambda} = hg_{\beta\mu} \left[ m_1 T^{\mu\nu\lambda} + \frac{m_2}{2} (T^{\nu\mu\lambda} - T^{\lambda\mu\nu}) + \frac{m_3}{2} (g^{\mu\lambda} T_\beta^{\beta\nu} - g^{\nu\mu} T_\beta^{\beta\lambda}) \right]. \quad (2.4)$$

Here  $m_1, m_2, m_3$  are dimensionless coupling constants and  $(m_1 = \frac{1}{4}, m_2 = \frac{1}{2}, m_3 = -1)$  makes general relativity and teleparallel theory equivalent. The Einstein, Bergmann-Thomson and Landau-Lifshitz energy-momentum density in the teleparallel gravity frame are written as follows, respectively;

$$hE_\nu^\mu = \frac{1}{4\pi} \partial_\theta (U_\nu^{\mu\theta}) \quad (2.5)$$

$$hB^{\mu\nu} = \frac{1}{4\pi} \partial_\theta (g^{\mu\lambda} U_\lambda^{\nu\theta}) \quad (2.6)$$

$$hL^{\mu\nu} = \frac{1}{4\pi} \partial_\theta (hg^{\mu\lambda} U_\lambda^{\nu\theta}). \quad (2.7)$$

Here  $E_0^0, B^{00}, L^{00}$  are components of the energy density and  $E_0^i, B^{0i}, L^{0i}$  are components of the momentum density.

### 3. Teleparallel Energy for a Self-Similar, Local Rotational Symmetric Model in a RTG Framework

The line element for a self-similar, locally rotationally symmetric model in curved spacetime is given by [15]:

$$ds^2 = e^{-2\lambda x}[-dt^2 + A^2(t)dx^2 + B^2(t)e^{-2\alpha x}(dy^2 + \kappa^{-2} \sin(\kappa y)dz^2)]. \quad (3.1)$$

The parameters expressed by  $\lambda, \alpha, \kappa$  define the symmetry groups of various models.  $A$  and  $B$  are time dependent functions. Line element in RTG framework is expressed in the form

$$ds^2 = e^{-2\lambda x} \left[ -\frac{1}{f_1^2} dt^2 + \frac{A^2(t)}{f_2^2} dx^2 + \frac{B^2(t)e^{-2\alpha x}}{f_2^2} (dy^2 + \kappa^{-2} \sin(\kappa y)dz^2) \right] \quad (3.2)$$

Now, one can obtain the metric tensor  $g_{\mu\nu}$ , and its inverse  $g^{\mu\nu}$  from the line element (3.2) as follows,

$$g_{\mu\nu} = \begin{bmatrix} -\frac{e^{-2\lambda x}}{f_1^2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{A^2(t)e^{-2\lambda x}}{f_2^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{B^2(t)e^{-2(\lambda+\alpha)x}}{f_2^2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{B^2(t)e^{-2(\lambda+\alpha)x} \sin(\kappa y)}{f_2^2 \kappa^2} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

$$g^{\mu\nu} = \begin{bmatrix} -f_1^2 e^{2\lambda x} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{f_2^2 e^{2\lambda x}}{A^2(t)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{f_2^2 e^{2(\lambda+\alpha)x}}{B^2(t)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{f_2^2 \kappa^2 e^{2(\lambda+\alpha)x}}{B^2(t) \sin(\kappa y)} \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

equations are obtained. Using equation (2.1)  $h^a{}_\mu$  and  $h_a{}^\mu$  can be written as

$$h^a{}_\mu = \begin{bmatrix} \frac{e^{-\lambda x}}{f_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{A(t)e^{-\lambda x}}{f_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{B(t)e^{-(\lambda+\alpha)x}}{f_2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{B(t)e^{-(\lambda+\alpha)x} \sqrt{\sin(\kappa y)}}{f_2 \kappa} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

$$h_a{}^\mu = \begin{bmatrix} f_1 e^{\lambda x} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{f_2 e^{\lambda x}}{A(t)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{f_2 e^{(\lambda+\alpha)x}}{B(t)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{f_2 \kappa e^{(\lambda+\alpha)x}}{B(t) \sqrt{\sin(\kappa y)}} \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Using metric tensor and tetrads, Weitzenböck coefficients are obtained as follows:

$$\Gamma^0_{01} = \Gamma^1_{11} = -\lambda, \Gamma^1_{10} = \frac{\dot{A}(t)}{A(t)}, \Gamma^2_{20} = \Gamma^3_{30} = \frac{\dot{B}(t)}{B(t)},$$

$$\Gamma^2_{21} = \Gamma^3_{30} = -\alpha - \lambda, \Gamma^3_{32} = \frac{\kappa}{2} \cot \kappa y \tag{3.7}$$

Here  $\dot{A}(t) \equiv \frac{dA}{dt}$ ,  $\dot{B}(t) \equiv \frac{dB}{dt}$  and the torsion tensors are written by

$$T^0_{12} = -T^0_{21} = \lambda, \quad T^1_{01} = -T^1_{10} = \frac{\dot{A}}{A}$$

$$T^2_{02} = -T^2_{20} = T^3_{03} = -T^3_{30} = \frac{\dot{B}}{B},$$

$$T^2_{12} = -T^2_{21} = T^3_{13} = -T^3_{31} = -\alpha - \lambda,$$

$$T^3_{23} = -T^3_{32} = \frac{\kappa}{2} \cot \kappa y \tag{3.8}$$

Using torsion tensors, Freud superpotentials are obtained from equation (2.4) as follows.

$$U_0^{01} = -U_0^{10} = -\frac{B^2(t)(\alpha+\lambda)e^{-2x(\alpha+\lambda)}\sqrt{\sin \kappa y}}{f_1 f_2 \kappa A(t)},$$

$$U_0^{02} = -U_0^{20} = U_1^{12} = -U_1^{21} = \frac{A(t)e^{-2x\lambda} \cos \kappa y}{4 f_1 f_2 \kappa \sqrt{\sin \kappa y}}$$

$$U_1^{01} = -U_1^{10} = \frac{f_1 B(t) A(t) e^{-2x(\alpha+\lambda)} \sqrt{\sin \kappa y} \dot{B}(t)}{f_2^3 \kappa}$$

$$U_2^{02} = -U_2^{20} = U_3^{03} = -U_3^{30} = \frac{f_1 B(t) e^{-2x(\alpha+\lambda)} \sqrt{\sin \kappa y} [B(t)\dot{A}(t) + A(t)\dot{B}(t)]}{f_2^3 \kappa}$$

$$U_2^{12} = -U_2^{21} = U_3^{13} = -U_3^{31} = \frac{B^2(t)(\alpha+2\lambda)e^{-2x(\alpha+\lambda)}\sqrt{\sin \kappa y}}{2 f_1 f_2 \kappa A(t)}. \tag{3.9}$$

After the finding of Freudian superpotentials and using them into the equations (2.5)-(2.6)-(2.7), Einstein, Bergmann-Thomson and Landau-Lifshitz energy-momentum densities were determined respectively.

$$hE_0^0 = \frac{e^{-2x(\alpha+\lambda)} [e^{2x\alpha} \kappa^2 A^2(t) (\cos 2\kappa y - 3) + 32(\alpha+\lambda)^2 B^2(t) \sin^2 \kappa y]}{64\pi f_1 f_2 \kappa A(t) \sin^{3/2} \kappa y} \tag{3.10}$$

$$hB^{00} = \frac{f_1 \kappa^2 A^2(t) (3 - \cos 2\kappa y) - 32 e^{-2x\alpha} f_1 \alpha (\alpha + \lambda) B^2(t) \sin^2 \kappa y}{64\pi f_2 \kappa A(t) \sin^{3/2} \kappa y} \tag{3.11}$$

$$hL^{00} = \frac{e^{-4x(\alpha+\lambda)} B^2(t) [e^{2x\alpha} \kappa^2 A^2(t) - 16(\alpha+\lambda)^2 B^2(t)] \sin \kappa y}{16\pi f_2^4 \kappa^2} \tag{3.12}$$

#### 4. Conclusion and Suggestions

In this study, energy densities of Einstein, Bergmann-Thomson and Landau-Lifshitz are calculated for a self-similar, local rotationally symmetric model within the framework of RTG. Teleparallel geometry is used for the results obtained. As can be seen in Equations (3.10)-(3.11)-(3.12), all densities depend on rainbow functions. For the Einstein representation, the energy density varies inversely with both

the  $f_1$  and  $f_2$  rainbow functions. Bergmann-Thomson energy density varies directly with  $f_1$  and inversely with  $f_2$  rainbow functions. It is noticeable that the Landau-Lifshitz energy density changes only inversely depending on the  $f_2$  rainbow function. If the energy densities are rewritten for one of the well-known rainbow functions in the literature [16],  $f_1 = \frac{1}{1-\frac{E}{E_P}}$ ,  $f_2 = 1$ , then,

Einstein energy densities are obtained as:

$$hE_0^0 = \frac{(1-\frac{E}{E_P})e^{-2x(\alpha+\lambda)}[e^{2x\alpha}\kappa^2A^2(t)(\cos 2\kappa y-3)+32(\alpha+\lambda)^2B^2(t)\sin^2 \kappa y]}{64\pi\kappa A(t)\sin^{3/2} \kappa y} \quad (4.1)$$

As seen in Equation (4.1), increasing the energy of the test particle will cause a decrease in the Einstein energy density.

Bergmann-Thomson energy density is obtained as:

$$hB^{00} = \frac{\kappa^2A^2(t)(3-\cos 2\kappa y)-32e^{-2x\alpha}\alpha(\alpha+\lambda)B^2(t)\sin^2 \kappa y}{64\pi(1-\frac{E}{E_P})\kappa A(t)\sin^{3/2} \kappa y} \quad (4.2)$$

Increasing the energy (E) of the test particle will cause an increase in the Bergmann-Thomson energy density.

Landau-Lifshitz energy density is written as:

$$hL^{00} = \frac{e^{-4x(\alpha+\lambda)}B^2(t)[e^{2x\alpha}\kappa^2A^2(t)-16(\alpha+\lambda)^2B^2(t)]\sin \kappa y}{16\pi\kappa^2} \quad (4.3)$$

Here  $f_2$ , one of the rainbow functions, being 1 causes that the test particle will not affect the Landau-Lifshitz energy density. However, if the  $f_2$  function is different from 1, the change in energy density is an undeniable fact.

An application of Rainbow gravity theory has been made to unify the theory of gravity and quantum theory, which is one of the problems that general relativity suffers from. The study is especially important in terms of shedding light on both the energy-momentum localization problem and the problems of combining Rainbow gravity theory and quantum theory.

### Acknowledgment

This study was presented as an oral presentation at the “Avrasya 10th International Conference on Applied Sciences” on May 2 - 5, 2024, Tbilisi, Georgia.

### Conflict of Interest

The Author report no conflict of interest relevant to this article.

### Research and Publication Ethics Statement

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

## References

- [1] Moller, C. (1958). On the localization of the energy of a physical system in the general theory of relativity. *Ann. Phys.* 4, 347-371.
- [2] Virbhadra, K. S. (1990). Energy associated with a Kerr-Newman black hole. *Physical Review D*, 41(4), 1086-1090.
- [3] Xulu, S. S. (2003). The Energy-Momentum Problem in General Relativity, arXiv:hep-th/0308070.
- [4] Sharif M. and Fatima T. (2005). Energy-momentum distribution: a crucial problem in general relativity, *Int. J. Mod. Phys. A*, 20, 4309-4330.
- [5] Salti M. and Havare A. (2005). Energy-momentum in viscous Kasner-type universe in Bergmann-Thomson formulations, *Int. J. Mod. Phys. A*, 20, 2169-2177.
- [6] Aydogdu O. and Salti M. (2006). Energy density associated with the Bianchi type-II space-time, *Prog. Theor. Phys.*, 115, 63-71.
- [7] Vargas, T. (2004). The energy of the universe in teleparallel gravity. *General Relativity and Gravitation*, 36, 1255-1263.
- [8] Pereira, J. G., Vargas, T. and Zhang, C. M. (2001). Axial-vector torsion and the teleparallel Kerr spacetime. *Classical and Quantum Gravity*, 18(5), 833-842.
- [9] Sharif, M. and Jamil Amir, M. (2007). Teleparallel energy-momentum distribution of lewis-papapetrou spacetimes. *Modern Physics Letters A*, 22(06), 425-434.
- [10] Salti, M. and Aydogdu, O. (2006). Energy in the Schwarzschild-de Sitter spacetime. *Foundations of Physics Letters*, 19, 269-276.
- [11] Aydogdu, O., Salti, M. and Korunur, M. (2005). Energy in Reboucas-Tiomno-Korotkii-Obukhov and Godel-type space-times in Bergmann-Thomson's formulations. *Acta Phys. Slov.*, 55, 537-548.
- [12] Aygün, S. and Tarhan, İ. (2012). Energy-momentum localization for Bianchi type-IV Universe in general relativity and teleparallel gravity. *Pramana - J Phys.*, 78, 531-548.
- [13] Magueijo, J. and Smolin, L. (2004). Gravity's rainbow. *Classical and Quantum Gravity*, 21(7), 1725-1736.
- [14] Hayashi K. and Shirafuji, T. (1979). New general relativity. *Phys. Rev. D* 19(12), 3524-3553.
- [15] Chao, W. Z. (1981). Self-similar cosmological models. *General Relativity and Gravitation*, 13, 625-647.
- [16] Feng, Z. W. and Yang, S. Z. (2017). Thermodynamic phase transition of a black hole in rainbow gravity. *Physics Letters B*, 772, 737-742.

Research Article

## Subcritical Water Oxidation of Diethyl Phthalate Using $H_2O_2$ and $K_2S_2O_8$ as Oxidizing Agents: Application of Box-Behnken Design

Özkan GÖRMEZ\*<sup>id</sup>, Ahmet Murat GİZİR<sup>id</sup>

Received: 17.05.2024

Accepted: 27.06.2024

<sup>1</sup> Mersin University, Faculty of Science, Department of Chemistry, Mersin, Türkiye; ozkan.grmz@gmail.com; agizir@mersin.edu.tr

\* Corresponding author

**Abstract:** Phthalates are known for their harmful effects on human health, including being carcinogenic, toxic, and causing endocrine disruption. Therefore, removing phthalates from aquatic environments is an important issue for researchers. This study aims to compare the efficiency of hydrogen peroxide (HP) and potassium persulfate (PS) oxidants in degrading diethyl phthalate using the oxidant-assisted subcritical water oxidation method. Additionally, the study statistically examines the effect of operational parameters (temperature, oxidant concentration, and treatment time) on diethyl phthalate degradation using the Box-Behnken design. Results indicated that temperature was the primary parameter affecting diethyl phthalate degradation, with both oxidants fitting a quadratic model. The highest total organic carbon (TOC) removal rate (100%) was achieved when potassium persulfate was used as the oxidant in the oxidation experiments. When hydrogen peroxide was used as the oxidant, the maximum TOC removal efficiency was determined to be 87%.

**Keywords:** Advanced Oxidation Processes; Subcritical water oxidation; Response Surface Methodology; Box-Behnken Design; Endocrine disrupting chemicals

## Oksitleyici Ajan Olarak $H_2O_2$ ve $K_2S_2O_8$ Kullanılarak Dietil Ftalatin Subkritik Su Oksidasyonu: Box-Behnken Tasarımının Uygulanması

**Özet:** Ftalatlar insan sağlığı üzerine kanserojen, toksik ve endokrin bozucu gibi zararlı etkileriyle bilinmektedir. Bu nedenle ftalatların sucul ortamlardan uzaklaştırılması araştırmacılar için önemli bir konudur. Bu çalışma, oksidant destekli subkritik su oksidasyon yöntemini kullanarak, dietil ftalatin parçalanmasında hidrojen peroksit (HP) ve potasyum persülfat (PS) oksidanlarının etkinliğini karşılaştırmayı amaçlamaktadır. Buna ek olarak çalışma, Box-Behnken tasarımını kullanarak operasyonel parametrelerin (sıcaklık, oksidan konsantrasyonu ve işlem süresi) dietil ftalat bozunması üzerindeki etkisini istatistiksel olarak da incelemektedir. Ayrıca çalışma, Box-Behnken tasarımını kullanarak operasyonel parametrelerin (sıcaklık, oksidan konsantrasyonu ve işlem süresi) dietil ftalat bozunması üzerindeki etkisini istatistiksel olarak da incelemektedir. Elde edilen sonuçlar, dietil ftalat bozunmasını etkileyen birincil parametrenin sıcaklığın olduğunu ve her iki oksidant için ikinci dereceden bir modele uyduğunu gösterdi. Oksidasyon deneylerinde en yüksek toplam organik karbon (TOC)



giderim oranı (%100) potasyum persülfat kullanıldığında elde edilmiştir. Hidrojen peroksit kullanıldığında ise maksimum TOC giderim veriminin %87 olduğu belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** İleri oksidasyon teknikleri; subkritik su oksidasyonu; cevap yüzey Metodu; Box-Behnken dizaynı; endokrin bozucu kimyasallar

---

## 1. Introduction

Phthalates/phthalate esters (PAEs) are common plasticizers used to increase the flexibility and durability of polymer-based materials. It is used extensively in many different fields, especially in the production of PVC products, toys, synthetic fibers, paint pigments, insect repellent, medical products and cosmetics [1,2]. It is known that the annual consumption of phthalates, which has been used in many industries since the 1920s, is over 1 million tons only in China, and approximately 90% of this is in the PVC sector [3]. PAEs, are widely used due to their low cost production and versatile chemical properties, are generally connected to the product structure by weak van der Waals forces or hydrogen bonds, so they are easily separated from the products and quickly transported to the environment. As a result, they spread easily to the environment and pollute the water, soil and air [2,3]. Phthalates, which are on the list of carcinogenic and endocrine disrupting chemicals, have many toxic and mutagenic effects, as well as negative effects on the reproductive systems of humans and animals [4,5]. Phthalates have been shown to be distributed in surface waters and river bottoms at various concentrations (ng/L to mg/L). Therefore, phthalate members such as dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate etc. have been classified as priority pollutants by organizations such as the China National Environmental Monitoring Center, the US EPA and the EU [1,6]. It is an important issue to remove both the wastewater and natural water resources contaminated with these chemicals, which pose such serious dangers to the environment and human health.

Advanced Oxidation Processes (AOPs), used in recent years, have become an important method used in the degradation of toxic and stable organic pollutants [7]. In this method, which is based on the production of radicals such as  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  radicals nonselectively attack target organic molecules and mineralize them by breaking them into molecules such as  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  [8]. One of the popular AOPs method used to degrade organic pollutants in water is subcritical water oxidation (SWO) process. The popularity of SWO in recent years is attributed to its applicability to wastewater containing a wide range of pollutants and its being an environmentally friendly process. The main advantage of this process is that the application of various conditions in which the pressure can be applied at values sufficient to keep water in the liquid phase while keeping the temperature between 373-647 K. Another advantage of the method is the availability of oxidants such as  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (HP) and  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (PS) that will increase radical production [9-11].

While carrying out all these experimental studies, determining the effect of each experimental parameter on the result and the synergistic effects of the parameters requires very time-consuming and costly processes. Response surface methodology (RSM) is a highly effective statistical program used to determine the effects of these system variables and perform experimental modeling. Compared to traditional optimization methods, RSM provides more useful information with fewer experiments to determine the effects of variables on the system [12,13]. The Box-Behnken design (BBD) which is a member of RSM, is a free, spherical, rotational quadratic design consisting of the center point and midpoints of the edges of the cube. However, the BBD allows calculation of the response function at intermediate levels and, through careful design and analysis of experiments, allows prediction of system performance at any experimental point studied [14,15].

In the current study, the degradation of diethyl phthalate (DEP), which is a low molecular weight member of the phthalate family and poses serious risks to the environment and human health, was performed oxidant assisted subcritical water oxidation using HP or PS. During the SWO process, the oxidation efficiency of DEP was calculated by the total organic carbon (TOC) contents. Within the scope

of the study, the effects of temperature (K), oxidant concentration (mM) and processing time (min) as system variables, on the oxidation efficiency of DEP were examined using RSM and BBD.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Diethyl phthalate ( $C_{12}H_{14}O_4$ ) was purchased from Sigma-Aldrich (USA). Potassium persulfate ( $K_2S_2O_8$ ) and hydrogen peroxide (30% wt,  $H_2O_2$ ) were obtained from Merck (Germany). Nitrogen gas ( $N_2$ ) gas was supplied by Linde gas (Turkey). Ultra-pure water used in all stages of the study was prepared using Millipore Milli-Q Advantage A10.

### 2.2. Box-Behnken Design of Oxidant Assisted Subcritical Water Oxidation

Box-Behnken design (Design Expert V11, Germany) was used to reveal the effect of independent variables on the oxidation of DEP by oxidant assisted SWO process. The BBD experimental matrix has 3 levels (-1, 0, +1) and temperature (373-473 K), processing time (20-60 min) and oxidant concentration (20-50 mM) were applied as independent parameters. The experiments were carried out in three repetitions and the results were depicted in Table 1.

### 2.3. Subcritical Water Oxidation Process and Analysis

Oxidation experiments of diethyl phthalate were carried out using a fixed bed high pressure reactor made of stainless steel with a volume of 200 mL (hand-made). A 100 mg/L stock aqueous solution of DEP used in SWO process. In oxidation experiments, 150 mL of DEP solution placed in the steel reactor and a certain amount of oxidant was added to the solution in the reactor. The reactor was purged with  $N_2$  gas to evacuate the remaining air. To ensure subcritical conditions, the reactor was pressurized with  $N_2$  gas at 30 bar and the experiment was performed to the specified temperature and processing time. After the processing time for each experiment was completed, the reactor was rapidly cooled by immersion in an ice bath, degassed when it reached room temperature and a 20 mL sample was taken for analysis and stored at +4 °C. Total Organic Carbon (TOC) measurements of samples were performed by a standard method using a TOC cell kit and Merck Nova 30 A spectroquant photometer [16].

## 3. Results and Discussion

### 3.1 The Evaluation of Box Behnken Design Results for the Oxidation of Diethyl Phthalate using Hydrogen Peroxide and Potassium Persulfate as Oxidants

The experimental TOC removal percentages of DEP obtained by BBD using HP and PS oxidants were shown in Table 1. As depicted from Table 1, the maximum TOC removal efficiency using HP was obtained as 84.01% after 40 min, at 373 K and 50 mM of HP, while the minimum TOC removal value was 43.71% after 40 min at 473 K and using 20 mM of HP. In case of using PS oxidant, the maximum 91.95% TOC removal was achieved at the end of the 60 min experimental period at 473 K and a concentration of 35 mM PS. Also, the minimum % TOC removal value was determined as 68.85% after 40 min at 373 K and using of 20 mM PS. The quadratic models were proposed for both oxidants. Table 1 also shows the TOC removal efficiencies predicted by the proposed models.

**Table 1.** The experiments and predicted of TOC removal results were obtained using the Box-Behnken design

Run	$X_1$ T (K)	$X_2$ t (min)	$X_3$ $C_{ox}$ (mM)	TOC Removal (%)			
				HP		PS	
				Exp.	Pred.	Exp.	Pred.
1	373 (-1)	40 (0)	50 (+1)	84.01	82.44	77.73	78.39
2	423 (0)	40 (0)	35 (0)	50.29	49.68	73.98	74.42
3	373 (-1)	20 (-1)	35 (0)	73.28	73.53	72.87	72.90
4	473 (+1)	60 (+1)	35 (0)	54.29	54.04	91.95	91.92
5	373 (-1)	60 (+1)	35 (0)	75.79	77.17	76.93	76.91
6	423 (0)	20 (-1)	50 (+1)	54.14	55.45	77.11	76.42
7	423 (0)	40 (0)	35 (0)	49.80	49.68	74.29	74.42
8	473 (+1)	20 (-1)	35 (0)	50.86	49.48	84.23	84.26
9	373 (-1)	40 (0)	20 (-1)	68.86	68.80	68.85	68.18
10	473 (+1)	40 (0)	50 (+1)	58.71	58.78	89.75	90.42
11	423 (0)	60 (+1)	20 (-1)	47.29	45.98	72.51	73.20
12	423 (0)	60 (+1)	50 (+1)	62.58	62.77	91.44	90.88
13	423 (0)	20 (-1)	20 (-1)	45.29	45.10	75.28	75.92
14	423 (0)	40 (0)	35 (0)	49.43	49.68	74.39	74.42
15	473 (+1)	40 (0)	20 (-1)	43.71	45.28	83.19	82.53
16	423 (0)	40 (0)	35 (0)	49.63	49.68	74.44	74.42
17	423 (0)	40 (0)	35 (0)	49.26	49.68	75.03	74.42

The compatibility of the quadratic model for the subcritical water oxidation of DEP was statistically evaluated with the analysis of variance (ANOVA). Table 2 shows the ANOVA results of the reduced quadratic models obtained using BBD.

The low  $p$ -values ( $< 0.0001$ ) of the quadratic models and the  $F$ -values of 172.09 and 143.48 obtained for HP and PS oxidants, respectively, indicate that the experimental results are highly fitted with the proposed quadratic model. Terms with  $p$ -values lower than 0.05 have significant effects on the model. From Table 2, the high linear effects of the 3 independent variables ( $X_1$ ,  $X_2$ , and  $X_3$ ) can be seen in DEP oxidation with the SWO method for both oxidants. While only the quadratic effect of temperature ( $X_1^2$ ) was high when HP oxidant was used, it can be seen from the small  $p$ -values and high  $F$ -values that quadratic effects are important in all three variables ( $X_1^2$ ,  $X_2^2$ , and  $X_3^2$ ) when PS oxidant is used. Among the interactive effect of the independent variables, the only important term belongs to between proceeding time and oxidant concentration ( $X_2X_3$ ). In addition, the  $p$ -value of lack of fit for HP and PS expressed that only 0.68 and 3.19% error due to noise, respectively.

**Table 2.** ANOVA results of the reduced quadratic models

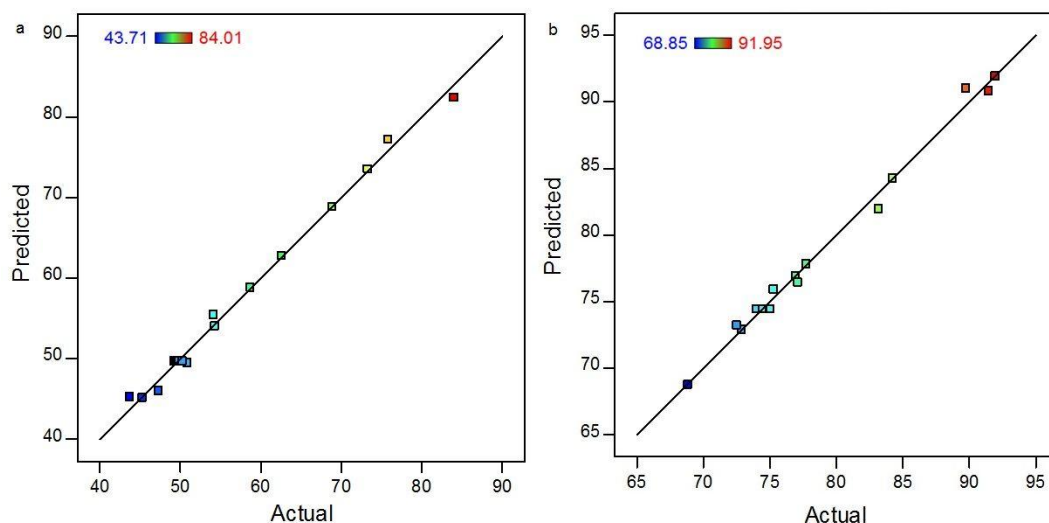
Source	HP			PS		
	Mean Square	$F$ -value	$p$ -value prob $> F$	Mean Square	$F$ -value	$p$ -value prob $> F$

Model	279.85	172.09	<0.0001	784.01	143.48	<0.0001
$X_1$	1113.21	684.53	<0.0001	347.77	509.14	<0.0001
$X_2$	33.54	20.62	0.0019	68.12	99.73	<0.0001
$X_3$	368.43	226.55	<0.0001	163.77	239.77	<0.0001
$X_1X_2$	0.21	0.13	0.7277	3.33	4.88	0.0582
$X_2X_3$	10.37	6.38	0.0355	73.10	107.02	<0.0001
$X_1^2$	677.54	416.63	<0.0001	65.15	95.38	<0.0001
$X_2^2$	5.94	3.65	0.0924	41.45	60.69	<0.0001
$X_3^2$	8.92	5.48	0.0473	9.76	14.28	0.0054
Residual	1.63			0.68		
Lack of Fit	3.10	19.72	0.0068	1.22	8.35	0.0319
Pure Error	0.16			0.15		

**Table 3.** Regression and correlation analysis of quadratic models

Model	Standart deviation	Mean	C.V %	PRESS	$R^2$	$R^2$ adjusted	$R^2$ predicted	Adequate Precision
HP	1.28	56.90	2.24	139.95	0.9942	0.9884	0.9378	40.20
PS	0.83	78.47	1.05	41.68	0.9931	0.9862	0.9472	38.51

With the help of the regression and correlation analysis results shown in Table 3, the reliability of the reduced quadratic models obtained with the BBD were evaluated for both oxidants. Adequate Precision values, which are an indicator of the usability of the model and must be greater than 4, were calculated as 40.20 and 38.51 for HP and PS, respectively. Adequate precision is a measure of the signal-to-noise ratio and compares the range of predicted values with the average prediction error at design points. While the correlation coefficient values of  $R^2$ , adjusted  $R^2$  and predicted  $R^2$  were calculated as 0.9942, 0.9884 and 0.9378 for HP, incase PS oxidant these correlation coefficients were 0.9931, 0.9862 and 0.9472, respectively. The difference between the adjusted  $R^2$  and the predicted  $R^2$  values for both quadratic models is less than 0.2, indicating the perfect agreement between the experimental values and the predicted values calculated with the help of the model. Also, the fit of the models was depicted in Fig. 1.



**Figure 1.** The actual values vs predicted values of the TOC removal efficiency of Diethyl phthalate using **a)** HP, and **b)** PS.

The quadratic polynomial equations derived by the RSM for the oxidation of diethyl phthalate with HP and PS were shown in Eqs. (3.1 and 3.2), respectively. With the help of these equations, the % TOC removal values can be calculated at any operating point at the intervals for the temperature (373-473 K), the experiment time (20-60 min), and the oxidant concentration (20-50 mM). ANOVA results give the effective terms on the model as discussed before. In addition, quadratic polynomial equations are useful in revealing which parameter affects the response in which direction [17,18]. For both oxidants, the most effective linear term in DEP oxidation was temperature. However, while the temperature ( $X_1$ ) increase had a decreasing effect on TOC removal when using HP oxidant, it enhanced the oxidation efficiency performed in the case of PS oxidant. It seems that the parameter that has the least impact on the response among the independent variables is processing time ( $X_2$ ). However, the interactive (synergistic) effect of processing time and oxidant concentration ( $X_2X_3$ ) was positive on TOC removal efficiency.

$$\text{TOC Removal (\%)} = +49.68 - 11.80X_1 + 2.05X_2 + 6.79X_3 + 0.23X_1X_2 + 1.61X_2X_3 + 12.69X_1^2 + 1.19X_2^2 + 1.46 X_3^2 \quad (3.1)$$

$$\% \text{TOC Removal (Y)} = +74.42 + 6.59X_1 + 2.92X_2 + 4.52X_3 + 0.91X_1X_2 + 4.27X_2X_3 + 3.93X_1^2 + 3.14X_2^2 + 1.52 X_3^2 \quad (3.2)$$

In the SWO process where PS oxidant is used, the quadratic effect of all three independent variables is lower than the linear effects, also they were positive effects. However, it is seen that the quadratic effect of temperature was greater in the process using HP oxidant.

### 3.2 SWO Oxidation of Diethyl Phthalate using Oxidants

The use of hydrogen persulfate in subcritical water oxidation supports the formation of various oxygenated reactive species (ROS), especially hydroxyl radicals with high oxidation potential ( $E^0 = 2.8$  V) due to Eqs. (3.3-3.7) [14,16].



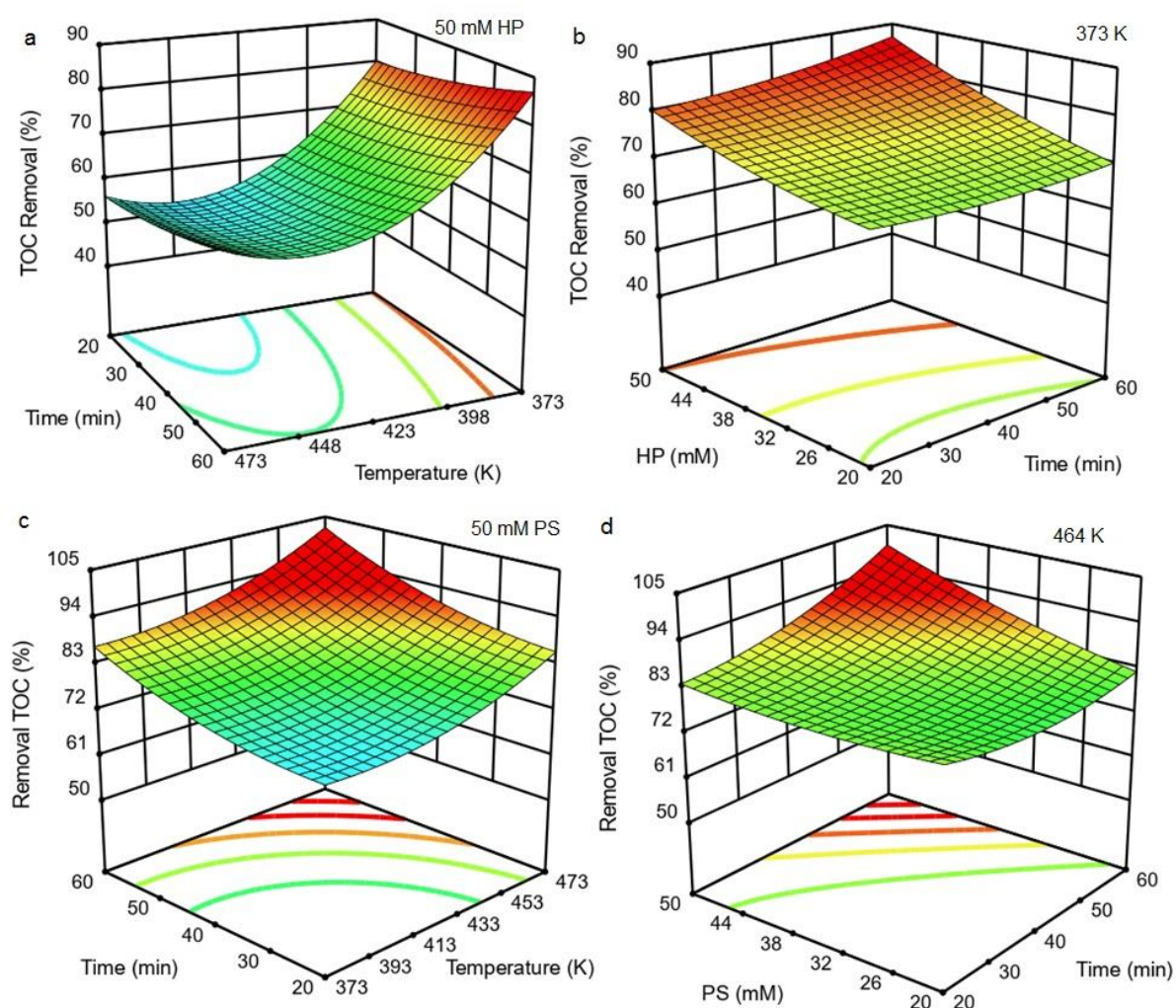
The effect of each experimental variable on the oxidation of DEP can be examined in detail using 3D graphics obtained from the RSM using BBD. For the TOC removal efficiency of DEP, any of the parameters determined as the system variable which are temperature ( $X_1$ ), processing time ( $X_2$ ), and HP or PS concentration ( $X_3$ ) can be kept constant and the dual effects of the independent variables can be discussed.

Fig 2a show the processing time and temperature effects on TOC removal efficiency by keeping the HP concentration at 50 mM. In the SWO process with HP as an oxidant, it is seen that DEP oxidation occurs more effectively at low temperatures. It can be said that the temperature increase contributes to the decomposition of HP into water and oxygen rather than the reactions that support the formation of radicals. After 60 min of processing, 87.02% TOC removal was achieved at 373 K, and this value decreased to 61.40% when the temperature was increased to 430 K. The increase in TOC removal to 63.89% by increasing the temperature to 473 K indicates that DEP oxidation increases as subcritical conditions are approached. Fig 2b illustrates the effect of HP concentration and time at 373 K on DEP oxidation. It is observed that processing time is not a very effective parameter at low HP concentrations, but when the HP concentration is above 40 mM, increasing time acts to increase DEP oxidation. The low TOC removal data obtained when low HP concentration is applied reveals that the conversion efficiency of HP to hydroxyl radical has been low. For this reason, hydrogen peroxide concentrations may higher than the theoretically required amount increased the oxidation efficiency.

When the SWO results in which persulfate was used as oxidant were examined, higher DEP oxidation efficiencies were achieved compared to HP. The effect of temperature and time on TOC removal under conditions where the PS concentration was kept constant at 50 mM is given in Fig. 2c. After SWO performed for 20 min at 373 and 474 K temperatures, TOC removals were determined as 74.67 and 83.72%, respectively, and by increasing the time to 60 min, the change rate was determined as 13% and TOC removal reached 100% at 474 K. Thermal activation of persulfate allows the formation of the sulfate radical ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) due to cleavage of the peroxide bond is given in Eq. (3.8) [19]. The sulfate radical has high oxidation potential ( $E^0 = 2.5\text{-}3.1$  V), similar to the hydroxyl radical. However, it also has advantages over the hydroxyl radical, such as being longer lasting, showing activity in a wide pH range, and being less affected by inorganic species that act as radical scavengers [20,21]. In fact, the formed sulfate radical reacts with water supports the formation of hydroxyl radical following Eq. (3.9).



According to the SWO results performed at 464 K, it was determined that for effective DEP oxidation (> 81%), the PS concentration should be kept above 30 mM and the processing time should be kept above 40 min (Fig. 2d). When the time and PS concentration were increased to the highest level at the same temperature value, i.e. 60 min and 50 mM, 100% TOC removal was achieved.



**Figure 2.** Effect of (a) temperature and time at 50 mM HP, (b) HP concentration and time at 373 K, (c) temperature and time at 50 mM PS, (d) HP concentration and time at 464 K on TOC removal of DEP.

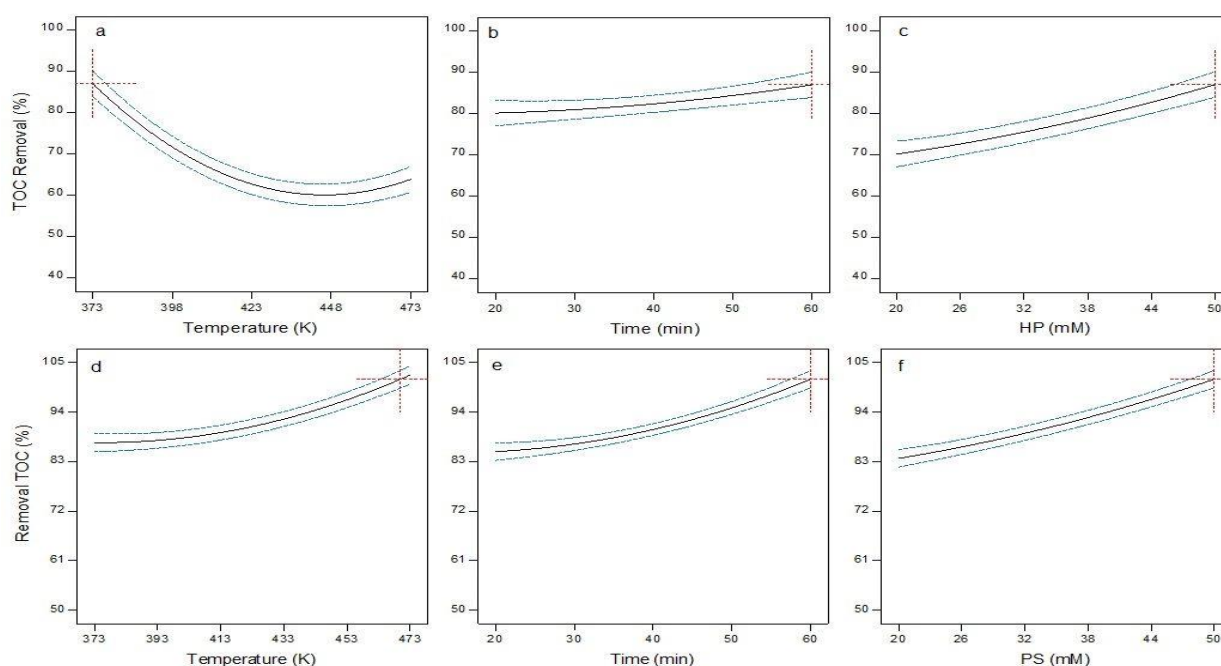
In Table 4, the optimum conditions obtained statistically by the BBD and which can be used for the oxidation of diethyl phthalate with HP and PS are given. While obtaining these optimum conditions,

experimental conditions were selected where the model could reach maximum TOC removal percentages. The important point is that the closer the acceptability value is to 1, the closer the results to be obtained from the system will be to the statistical data, that is, the correct results will be obtained. For example, if the researcher's goal is only to obtain the highest TOC removal % possible, they can achieve 87.0% TOC removal at the end of the 60 min experiment period by using 50 mM HP at 373 K temperature, as seen in Table 4. Additionally, if it is desired to obtain the highest possible % TOC removal for diethyl phthalate using PS, 100% TOC removal can be achieved at the end of the experiment period of 59 min by using 49.8 mM PS at 469 K temperature.

**Table 4.** The Optimum conditions obtainable in the Response Surface Method for the oxidation of diethyl phthalate with HP and PS

No	HP				No	PS				Desirability
	T (K)	T (min)	C <sub>HP</sub> (mM)	TOC Removal (%)		T (K)	T (min)	C <sub>PS</sub> (mM)	TOC Removal (%)	
1	373	60	50.0	87.0 ±1.3	1	469	59	49.8	100.1±0.8	1
2	373	60	49.9	86.9 ±1.3	2	469	60	49.3	100.2±0.8	1
3	373	60	49.1	86.4 ±1.3	3	472	58	49.3	100.3±0.8	1

The effects of each independent variable on the response under the conditions recommended as optimum for both oxidants are seen more clearly in Fig. 3. The main disadvantage of advanced oxidation methods is their application costs, because of this time, temperature and oxidant concentrations have been at average values in this study. However, it is possible to obtain more effective results at higher concentrations of both oxidants.



**Figure 3.** Effect of independent variables on the recommended optimum conditions for DEP oxidation



by (a-c) HP (373 K, 60 min, 50 mM HP) and (d-f) PS (470 K, 60 min, 50 mM PS) oxidant-assisted SWO method.

The quadratic models created by the Box-Behnken design (BBD) for the oxidation of diethyl phthalate using HP or PS as oxidants were validated by comparing the predicted TOC removal percent values with the experimental results obtained from random experimental points. Table 5 shows that the predicted values were in agreement with the experimental values, indicating that the models accurately represent the oxidation process for DEP using HP or PS oxidant.

**Table 5.** *The result of validation experiments for the oxidation of diethyl phthalate*

Oxidant	Run	T (K)	t (min)	C <sub>ox</sub> (mM)	TOC Removal (%)	
					Experimental	Predicted
HP	1	398	45	40	66.09±1.09	61.87±1.27
	2	433	30	30	41.69±1.22	45.25±1.27
PS	1	373	60	50	87.23±1.04	87.53±0.82
	2	443	60	50	92.72±1.24	94.43±0.82

#### 4. Conclusion

Phthalates are a class of chemicals known for their significant industrial use and their impact as endocrine disruptors. The release of wastewater containing phthalates into the environment poses a critical concern due to the potential negative consequences on both the environment and human health. Although there are a limited number of studies in the literature investigating phthalate degradation using advanced oxidation processes, no direct study using the subcritical water oxidation method has been found for diethyl phthalate. For this reason, the degradation of diethyl phthalate in aquatic environments by the subcritical water oxidation method carried out in this study, together with the high removal results obtained and the statistical evaluations and optimization of the method, is a guide for similar studies to be conducted in the future.

This study aimed to develop an effective method for treating wastewater containing diethyl phthalate using the oxidant-assisted subcritical water oxidation process. The researchers conducted detailed statistical evaluations of the oxidation process for diethyl phthalate, utilizing ANOVA tests with the Design Expert program. The results helped determine the optimum oxidation conditions for the treatment process. When hydrogen peroxide (HP) was used as the oxidant in the subcritical water oxidation (SWO) for diethyl phthalate, the maximum total organic carbon (TOC) removal was 87.0%. The optimum conditions were found to be a temperature of 323 K, a concentration of 50 mM HP, and a processing time of 60 minutes. It was observed that increasing the temperature was effective in reducing the oxidation of diethyl phthalate in the HP-supported SWO method.

On the other hand, higher oxidation values (100%) were achieved with potassium persulfate (PS) as the oxidant compared to HP. However, it was found that higher temperatures were required for the oxidation of diethyl phthalate in the PS-assisted SWO process. The optimal operating conditions for PS-

assisted SWO were determined to be a temperature of 470 K, a concentration of 50 mM PS, and a processing time of 60 minutes.

### **Acknowledgements**

I would like to thank Prof. Dr. Belgin GÖZMEN for their support. This work was supported by Mersin University Research Fund (Project No: BAP 2015-TP3-1072).

### **Author contributions**

Özkan Görmez: Methodology, experimental studies, data evaluation, visualization, conceptualization, and writing-review editing. Ahmet Murat Gizir: Methodology, data evaluation, conceptualization, supervision, writing-review editing.

### **Data and code availability**

All the data supporting this study's findings are available in this manuscript.

### **Declarations**

**Supplementary information** Not applicable.

**Ethical approval** Not applicable.

**Conflict of interest.** The authors declare that we have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### **Abbreviations**

ANOVA	Analysis of variance
AOPs	Advanced oxidation processes
BBD	Box-Behnken design
DEP	Diethyl phthalate
HP	Hydrogen peroxide
PAEs	Phthalates/phthalate esters
PS	Potassium persulfate
RSM	Response surface methodology
SWO	Subcritical water oxidation
TOC	Total Organic Carbon

### **References**

[1] Wang Z., Shao Y., Gao N., Lu N., An N. (2018). Degradation of diethyl phthalate (DEP) by UV/persulfate: An experiment and simulation study of contributions by hydroxyl and sulfate radicals. *Chemosphere*, 193:602-610.

- [2] Bensalah, N., Dbira, S., Bedoui, A. (2019). Mechanistic and kinetic studies of the degradation of diethyl phthalate (DEP) by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 11:100224.
- [3] Li, H., Miao, X., Zhang, J., Du, J., Xu, S., Tang, J., Zhang, Y. (2020). DFT studies on the reaction mechanism and kinetics of dibutyl phthalate initiated by hydroxyl and sulfate radicals: Prediction of the most reactive sites. *Chemical Engineering Journal*, 381:122680.
- [4] Arrigo, F., Impellitteri, F., Piccoione, G., Faggio, C. (2023). Phthalates and their effects on human health: Focus on erythrocytes and the reproductive system. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 270:109645.
- [5] Paluselli, A., Fauvelle, V., Galgani, F., Sempere, R. (2019). Phthalate Release from Plastic Fragments and Degradation in Seawater. *Environmental Science and Technology*, 53:166-175.
- [6] Ghosh, S., Sahu, M. (2022). Phthalate pollution and remediation strategies: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 6:100065.
- [7] Mahbub, P., Duke, M. (2023). Scalability of advanced oxidation processes (AOPs) in industrial applications: A review. *Journal of Environmental Management*, 345:118861.
- [8] Dong, C., Fang, W., Yi, Q., Zhang, J. (2022). A comprehensive review on reactive oxygen species (ROS) in advanced oxidation processes (AOPs). *Chemosphere*, 308:136205.
- [9] Hu, M., Chen, M., Li, Z., et al. (2024). Mechanism of catalytic subcritical water oxidation of m-nitroaniline and nitrogen conversion by  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 490:151757.
- [10] Yabalak, E., Ozay, Y., Dizge, N. (2021). Water recovery from textile bath wastewater using combined subcritical water oxidation and nanofiltration. *Journal of Cleaner Production*, 290:125207.
- [11] Görmez, Ö., Akay, S., Gözmen, B., Kayan, B., Kalderis, D. (2022). Degradation of emerging contaminant coumarin based on anodic oxidation, electro-Fenton and subcritical water oxidation processes. *Environmental Research*, 208:112736.
- [12] Aparna, Kumar, V., Nautiyal, R. (2024). Isolation and chemical characterization of lignocellulosic fiber from *Pueraria montana* using Box-Behnken design for weed management. *International Journal of Biological Macromolecules*, 268:131479.
- [13] Sezer, M., Isgoren, M., Veli, S., Topkaya, E., Arslan, A. (2024). Removal of microplastics in food packaging industry wastewaters with electrocoagulation process: Optimization by Box-Behnken design. *Chemosphere*, 352:141314.
- [14] Yabalak, E., Görmez, Ö., Gizir, A. M. (2018). Subcritical water oxidation of propham by  $\text{H}_2\text{O}_2$  using response surface methodology (RSM). *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 53(5):334–339.
- [15] Chaker, H., Ameer, N., Saidi-Bndahou, K., Djennas, M., Foumentin, S. (2021). Modeling and Box-Behnken design optimization of photocatalytic parameters for efficient removal of dye by lanthanum-doped mesoporous  $\text{TiO}_2$ . *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9:104584.
- [16] Yabalak, E., Döndaş, H. A., Gizir, A.M. (2017). Subcritical water oxidation of 6-aminopenicillanic acid and cloxacillin using  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , and  $\text{O}_2$ . *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52(3):210-220.

- [17] Kayan, B., Akay, S., Kulaksız, E., Gözmen, B., Kalderis, D. (2017). Acid Red 1 and Acid Red 114 decolorization in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> -modified subcritical water: process optimization and application on a textile wastewater. *Desalination Water Treatment*, 59:248-26.
- [18] Görmez, Ö., Çalhan Doğan, S., Gözmen, B. (2022). Degradation of isoniazid by anodic oxidation and subcritical water oxidation methods: Application of Box-Behnken design. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, 40(1):1-26.
- [19] Li, N., Wu, S., Dai, H., Cheng, Z., Peng, W., Yan, B., Chen, G., Wang, S., Duan, X. (2022). Thermal activation of persulfates for organic wastewater purification: Heating modes, mechanism and influencing factors. *Chemical Engineering Journal*, 450:137976.
- [20] Ji, Y., Fan, Y., Liu, K., Kong, D., Lu, J. (2015). Thermo activated persulfate oxidation of antibiotic sulfamethoxazole and structurally related compounds. *Water Research*, 87:1-9.
- [21] Luo, R., Wang, C., Yao, Y., Qi, J., Li, J. (2022). Insights into the relationship of reactive oxygen species and anions in persulfate-based advanced oxidation processes for saline organic wastewater treatment. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 8:465-483.

Research Article

## A Study on Maximal Embedding Dimension Numerical Semigroups

Sedat İLHAN 

Received: 20.03.2024

Accepted: 17.05.2024

Dicle University, Faculty of Science, Department of Mathematics, Diyarbakir,  
Türkiye, sedati@dicle.edu.tr  
Corresponding author

**Abstract:** In this article, it is examine some the numerical semigroups  $W$  and  $\frac{W}{2}$  such that  $W = \langle p, q \rangle$  and  $\frac{W}{2} = \langle p, \frac{p+q}{2}, q \rangle$  where  $p < q$  and  $p, q$  are odd natural numbers.

**Keywords:** Pseudo symmetric; symmetric; numerical semigroup; maximal embedding dimension

## Maksimal Gömme Boyutlu Sayısal Yarıgruplar Hakkında Bir Çalışma

**Özet:** Bu makalede,  $p < q$  için  $p, q$  tek doğal sayılar olmak üzere,

$W = \langle p, q \rangle$  ve  $\frac{W}{2} = \langle p, \frac{p+q}{2}, q \rangle$  şeklindeki bazı sayısal yarıgrupları incelenmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Simetrikimsi; simetrik; sayısal yarıgrup; maksimal gömme boyut

### 1. Introduction

Numerical semigroups first appeared in problems in classical number theory posed by J. J. Sylvester and Ferdinand Georg Frobenius in the late 19th century. Numerical semigroups have re-mained the focus of extensive study due to the abundance of open problems and applications in other fields such as electrical engineering, differential equations, and algebraic geometry.

Let  $\mathbb{N} = \{u \in \mathbb{Z} : u \geq 0\}$  and  $\mathcal{C}$  be integer set.  $\mathbb{W} \subseteq \mathbb{N}$  is called a numerical semigroup if

$$(i) \ z_1 + z_2 \in \mathbb{W}, \text{ for } z_1, z_2 \in \mathbb{W}$$

$$(ii) \ \mathbb{N} \setminus \mathbb{W} \text{ is finite}$$

$$(iii) \ 0 \in \mathbb{W}.$$

A numerical semigroup  $\mathbb{W}$  can be written that

$$\mathbb{W} = \langle z_1, z_2, \dots, z_k \rangle = \{z_1 u_1 + z_2 u_2 + \dots + z_k u_k : u_i \in \mathbb{N}, 1 \leq i \leq k\}.$$

$\{z_1, z_2, \dots, z_k\} \subseteq \mathbb{N}$  is minimal system of generators of  $\mathbb{W}$  if  $\langle L \rangle = \mathbb{W}$  and there isn't any subset  $T \subsetneq L$  such that  $\langle T \rangle = \mathbb{W}$ . Also,  $l(\mathbb{W}) = \min \{z \in \mathbb{N} : z > 0\}$  and  $d(\mathbb{W}) = k$  are called multiplicity and embedding dimension of  $\mathbb{W}$ , respectively. It is know that  $d(\mathbb{W}) \leq l(\mathbb{W})$ . If  $d(\mathbb{W}) = l(\mathbb{W})$  then  $\mathbb{W}$  is called maximal embedding dimension (MED) (See [1,5,6]). Also,  $m(\mathbb{W}) = \max(\mathbb{N} \setminus \mathbb{W})$  is called Frobenius number of  $\mathbb{W}$ ,  $q(\mathbb{W}) = \text{Card}(\{0, 1, 2, \dots, m(\mathbb{W})\} \cap \mathbb{W})$  is called as the determine number of  $\mathbb{W}$ . Here, we will indicate the number of elements of the set  $\mathbb{W}$  by  $\text{Card}(\mathbb{W})$ .

For  $\mathbb{W}$  is a numerical semigroup such that  $\mathbb{W} = \langle z_1, z_2, \dots, z_k \rangle$ , then we write that

$$\mathbb{W} = \langle z_1, z_2, \dots, z_k \rangle = \{l_0 = 0, l_1, l_2, \dots, l_{q-1}, l_q = m(\mathbb{W}) + 1, \dots\}, \text{ where } z_i < z_{i+1}, q = q(\mathbb{W}) \text{ and}$$

the arrow means that every integer greater than  $m(\mathbb{W}) + 1$  belongs to  $\mathbb{W}$  for  $i = 1, 2, \dots, q = q(\mathbb{W})$ .

Let  $\mathbb{W}$  be a numerical semigroup. If  $u \in \mathbb{N}$  and  $u \notin \mathbb{W}$ , then  $u$  is called gap of  $\mathbb{W}$ . We denote the set of gaps of  $\mathbb{W}$ , by  $Y(\mathbb{W})$ , i.e,  $Y(\mathbb{W}) = \mathbb{N} \setminus \mathbb{W} = \{u \in \mathbb{N} : u \notin \mathbb{W}\}$ . The number  $P(\mathbb{W}) = \text{Card}(Y(\mathbb{W}))$  is called the genus of  $\mathbb{W}$ , and we note that  $P(\mathbb{W}) + q(\mathbb{W}) = m(\mathbb{W}) + 1$  (see [8]).

$\mathbb{W}$  is called symmetric numerical semigroup if  $m(\mathbb{W}) - m \in \mathbb{W}$ , for  $m \in \mathbb{N} \setminus \mathbb{W}$ . It is know the numerical semigroup  $\mathbb{W} = \langle q_1, q_2 \rangle$  is symmetric and  $m(\mathbb{W}) = q_1 q_2 - q_1 - q_2$ . Thus,

$q(W) = P(W) = \frac{m(W)+1}{2}$ .  $W$  is called pseudo symmetric numerical semigroup if  $m(W)$  is even and  $m(W) - f \in W, f = \frac{m(W)}{2}$ , for  $f \in \mathbb{Z} \setminus W$  (For details see [2,3,4,9,10]).

Let  $W$  be a numerical semigroup and  $u \in W, u > 0$ . The set  $Ap(W, u) = \{z \in W : z - u \notin W\}$  is called the Apéry set of  $W$  according  $u$ , and  $Ap(W, u) \cap W = \{0\}$  ([8]).

For numerical semigroup let's the set, for. If then the set is called the half of ([7]). We note that while is symmetric (pseudo symmetric) numerical semigroup, need not be symmetric (pseudo symmetric). For example is symmetric numerical semigroup but is not symmetric numerical semigroup ( is pseudo symmetric but is not pseudo symmetric).

In this article, it is examine some results on the symmetric numerical semigroup  $W$  but  $\frac{W}{2}$  is pseudo symmetric numerical semigroup such that  $W = \langle p, q \rangle$  and  $\frac{W}{2} = \langle p, \frac{p+q}{2}, q \rangle$  where  $p < q$  and  $p, q$  are odd natural numbers.

## 2. MAIN RESULTS

**Proposition 1.** ([8]) If  $W = \langle z_1, z_2, \dots, z_k \rangle$  is MED numerical semigroup then  $Ap(W, z_1) = \{0, z_2, \dots, z_k\}$ .

**Proposition 2.** ([8]) If  $W = \langle z_1, z_2, \dots, z_k \rangle$  is a numerical semigroup then  $m(W) = \max(Ap(W, z_1)) - z_1$ .

**Proposition 3.** ([7])  $W$  is pseudo symmetric numerical semigroup  $\cup q(W) = \frac{m(W)}{2}$ .

**Proposition 4.** ([8])  $W$  is pseudo symmetric numerical semigroup  $\cup P(W) = \frac{m(W)+2}{2}$ .

**Proposition 5.** ([8]) If  $W = \langle z_1, z_2, \dots, z_k \rangle$  is a MED numerical semigroup then  $m(W) = z_k - z_1$ .

**Proposition 6.** ([8]) Let  $W = \langle z_1, z_2, \dots, z_k \rangle$  be a numerical semigroup. Then the following conditions are equalities:

(1)  $W$  is MED

(2)  $P(W) = \frac{1}{z_1} \prod_{i=2}^k z_i - \frac{z_1 - 1}{2}$ .

**Theorem 7.** Let  $W = \langle p, q \rangle$  be numerical semigroups, where  $p < q$  and  $p, q$  are odd integers. Then,  $\frac{W}{2} = \langle p, \frac{p+q}{2}, q \rangle$ .

**Proof.** Let  $W = \langle p, q \rangle$  be numerical semigroups, where  $p < q$  and  $p, q$  are odd integers. Then, we write

$$\begin{aligned} x \in \langle p, \frac{p+q}{2}, q \rangle &\Leftrightarrow \exists w_1, w_2, w_3 \in \mathbb{N}, x = pw_1 + (\frac{p+q}{2})w_2 + qw_3 \\ &\Leftrightarrow 2x = p(2w_1) + (p+q)w_2 + q(2w_3) \\ &\Leftrightarrow 2x = p\underbrace{(2w_1 + w_2)}_{n_1 \in \mathbb{N}} + q\underbrace{(w_2 + 2w_3)}_{n_2 \in \mathbb{N}} \\ &\Leftrightarrow 2x = pn_1 + qn_2 \in \langle p, q \rangle = \Omega \\ &\Leftrightarrow x \in \frac{\Omega}{2}. \end{aligned}$$

In this theorem, if we put  $p = 3$  then we obtain followings:

**Corollary 8.** Let  $W = \langle 3, q \rangle$  be numerical semigroups, where  $q > 3$  is odd integer. Then, the numerical semigroup  $\frac{W}{2} = \langle 3, \frac{3+q}{2}, q \rangle$  is MED, and  $m(\frac{W}{2}) = q - 3$ .

**Theorem 9.** Let  $W = \langle 3, q \rangle$  be numerical semigroups, where  $q > 3$  is odd integer. Then, the numerical semigroup  $\frac{W}{2} = \langle 3, \frac{3+q}{2}, q \rangle$  is pseudo symmetric.

**Proof.** Let  $W = \langle 3, q \rangle$  be numerical semigroups, where  $q > 3$  is odd integer. We write the numerical semigroups  $\frac{W}{2} = \langle 3, \frac{3+q}{2}, q \rangle$  is MED from Corollary 8. Then, we obtain

$$P(\frac{W}{2}) = \frac{1}{3}(\frac{3+q}{2} + q) - 1 = \frac{q+1}{2} - 1 = \frac{q-1}{2}$$

from Proposition 6. So, we have the numerical semi-

group  $\frac{W}{2} = \langle 3, \frac{3+q}{2}, q \rangle$  is pseudo symmetric since  $P(\frac{W}{2}) = \frac{q-1}{2} = \frac{(q-3)+2}{2} = \frac{m(\frac{W}{2})+2}{2}$  and Proposition 4.

The following Corollary is clear since the numerical semigroup  $W = \langle 3, q \rangle$  is symmetric.



**Corollary 10.** Let's  $W = \langle 3, q \rangle$ , where  $q > 3$  is odd integer. Then,

- (1)  $m(W) = 2q - 3$
- (2)  $q(W) = P(W) = q - 1$ .

**Proposition 11.** Let  $W = \langle 3, q \rangle$  be numerical semigroups and its half numerical semigroup is  $\frac{W}{2} = \langle 3, \frac{3+q}{2}, q \rangle$ , where  $q > 3$  is odd integer. Then, we have

- (a)  $m(\frac{W}{2}) = m(W) + q$
- (b)  $q(\frac{W}{2}) = q(\frac{W}{2}) + \frac{q+1}{2}$
- (c)  $P(\frac{W}{2}) = 2P(\frac{W}{2})$ .

**Proof.** Let  $W = \langle 3, q \rangle$  be numerical semigroups and its half numerical semigroup is  $\frac{W}{2} = \langle 3, \frac{3+q}{2}, q \rangle$ , where  $q > 3$  is odd integer. Then,

$$(a) \quad m(\frac{W}{2}) + q = (q - 3) + q = 2q - 3 = m(W) .$$

$$(b) \quad q(\frac{W}{2}) = \frac{m(\frac{W}{2})}{2} = \frac{q - 3}{2} \text{ since } \frac{W}{2} \text{ is pseudo symmetric from Proposition 3.}$$

Thus, we obtain  $q(\frac{W}{2}) + \frac{q+1}{2} = \frac{q-3}{2} + \frac{q+1}{2} = q - 1 = q(W)$ .

$$(c) \quad 2P(\frac{W}{2}) = 2(\frac{q-1}{2}) = q - 1 = P(W) .$$

**Example 12.** Let's  $W = \langle 3, 7 \rangle = \{3k_1 + 7k_2 : k_1, k_2 \in \mathbb{N}\} = \{0, 3, 6, 7, 9, 10, 12, \dots\}$ . Then

$m(W) = 11$ ,  $q(W) = 6$ ,  $Y(W) = \mathbb{N} \setminus W = \{1, 2, 4, 5, 8, 11\}$  and  $P(W) = \text{Card}(Y(W)) = 6$ . In this case,

we have  $\frac{W}{2} = \{u \in \mathbb{N} : 2u \in W\} = \{0, 3, 5, \dots\} = \langle 3, 5, 7 \rangle$  is MED since  $d(\frac{W}{2}) = l(\frac{W}{2}) = 3$ .

Also, we write that  $q\left(\frac{W}{2}\right) = 2$ , we find  $m\left(\frac{W}{2}\right) = 7 - 3 = 4$  from Proposition 5. So,  $\frac{W}{2}$  is pseudo symmetric numerical semigroup since  $q\left(\frac{W}{2}\right) = \frac{m\left(\frac{W}{2}\right)}{2} = \frac{4}{2} = 2$  from Proposition 3.

On the other hand, we obtain

$$m\left(\frac{W}{2}\right) + 7 = 4 + 7 = 11 = m(W),$$

$$q\left(\frac{W}{2}\right) + \frac{7+1}{2} = 2 + 4 = 6 = q(W) \text{ and}$$

$$2P\left(\frac{W}{2}\right) = 2 \cdot 3 = 6 = P(W) \text{ from Proposition 11.}$$

### Conflict of interest

The author reports no conflict of interest relevant to this article.

### Research and Publication Ethics Statement

The author declares that this study complies with research and publication ethics.

### References

- [1] Barucci, V., Dobbs, D. E. and Fontana, M. (1997). Maximality properties in numerical semigroups and applications to one-dimensional analytically irreducible local domains, *Mem. Amer. Math. Soc.* 125, no. 598.
- [2] Rosales, J. C. and Garcia-Sanchez, P. A. (2005). Pseudo-symmetric numerical semigroups with three generators, *Journal of Algebra*, 291(1), 46-54.
- [3] Rosales, J. C. (1996). On symmetric numerical semigroups. *J. Algebra*, 182(2), 422–434.
- [4] Rosales, J.C. and Garcia-Sanchez, P.A. (2008). Every numerical semigroup is one half of a symmetric numerical semigroup, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 136, 475-477.
- [5] Süer, M. and Çelik, Ö. (2022). On Delta Sets of Some Pseudo-Symmetric Numerical Semigroups with Embedding Dimension Three, *Bitlis Eren University Journal of Science*, 3(1), 335-343.
- [6] Froberg, R., Gotlieb, C. and Haggkvist, R. (1987). On numerical semigroups, *Semigroup Forum*, 35, 63-68.
- [7] Harold J. S., Fractions of Numerical Semigroups. (2010). University of Tennessee, Doctoral Dissertations.
- [8] Assi, A. and Garcia-Sanchez, P. A. (2016). Numerical Semigroups and Applications, Springer: Cham, Switzerland.
- [9] Çelik, A. (2023). A note on the some class of symmetric numerical semigroups, *Adiyaman University Journal of Science*, 13(1-2), 18-27.
- [10] Çelik, A. (2023). On Arf Closure Of Some Symmetric Numerical Semigroups With Multiplicity  $P$ -Prime, *JP Journal of Algebra, Number Theory and Applications*, 62(2), 109-122.