



ISSN 2564-7377 (Online)



**GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Giresun University Institute of Natural Sciences

The Black Sea Journal of Sciences

**KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ
KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ**

Cilt 14 Sayı 1

2024

Volume 14 Issue 1



K F B D

<http://www.dergipark.org.tr/kfbd>

**Giresun Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Giresun University
Institute of Natural Sciences**

**Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi
The Black Sea Journal of Sciences**

Cilt 14, Sayı 1, Mart 2024
Volume 14, Issue 1, March 2024

ISSN: 2564-7377 (Online)

Dergi Hakkında

Giresun Üniversitesi tarafından yılda dört kez (15 Mart, 15 Haziran, 15 Eylül ve 15 Aralık) yayın yapan dergimiz 2020 yılından itibaren Tübitak - Ulakbim Mühendislik ve Temel Bilimler Veri Tabanı (TR Dizin) Dergi Listesinde taranmaktadır. Yayın hayatına 2010 yılında başlamıştır. Fen, Mühendislik, ve Teknoloji alanlarından gelen eserleri kabul etmektedir. Dergimizde yayınlanmak üzere gönderilen makaleler editör, yayın kurulu ve hakemler (Hakemlerin isimleri yazarlara bildirilmez) tarafından değerlendirilir. Dergimiz, Türkçe veya İngilizce dilinde yazılmış orjinal araştırma makalesi kabul etmektedir. Dergimize gönderilen çalışmaların benzerlik oranı %25'i geçmemelidir. Dergimize gönderilen makaleler için değerlendirme ücreti ve başvuru ücreti alınmamaktadır. Dergimiz, 2017 yılından itibaren sadece elektronik olarak yayın hayatına devam etmektedir

About The Journal

The Black Sea Journal of Sciences is an international peer reviewed journal published four times a year and indexed by national and international databases. The Black Sea Journal of Sciences started its publication life in 2010. Our journal accepts works from science, engineering and technology. Articles submitted for publications in our journal are evaluated by the editor, editorial board and referees (Blind peer review). Our journal accepts original research articles written in Turkish or English. The similarity rate of the studies submitted to our journal should not exceed 25%. There are no evaluation fees or application fees for articles sent to our journal. Starting in 2017, The Black Sea Journal of Sciences will be published electronically only.

Sahibi / Owner

Prof. Dr. Yılmaz CAN

Giresun Üniversitesi Adına (Rektör)

Baş Editör / Editor in Chief

Prof. Dr. Bahadır KOZ
Giresun Üniversitesi (Enstitü Müdürü)

İstatistik Editörleri / Statistical Editors

Prof. Dr. Erol EĞRİOĞLU
Prof. Dr. Eren BAŞ

Editörler / Editors

Doç. Dr. Selin KALKAN
Giresun Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Zeliha KAYA
Giresun Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ
Giresun Üniversitesi

Danışma Kurulu / Advisory Board

Prof. Dr. Alp Yalçın TEPE (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Birol ERTUĞRAL (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Birsen Şengül OKSAL (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Elif Neyran SOYLU (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Cengiz MUTLU (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Hakan BEKTAŞ (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Saim TOPÇU (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Hasan Hüseyin AKSU (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Hakan ADATEPE (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. İmdat İŞCAN (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Mustafa Recep KAÇAL (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Murat YOLCU (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Şerif Ali DEĞİRMENÇAY (Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Zuhul YOLCU (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Mustafa TÜRKMEN (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Baki HAZER (Bülent Ecevit Üniversitesi)
Prof. Dr. Telhat ÖZDOĞAN (Amasya Üniversitesi)
Prof. Dr. Hümeysra BATI (Ondokuzmayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Metin H. ACAR (İstanbul Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Zeki AYTAÇ (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. İsmail Hakkı ALTAŞ (Karadeniz Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Yusuf AYVAZ (Yıldız Teknik Üniversitesi)
Prof. Dr. Dursun SARAYDIN (Cumhuriyet Üniversitesi)
Prof. Dr. Emin KASAP (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL (Eskişehir Osmangazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Mithat KAYA (Marmara Üniversitesi)
Prof. Dr. Mustafa KURT (Ahi Evran Üniversitesi)
Prof. Dr. Nazmi POLAT (Ondokuz Mayıs Üniversitesi)
Prof. Dr. Nezihe ÇALIŞKAN (Gazi Üniversitesi)
Prof. Dr. Veysel Turan YILMAZ (Uludağ Üniversitesi)
Prof. Dr. Halil İbrahim OKUMUŞ (Karadeniz Teknik Üniversitesi)

Editör Kurulu / Editorial Board

Prof. Dr. Bahadır KOZ (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Seydahmet ÇAY (Giresun Üniversitesi)
Prof. Dr. Ersin TEMEL (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Mehmet Soner ENGİN (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Onur Özdal MENGİ (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Fulya AYDIN TEMEL (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Selin KALKAN (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Volkan BAŞER (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Murat GÜL (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Erdiç ŞAHİN (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Tayfun ARSLAN (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Eren KÖMÜRLÜ (Giresun Üniversitesi)
Doç. Dr. Serdal KAYA (Necmettin Erbakan Üniversitesi)
Doç. Dr. Selen AYAS (Karadeniz Teknik Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ (Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Serdar SOYLU (Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet ÇELİK (Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Selçuk ATASOY (Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Zeliha ÇOLAK TOKA (Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KILINÇ (Giresun Üniversitesi)
Dr. Öğr. Üyesi Süleyman KÖSE (Karadeniz Teknik Üniversitesi)

Mizanpaj Editörleri / Manuscript Editors

Doç. Dr. Arzu AYDIN UNCUMUSAOĞLU
Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ

Yazı İşleri Müdürü / Editorial Manager

Dr. Öğr. Üyesi Kenan YANMAZ

Yazışma Adresi / Correspondence Address

Giresun Üniversitesi Fen Bilimlerle Enstitüsü
Güre Yerleşkesi 28200 / Giresun
Tel: 0 (454) 310 10 87
E-mail: kfbd@giresun.edu.tr
Web: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd>

Grafik-Tasarım / Graphic-Design

Dr. Öğr. Üyesi Erkan GÜLER

Redaksiyon / Redaction

Dr. Öğr. Üyesi Fikret USLUCAN

Dil Editörleri / Language Editors

Öğr. Gör. Öznur GÜLER
Öğr. Gör. Yasin BİÇER

Bu dergi, aşağıda listelenen veri tabanları tarafından taranmaktadır / This journal is indexed by the following abstracting and indexing databases.

Tr Dizin, BASE, idealonline, Google Scholar, Index Copernicus, InfoBase Index, ResearchBib, SIS (Scientific Indexing Services), Akademik Dizin, Directory of Research Journals Indexing (DRJI), Directory of Open Access Journals (DOAJ) .

İçindekiler/Contents

Araştırma Makaleleri / Research Articles

Sayfa/Page

Güneş Kolektörlerinde Elips Kesitli Boru Kullanımının İncelenmesi Volkan HAMDEMİR Muhammed Arslan OMAR	1-13
Nutrition Design Modeling Method Development for Structural Analysis and Formulation Modeling of Giresun Hazelnut Using Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope (FEG-SEM) Yakup ERMURAT	14-22
Potential Contribution of Farmed Fishes to The Recommended Nutrient Intakes (RNIs): A Case Study of Farmed Atlantic Salmon (<i>S. salar</i>) and Different Origin Large Rainbow Trout (<i>O. mykiss</i>) Demet KOCATEPE Bengünur ÇORAPCI Can ALTAN Bayram KÖSTEKLİ İrfan KESKİN Hülya TURAN	23-37
Üre-Tiyoüre Temelli Şekerlerin Sentezi ve Enantiyoseçici Michael Katılmasında Organokatalitik Etkilerinin İncelenmesi Özer İŞILAR Adnan BULUT	38-49
Nomex Balpeteği Çekirdekli Kompozit Malzemelerin Delinmesinde Oluşan Kesme Kuvvetleri ve Delaminasyonun İncelenmesi Ahmet UYUMAZ Fatih ERGENÇİÇEĞİ Gültekin BASMACI	50-61
Effect of Layers Number on The Bending Properties of Chestnut Glulam Beams Yasemin ŞİMŞEK TÜRKER Şemsettin KILINÇARSLAN	62-71
Eko Tasarım Yaklaşımıyla Mesken Isıtma Uygulaması Buğra ŞENSOY Mustafa AKTAŞ	72-87
An Experimental Examination on the Determination of γ -ray Shielding Parameters of Some Dielectric Materials Salih Zeki ERZENEÖĞLU Burcu AKÇA Sevil GASİMOVA YENİÇERİ	88-100
Asiklovirin Spektrofotometrik Yöntemle İyonlaşma ve Protonasyon Sabiti Tayininde İki Farklı Yaklaşımın Kullanılması Yaşar Doğan DALDAL	101-113
Makine Öğrenme Yöntemleri ile EEG Sinyallerinden Alzheimer Hastalığı Tanısı Yeliz ŞENKAYA Çetin KURNAZ	114-130
Studying optimum values of statistical model ingredients for (a,g) and (g,a) reactions Halim BÜYÜKUSLU	131-142
Uzay Hareketinde Bir Katı Cismin Kinematik Diferansiyel Geometrisi Saime Şule AKSAKAL	143-167
Convective Drying of the Zucchini Slices; Impact of Pretreatments on the Drying Characteristics and Color Properties, Evaluation of Artificial Neural Network Modeling and Thin-Layer Modeling Tolga Kağan TEPE Negin AZARABADİ Fadime Begüm TEPE	168-193
Everzol Yellow 3RS Boyar Maddesinin Gıda Üzerine Adsorpsiyonu: Kinetik ve İzoterm Çalışmaları Fulya AYDIN TEMEL	194-210

Bir İnsan Bilgisayar Etkileşimi Örneği: Sesli Komutlar İle Veri Tabanı Sorgulama Uygulaması Sitem BARIŞ Sahil RZAYEV Hacer ÖZYURT Özcan ÖZYURT	211-223
Examining the Proliferative Effect of Ozonated Olive Oil and Ozonated Distilled Water on Healthy Colon Fibroblast Cells and Colon Cancer Cells Ece AVULOĞLU YILMAZ Şenol TOPRAK Aybüke Afra BABACAN	224-233
Tavuk Tüyü ve Zeolitin Atıksu ile Muamelesi Sonucu Ağır Metal Konsantrasyonlarının Belirlenmesi Onur TEKOĞLU Aysun TÜRKMEN Çiğdem DİZDAR	234-248
α,β-Konjuge Enon Bileşiklerinin 2-Diazo-5,5-Dimetil-1,3-Sikloheksandion ile Rh2(OAc)4-Katalizli Tepkimeleri Fusun Şeyma GÜNGÖR Ayşe ÖZDEMİR	249-261
New Locality Record of the Italian Wall Lizard, Podarcis siculus (Rafinesque-Schmaltz, 1810) (Squamata: Lacertidae) from the Western Black Sea Region of Türkiye Ufuk BÜLBÜL Sema SARIKURT Engin ZAMAN	262-271
Second-Order Fuzzy Differential Equation with Variable Coefficients Hülya GÜLTEKİN ÇİTİL	272-280
Anaerobik Sindirimdeki Demir, Nikel ve Krom İz Elementlerin En İyi Konsantrasyonunun Cevap Yüzey Yöntemi ile Belirlenmesi Mehtap ERŞAN Halil ŞENOL	281-294
Newtonyen Olmayan Ölçülebilir Kümeler Üzerine Bir Not Oğuz OĞUR Zekiye GÜNEŞ	295-303
Şebinkarahisar'da Yetiştirilen Karadut Odun Çeliklerinin Köklenmesi Üzerine Farklı Oksin Çeşitlerinin Etkisi Mustafa CÜCE	304-314
Change of Dielectric Constant of Highly Doped-Silica Glass Used in Optical Fibers with Frequency and Temperature Under the Effect of Polarization Abdurrahman GÜNDAY	315-325
The Effect of Vermicompost Enriched with Ulva Lactuca on Germination of Cucumber Seeds Ayşe SU Mustafa TÜRKMEN Hüseyin CÜCE	326-338
İran'daki Kadastro Sistemine Genel Bir Bakış ve Türkiye Kadastro ile Farklılıklarının İrdelenmesi Ebru ÇOLAK Nihal GENÇ Tuğba MEMİŞOĞLU BAYKAL Azita MİRZAEİ	339-358
Design and Structural Investigation of a Series of Prodigiosin and 1,10-Phenanthroline Derivatives as Novel and Highly Potent Anticancer Therapeutic Drugs or Active Pharmaceutical Ingredients M. Mustafa ÇETİN Sümeyye Berfin GÜL	359-390

Güneş Kollektörlerinde Elips Kesitli Boru Kullanımının İncelenmesi

Volkan HAMDEMİR¹, Muhammed Arslan OMAR^{2*}

Öz

Güneş enerjisi sıcak su üretimi, ısı enerjisi üretimi, elektrik enerjisi gibi farklı alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Güneş enerjisinden faydalanmak için kullanılan termal güneş kolektörleri enerji üretiminde oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Sıcak su üreten güneş enerji sistemlerinde yüksek verim elde etmek için birçok yöntem bulunmaktadır. Bu çalışmada termal güneş kolektörlerinde verimi artırmak için güneş enerjili su ısıtma sistemlerinde farklı şekillere sahip akışkan borularının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla soğurucu plakaya temas eden dairesel kesitli boru yerine elips kesitli boru kullanılarak soğurucu plakaya temas eden yüzey alanı artırılmış ve artırılan temas yüzeyinin etkisi araştırılmıştır. Analizler ANSYS Fluent yazılımında yapılarak elips kesitli boruda su sıcaklığının dairesel kesitli boruya oranla daha yüksek olduğu görülmüştür. Elips şeklindeki borudaki suyun çıkış sıcaklığı 304,16 K iken dairesel kesitli boruda suyun çıkış sıcaklığı 296,082 K bulunmuştur. Elips boru kesitli güneş kolektöründe verim değerinin, dairesel boru kesitli güneş kolektöründen %8,078 daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Güneş kolektörü, Verim artırma, Yenilenebilir enerji, Dairesel boru, Elips boru.

Investigation of the Effect of Using Ellipse Section Pipe on Efficiency in Solar Collectors

Abstract

Solar energy is widely used in energy production systems such as hot water, heat energy, and electricity production. Thermal solar collectors, which are used to benefit from solar energy, have a very important place in energy production. There are many methods to achieve high efficiency in solar energy systems that produce hot water. In this study, the effect of fluid pipes of different shapes on the efficiency of solar water heating systems was investigated in order to increase the efficiency of thermal solar collectors. For this purpose, the surface area in contact with the plate was increased by using an elliptical tube instead of a circular tube in connection with the absorber plate, and the effect of the increased contact surface on the efficiency was investigated. The analyzes were made in the ANSYS Fluent software and it was observed that the water temperature in the elliptical section pipe was higher than the circular section pipe. While the outlet temperature of the water in the elliptical pipe is 304.16 K, the outlet temperature of the water in the circular pipe is 296.082 K. It has been observed that the efficiency value of the solar collector with elliptical pipe section has 8.078% higher efficiency than the efficiency of the solar collector with circular pipe section.

Keywords: Solar collector, Efficiency increasing, Alternative energy, Circular tube, Elliptical tube.

¹Karayolları 18.Bölge Müdürlüğü, Kars, Türkiye, volkanhamdemir@gmail.com

²Kafkas Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kars, Türkiye, m.arslanomar@gmail.com

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 23.02.2023

Kabul/Accepted: 04.02.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Günümüzde artan enerji talebi ve konvansiyonel enerji kaynaklarının çevreye verdiği zararlar alternatif enerji kaynaklarına gereksinimi zorunlu hale getirmektedir (Güven ve Poyraz, 2021; Terhan ve ark., 2023; Omar, 2023). Güneş enerjisi yenilenebilir bir enerji kaynağıdır ve fosil enerji kaynaklarına göre çevreye zararları çok az olan bir enerji türüdür (Güven ve Yörükeren, 2022). Doğalgaz ve petrol gibi fosil kökenli enerji kaynaklarının gelecekte tükenme riski ile karşı karşıya olması (Karabaş ve Mengi, 2019; Omar, 2022; Othan ve Omar, 2023; Omar ve ark., 2015) nedenlerinden dolayı yenilenebilir enerji kaynakları ve güneş enerjisi hem günümüz için hem de geleceğimiz için daha fazla önem arz etmektedir. Güneş enerjisi ısı enerjisi üretimi, hidrojen üretimi (Omar ve Altınışık, 2016) ve elektrik enerjisi üretiminde kullanılmaktadır. Bu sebepten dolayı güneş enerjisinden maksimum düzeyde yararlanmak için kullanılan güneş kolektör sistemlerinin güneş enerjisini en az kayıpla faydalı enerji türüne çevirmesi istenmektedir.

Bu çalışmada su ısıtmak için kullanılan termal güneş kolektörlerinde verimi arttırmak amaçlanmıştır. Günlük hayatta en yaygın kullanılan güneş kolektörlerinde soğurucu plakaya temas eden boru kesitlerinin kolektör verimine etkisi araştırılmıştır. Güneş kolektörlerinde verimin incelenmesi ve verim artırma ile ilgili literatürde birçok çalışma mevcuttur. Dağ (2005), dairesel ve oval kesitli borular kullanarak çalışma yapmış, çalışma sonucunda oval borulu kolektördeki verimi %46,34, dairesel borulu kolektördeki verimi %43,84 olduğunu ifade etmiştir.

Taze (2010), düzlemsel kolektör verimine etki eden akışkan borularının üzerinde çalışmalar yapmıştır. Çalışmalar neticesinde boruda taşınım miktarı artırıldığında verimin %20 yükseldiği ve kolektörde daha yüksek bir ısı iletim katsayısına sahip boru malzemesi kullanıldığında verimde %2 artış olduğunu ifade etmiştir. Özkaya ve ark. (2007), farklı emici plakalı kolektörler kullanarak deneyler yapmışlardır. Deneyler sonucunda sistemlerin ortalama verimleri düz kolektör sisteminde %32,9, zikzak geçişli (boru birleşimi başta) sistemde %32,1, zikzak geçişli (boru birleşimi arada) kolektör sisteminde %36,3, parabolik kanallı kolektör sisteminde %26,7 olduğunu bulmuşlardır.

Gedik ve ark. (2008), yaptıkları bir çalışmada, zikzaklı emici yüzeyli ve düz emici yüzeyli iki ayrı güneş kolektörünü incelemişlerdir. Çalışmada düz emici yüzeyli kolektörünün verimini %46,5 ve ekserji verimini %1,35, zikzaklı emici yüzeyli kolektörün enerji verimini %32,72 ve ekserji verimini %1,13 olarak bulmuşlardır. Acar ve ark. (2008), bitişik ısı borulu ve farklı ısı borulu güneş kolektör düzenekleri üzerinde çalışma yapmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda bitişik ısı borulu sistem veriminin, farklı ısı borulu sisteme oranla %8,66 daha fazla olduğunu belirtmişlerdir.

Assari ve ark. (2011), tek geçişli çift yönlü güneş kolektörleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Çalışma sonucu 0,02 kg/s akış değerine sahip kolektör sisteminin verim değeri %60 olarak gözlemlenmiştir. Aktaş (2009), güneş enerji sistemlerde ısı dönüştürücü yüzeyin termal verimliliğe

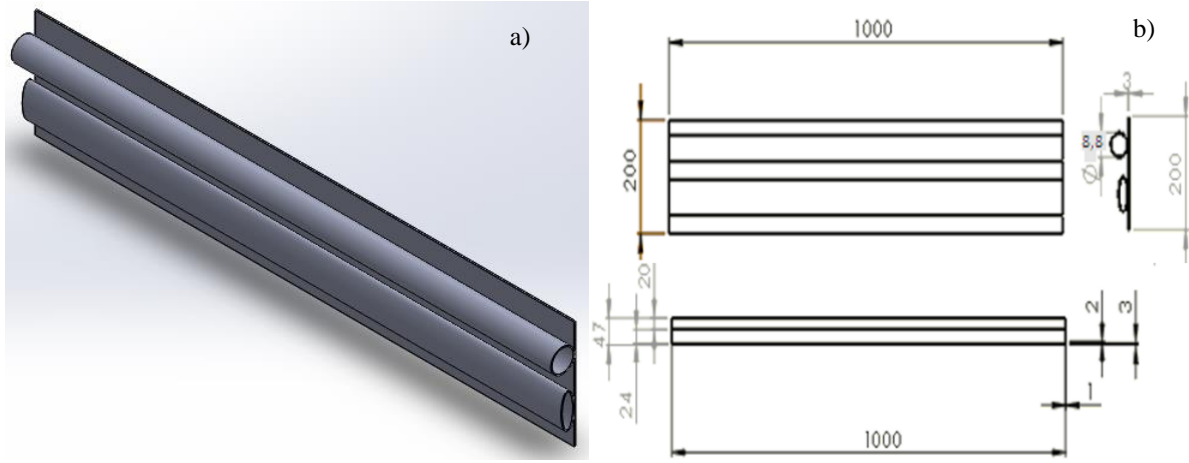
etkisi üzerinde çalışma yapmış, çalışmada büyütülmüş yüzeyli sistem ve normal yüzeyli iki farklı sistem dizayn ederek verimini incelemiştir. Büyütülmüş yüzeyli sistemin normal sisteme göre veriminin %4 daha fazla olduğu sonucuna ulaşmış ayrıca akış hızının yükseltildiği anlarda termal verimde artış elde etmiştir. Maldonado (2014), güneş kolektörlerinin tasarım yapısı ve anlık verimi üzerinde çalışma yapmıştır. Çalışmada, kolektörün enerji dengesine ait bir ısıl analiz yaparak yüzey sıcaklığının ulaştığı en yüksek değeri 55 °C olarak saptamıştır. Kolektör debisinin 0,0038-0,04 kg/s olması durumunda verimi %30,2 olarak bulmuştur.

Ekici (2018), yaptığı çalışmada silindirik güneş damıtma sistemini iki-boyutlu olarak sayısal incelemiş, tasarladığı güneş kolektör sisteminin geometrisine iç hazne ilave ederek bu haznelerin farklı yükseklik değerlerinin etkilerini araştırmıştır. Elde ettikleri nümerik sonuçlar ile sistemin kütle ve akış örgüsü hakkında sonuçlar elde etmiştir. Fiuk ve Dutkowski (2019) dalgalı bölmeli iki farklı emici yüzey tasarımının uygulanmasının ısıl verim üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Deneysel çalışmayı laboratuvar ortamında yapay 0-990 W/m² radyasyon koşulları altında gerçekleştirerek ısıl verimi %73,8 olarak bulmuş ve tasarımlarının literatür ile örtüştüğünü saptamışlardır.

Literatür taramasında görüldüğü gibi güneş kolektör sisteminde verim arttırmak için farklı çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada uygulamada yaygın kullanılan güneş enerji sistemlerinde soğurucu plakaya temas eden dairesel kesitli boru ve elips kesitli boru için CFD çözümleri yapılarak karşılaştırmaları yapılmıştır. Kolektör veriminde artış sağlamak ve güneş enerjisinden maksimum olarak yararlanmak için soğurucu plaka ile temas eden dairesel borunun yerine elips şeklinde boru kullanılmıştır. Elips şeklinde boru kullanılarak, soğurucu plakaya borunun temas eden yüzey alanını artırılarak, yüzeyin alan artışına bağlı olarak soğurucu plakadan akışkana geçen ısı miktarını artırmak amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada güneş enerjili su ısıtma sistemlerinde kullanılan akışkan borularının farklı şekillere sahip tasarımının, verime olan etkisi incelenmiştir. Uygulamada kullanılan güneş kolektörlerinde, soğurucu plakaya temas eden borunun şekli genellikle dairesel kesitli olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada güneş kolektörlerinde dairesel ve elips kesitli boru kullanılarak borunun soğurucu plakaya temas eden yüzey alanını genişleterek verimi yükseltmek amaçlanmıştır. Şekil 1’de çözümde kullanılan bölümün katı modeli ve ölçüleri gösterilmiştir.



Şekil 1. Dairesel ve elips kesitli boruların çözümde kullanılan a) katı modeli ve b) teknik ölçüleri (mm).

Çözümde kullanılan dairesel ve elips kesitli borular eşdeğer yüzey alanına sahiptir, buruların hidrolik çapının hesaplanması için Eşitlik (1) kullanılmıştır.

$$D_h = 4 A_b / \zeta \quad (1)$$

Burada; D_h hidrolik çapı, A_b boru veya kanalın akışa dik kesitini ve ζ akışkanın ıslattığı çevre uzunluğunu göstermektedir.

2.1. Düzlemsel Kollektörde Toplayıcı Isıl Analizi

Güneş toplayıcı sistemi bir kontrol hacmi olarak gözlemlenerek, enerji korunum denklemleri oluşturulabilir. Toplayıcı üzerine gelen yayılı güneş ışınımı kollektörün borularında dolaşan akışkana yararlı enerji olarak iletilmektedir. Bu durumda, özellikle sıcaklık değerinde yükselme olduğunda soğurucu plakadan çevreye toplayıcı geometrisine, çevre sıcaklığına ve rüzgâr hızına bağlı olarak ısı kayıpları meydana gelir. Bunun sonucunda, Eşitlik (2)'de gösterildiği gibi ısı enerjinin bir kısmı akışkana iletilmekte diğer kısmı ise çevreye yayılmaktadır.

$$Q_{güneş} = Q_{faydalı} + Q_{kayıp} \quad (2)$$

Eşitlik (3) ile gösterildiği gibi, yararlı enerji miktarı hesaplanırken, sistemdeki akışkanın giriş sıcaklığı, çıkış sıcaklıkları ve akışkanın debisi dikkate alınır (Kaan, 2006).

$$\dot{Q}_{faydalı} = \dot{m} c_p (T_{çıkış} - T_{giriş}) \quad (3)$$

Düzlemsel bir güneş kolektörünün ısı verimi, toplayıcının efektif yüzey alanı üzerine gelen ışınım şiddeti ile bu ışınım şiddetinden sağlanan yararlı ısı enerjisine oranıdır ve Eşitlik (4) ile aşağıdaki şekilde tanımlanır (Yıldız, Gürlek, Güngör, ve Özbalta, 2002).

$$\eta_t = \left(\frac{Q_{faydalı}}{I \times A} \right) \quad (4)$$

Düzlemsel güneş kolektörlerinde enerji Eşitlik (5)'de gösterildiği gibi birim zamanda gelen güneş ışınım şiddeti ile kolektörün efektif alanına bağlıdır (Kaan, 2006).

$$Q_{solar} = I \cdot A \quad (5)$$

2.2. Güneş Kolektöründe Enerji Analizi

Güneş kolektörlerinin ısı verimi soğurucu plakanın optik verim ve ısı verimine, hava şartlarına, kolektör düzlemine gelen güneş ışınımına geliş açısına, kolektörün bulunduğu konuma, eğim açısına ve kolektör sistemindeki çalışma akışkanın debisine bağlıdır. Güneş kolektörlerinin anlık ısı verim değeri Eşitlik (6)'da gösterildiği gibi, faydalı ışınımın, kolektör yüzeyine gelen güneş enerjisine oranı olarak belirlenir. Bir güneş kolektörünün ısı verimi ortalama akışkan sıcaklığı cinsinden Eşitlik (6)'daki gibi hesaplanmaktadır (Yılancı, Atalay, Koçar, ve Eryaşar, 2019).

$$\eta = F_m (\tau \alpha) - F_m U (T_o - T_c) \quad (6)$$

Burada; F_m güneş kolektörünün termal verim faktörüdür. Çalışma akışkanın ortalama sıcaklık değeri T_o Eşitlik (7)'de verildiği gibi akışkan giriş ve çıkış sıcaklıklarının ortalamasıdır.

$$T_o = \frac{(T_c + T_g)}{2} \quad (7)$$

Eşitlik (6) ile tanımlanan ısı verim çevre sıcaklığı, rüzgârın hızı, kolektörün eğimi ve soğurucu yüzeyin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

2.3 Nümerik Çalışma

Bu çalışmada ANSYS Fluent yazılımı kullanılmıştır. Fluent yazılımı sonlu elemanlar yöntemi ile çözüm yapan bir yazılımdır. Sonlu elemanlar yöntemi analizi çok zor olan karmaşık şekildeki

cisimleri küçük parçalara bölerek analiz etmektedir. Sonlu sayıdaki elemanların analizi sonucunda elde edilen veriler bütün sonuçlar ile birleştirilerek sonuç elde edilmektedir. Çalışmada her iki tip güneş kollektöründe kullanılan boru içindeki sıvı akışı ve ısı transferi modellenerek ANSYS 19.2 yazılımı ile çözülmüştür.

Nümerik çalışmada kullanılan kütle korunumu denklemi Eşitlik (8)'de, momentum denklemi Eşitlik (9)'da ve enerji denklemi Eşitlik (10)'da gösterilmiştir.

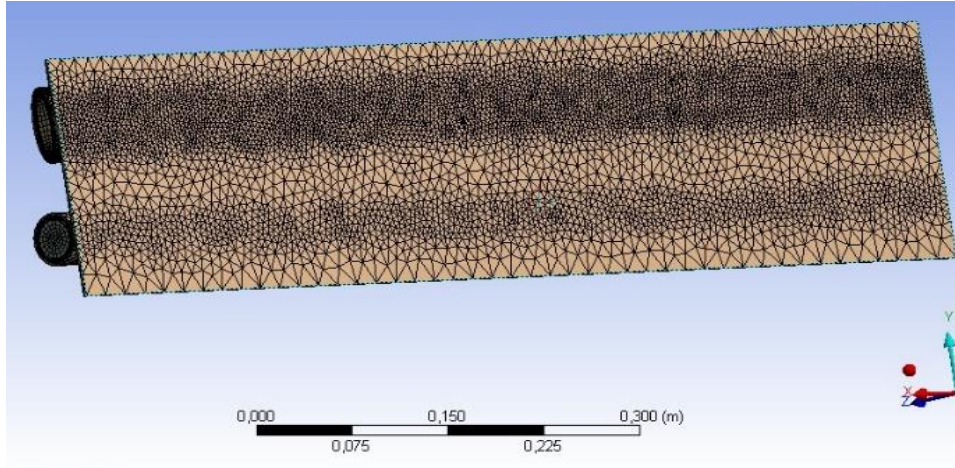
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i)}{\partial x_i} = 0 \quad (8)$$

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + \rho u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = f_i - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) \quad (9)$$

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} [u_j (\rho E + P)] = - \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{u_j \sigma_{ij}}{dx_j} \right) \quad (10)$$

Burada; ρ akışkanın yoğunluğunu, t zamanı, u , x yönündeki hız bileşenini, f_i kuvveti, P basıncı, μ viskoziteyi ve E toplam enerjiyi göstermektedir. Geometri tanımlandıktan sonra mesh (ağ) işlemi uygulanmıştır. Bu işlem fiziksel olarak bir tanım aralığının daha küçük elemanlara bölme işleminden oluşmaktadır.

Daha iyi sonuç elde etmek için mesh sayısı artırılmıştır. Ağ sayısı artırılarak programın geometriyi daha küçük parçalara bölerek analiz etmesi sağlanmıştır. Şekil 2'de modelin mesh uygulanmış hali verilmiştir. Bu çalışmada 401260 adet Quad/Tri eleman kullanılmıştır. Kullanılan mesh için Skewness 0,9 kabul edilebilir değerde olduğu belirlenerek istikrarlı bir çözüm elde edilmiştir.



Şekil 2. Mesh uygulanmış model.

Çalışmada kullanılan soğurucu plaka ve borular alüminyum malzeme olarak seçilmiştir. Tablo 1’de belirtildiği gibi alüminyum için ısı iletkenlik değeri, cp değeri ve yoğunluk değerleri materyal özellikleri tanımlanmıştır.

Tablo 1. Kullanılan malzemenin özellikleri.

Özellikler	Değer
Özgül hacim, Cp, J/kg K	871
Yoğunluk, ρ , kg/m ³	2719
Isı iletim katsayısı, k, W/m K	202,4
Kalınlık, d, mm	3

Isı transfer akışkanı olarak seçilen suyun giriş özellikleri, özgül hacmi, yoğunluğu, ısı iletim katsayısı Tablo 2’de verilmiştir. Suyun sisteme giriş sıcaklığı 288 K olarak girilmiştir.

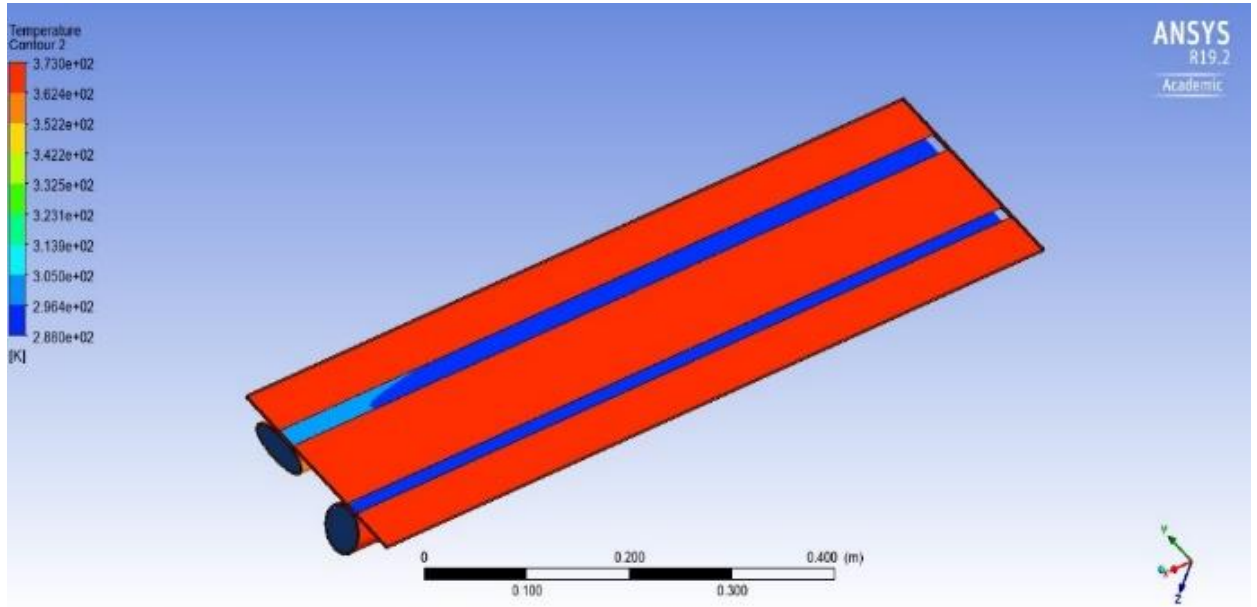
Tablo 2. Suyun özellikleri.

Özellikler	Değer
Viskozite, kg/m s	0,001003
Özgül hacim, Cp, J/kg K	871
Yoğunluk, ρ , kg/m ³	2719
Isı iletim katsayısı, k, W/m K	202,4

Yapılan analizde bazı kabuller ve varsayımlar yapılmıştır, bunlar; ısı transfer akışkanı olan su sıkıştırılmaz ve Newtonian bir akışkan olarak kabul edilmiştir. Güneş kolektörünün yüzeyinde üniform bir ışınım dağılımı olduğu varsayılmış ve kolektörden ortama olan ışınım ihmal edilmiştir. Güneş kolektörünün borusuna giren suyun sıcaklığının sabit kaldığı ve değişmediği varsayılmıştır.

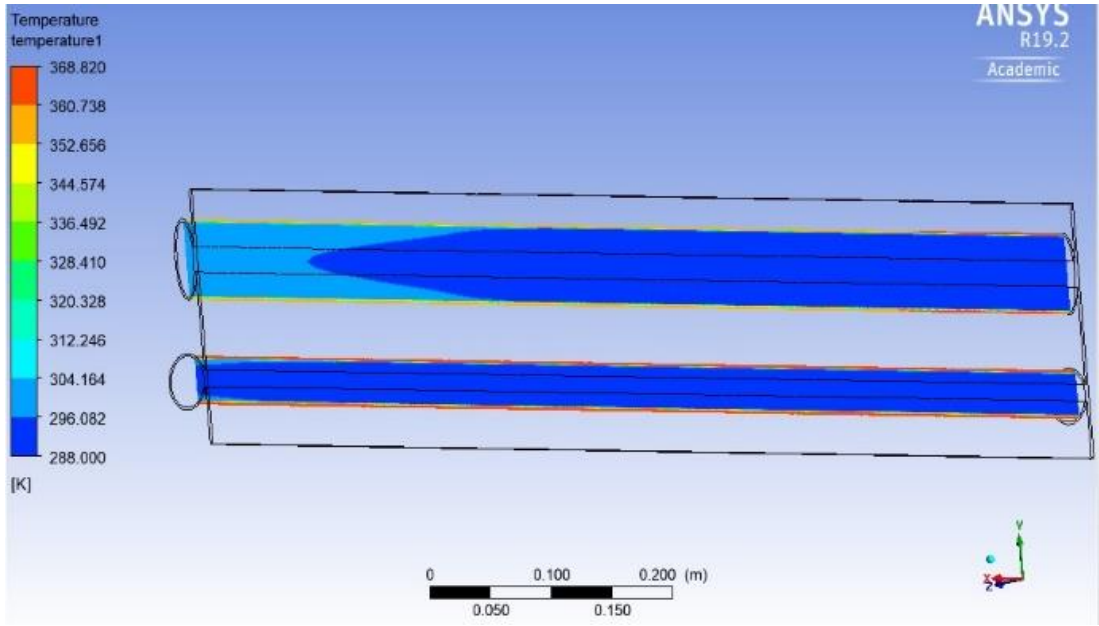
3. Sonuç ve Tartışma

Çözümde doğruluk oranını artırmak için yakınsama değerleri dikkate alınmış ve farklı değerlerde iterasyonlar yapılmıştır. İterasyon sayısı arttıkça sonucun yakınsadığı görülmüş ve 500'üncü iterasyondan sonra çözüm sonucunda değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Yapılan bu çözümde yaklaşık 0,9 °C sıcaklık artışının meydana geldiği belirlenmiş ve çözümün iterasyondan bağımsız olduğu belirlenmiştir. Yakınsama kriterleri enerji denklemi için 10^{-6} , süreklilik denklemi için 10^{-4} ve momentum denklemi için 10^{-4} olarak belirlenmiştir. Soğurucu plakadaki sıcaklık dağılımı Şekil 3'te gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi yüzeyde sıcaklığın yaklaşık 368 K'e ulaştığı ve sıcaklığın soğurucu plakada üniform dağıldığı görülmektedir.



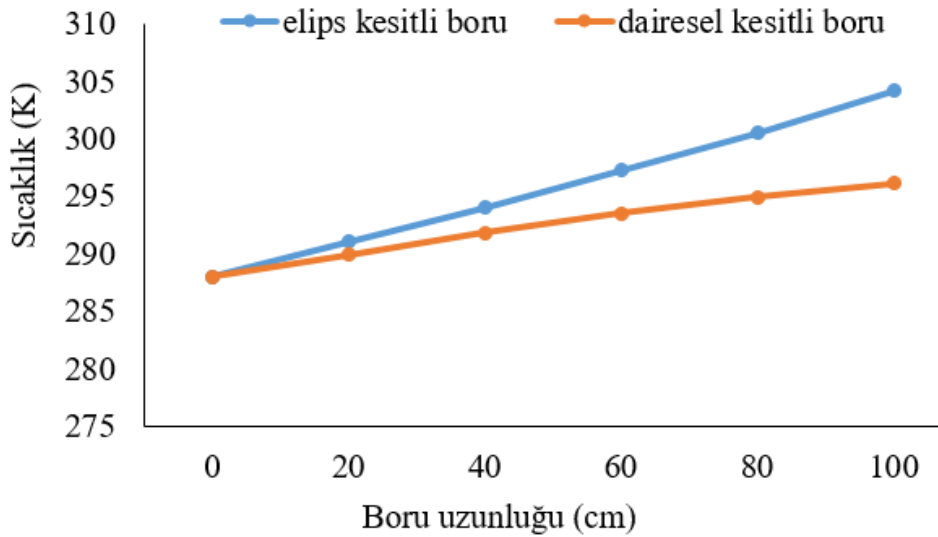
Şekil 3. Çözüm sonucu soğurucu plaka yüzeyinin sıcaklık dağılımı.

Kollektördeki akışkan sıcaklığı Şekil 4'te verilmiştir. Boru içindeki akışkanın koyu mavi yerlerden açık mavi (turkuaz) olan renklere geçtikçe sıcaklığı artmaktadır. Elips şeklinde boruda bulunan suyun sıcaklığı çıkışa yaklaştıkça dairesel kesitli boruya oranla daha fazla yükseldiği görülmektedir.



Şekil 4. Boru içindeki akışkanın sıcaklık dağılımı.

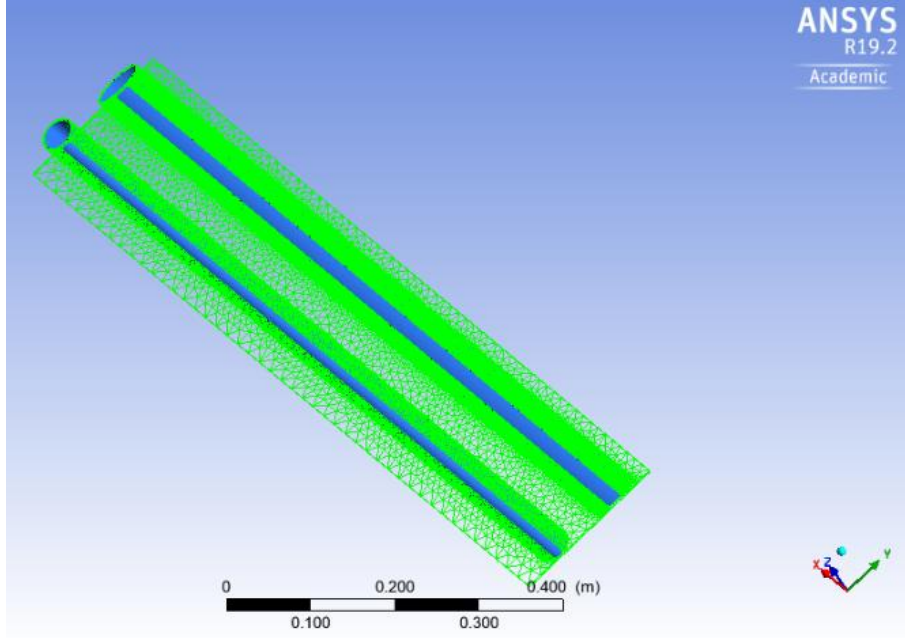
Şekil 5’te gösterildiği gibi elips şeklindeki boru çıkışındaki su sıcaklığı 304,164 K iken dairesel kesitli boruda suyun çıkış sıcaklığı 296,082 K’dir. Elips kesitli borudaki su sıcaklığının yüksek olmasının sebebi soğurucu plakaya temas eden yüzey alanının dairesel kesitli boruya oranla fazla olmasıdır. Boru içindeki su sıcaklığının uzunluğa göre değişimi Şekil 5’de gösterilmektedir. Akışkanın giriş sıcaklığı her iki boruya 288 K’dir. Borular boyunca akışkanın sıcaklık değişimi Şekil 5’de ve Tablo 3’te verilmiştir.



Şekil 5. Farklı kesit alanına sahip borularda sıcaklık değişim grafiği.

Yukarıdaki sonuçlar irdelendiğinde yaklaşık 8 °C sıcaklık artışı söz konusudur. Elips kesitli boru dairesel kesitli boruya oranla %8.078 daha verimli olduğu belirlenmiştir. Bu sistemde yaklaşık 8 °C’lık artış tek bir boru üzerinden hesaplanmıştır. Bu artışın en temel nedeni soğurucu plakaya

temas eden yüzey alanının artmasıdır. Soğurucu plakaya temas eden yüzey alanları Şekil 6'de gösterilmiştir, buna göre aynı tip iki güneş kolektöründe sadece soğurucu plakaya temas eden boru şekilleri değiştirildiğinde plakaya temas eden yüzey alanında değiştiği görülmüştür. Elips kesitli boru soğurucu plakaya daha fazla yüzey alanıyla temas ettiği için ısı transferi daha fazla olmuştur.



Şekil 6. Soğurucu plakaya temas eden yüzey alanları.

İterasyon sayısı artırılarak yapılan analizde elips kesitli boru da suyun çıkış sıcaklığı 305 K ulaşırken, dairesel kesitli borudaki suyun çıkış sıcaklığı $296,082\text{ K}$ 'e ulaşmıştır. Sonuçlar literatür ile karşılaştırılarak yakın sonuçlar elde edildiği belirlenmiştir. Bu anlamda bu çalışmaya benzer çalışama yapan Shelke ve Patil'in (2015) çalışması incelendiğinde elips kesitli ve dairesel kesitli borular arasındaki sıcaklık farkını $4,17\text{ }^\circ\text{C}$ olarak buldukları görülmüştür.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada tükenme riski bulunan fosil enerji kaynaklarının yerine alternatif olacak çevre dostu yenilebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisi ile su ısıtan sistemler incelendi. Yenilebilir enerji kaynakları arasında bulunan güneş enerjisi ülkemiz ve dünyamız açısından oldukça önemlidir. Ülkemiz güneş enerjisi açısından yüksek potansiyele sahip olmakla beraber güneş enerjisi sistemlerinin maliyet bakımından uygun olması da ülkemizde güneş enerjisini ön plana çıkarmaktadır.

Bu çalışmada termal güneş kolektörlerinde verimi artırmak için güneş enerjili su ısıtma sistemlerindeki akışkan borularının farklı şekillere sahip tasarımının, verime olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla soğurucu plakaya temas eden dairesel kesitli boru yerine elips kesitli boru kullanılarak plakaya temas eden yüzey alanı artırılmış ve artırılan temas yüzeyinin verime etkisi incelenmiştir.

ANSYS Fluent yazılımında yapılan analizlerde elips kesitli borunun içinden geçen suyun sıcaklığı dairesel kesitli boruya oranla daha yüksek olduğu görülmüştür. Elips şeklindeki borudaki su çıkış sıcaklığı 304,16 K iken dairesel kesitli boruda su çıkış sıcaklığı 296,082 K olarak bulunmuştur. Elips boru kesitli güneş kolektörünün verim değerinin, dairesel boru kesitli güneş kolektörünün verimine oranla göre %8.078 daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

Semboller ve Kısaltmalar

- A Düzlemsel kolektör efektif yüzey alanı (m^2)
- A_b Borunun akışa dik kesiti (m^2)
- c_p Özgül Isı ($kJ/kg \text{ } ^\circ C$)
- Ç Akışkanın ıslattığı çevre uzunluğu (m)
- D_h Hidrolik çap (m)
- E Toplam enerji (kJ)
- f_i Kuvvet (N)

f_m	Kollektör ısı verim faktörü
I	Kollektör yüzeyine gelen güneş ışınımı (W/m^2)
\dot{m}	Akışkanın kütleli debisi (kg/s)
u	x yönündeki hız bileşeni (m/s)
P	Basınç (Pa)
t	Zaman (s)
T_g	Isı taşıyıcı akışkanının toplayıcıya giriş sıcaklığı ($^{\circ}C, K$)
$T_{\check{c}}$	Isı taşıyıcı akışkanının toplayıcıdan çıkış sıcaklığı ($^{\circ}C, K$)
T_o	Ortalama sıcaklık ($^{\circ}C, K$)
$\dot{Q}_{\text{faydalı}}$	Faydalı ısı (kW)
$\dot{Q}_{\text{güneş}}$	Gelen yayılı güneş ışınımı (kW)
\dot{Q}_{solar}	Efektif alanından sağlanan ısı (kW)

Greek Semboller

α	Soğurucu yüzey yutma katsayısı
ρ	Akışkanın yoğunluğu (kg/m^3)
μ	Viskozite
η	Isıl Verim (%)
η_k	Kollektör verimi (%)
η_t	Anlık verim (%)
τ	Cam örtü geçirgenlik katsayısı

Kaynaklar

- Acar, B., Öz, E. S., ve Gedik, E. (2008). Ayrık ve birleşik ısı borulu kollektör verimlerinin deneysel olarak incelenmesi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 23(2).
- Aktaş, M. (2009). Güneş enerjili sistemlerde ısı değiştirici yüzeyin ve akışın ısı performans üzerindeki etkileri. *Politeknik Dergisi*, 12(4), 243-246.
- Assari, M., Tabrizi, H. B., and Jafari, I. (2011). Experimental and theoretical investigation of dual purpose solar collector. *Solar Energy*, 85(3), 601-608.
- Dağ, H. (2005). *Güneş enerji sistemlerinde kullanılan dairesel borulu kollektör ile oval borulu kollektörlerin deneysel incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 44-69.
- Ekici, Ö. (2018). Silindirik bir güneş damıtma sisteminin iç hazne yüksekliğinin damıtım miktarına etkisinin sayısal olarak incelenmesi. *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi*, 38(1), 1-10.
- Emin, E., Çakmak, G., Argunhan, Z., and Yıldız, C. (2017). Experimental investigation of solar stills integrated with solar water heating collectors. *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi*, 37(2), 97-107.
- Fiuk, J. J., and Dutkowski, K. (2019). Experimental investigations on thermal efficiency of a prototype passive solar air collector with wavelike baffles. *Solar Energy*, 188, 495-506.
- Gedik, E., Keçebaş, A., ve Etem, Ö. (2008). Havalı güneş kolektörlerinde farklı tip emici plakaların performansına olan etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23(4).

- Güven, A. F., and Poyraz, E. (2021). Feasibility Study and Techno-Economic Analysis of Stand-Alone Hybrid Energy System for Muğla Province Köyceğiz. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 11(1), 70-85.
- Güven, A. F., ve Yörükeren, N. Bir Hibrit Enerji Sisteminin Parçacık Sürüsü Optimizasyon Algoritmaları-Genetik Algoritmalar ve Gri Kurt Optimizasyon Algoritmaları Tekniği ile Enerji Yönetimi ve Optimizasyonu: Yalova Üniversitesi için bir vaka çalışması. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 12(2), 853-879.
- Kaan, Ö. (2006). *Düzlemsel kolektörlerde performans artırma yöntemlerinin deneysel olarak incelenmesi ve maliyet analizi*. Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- Karabaş, A., ve Mengi, O. Ö. (2019). Fotovoltaik Güneş Panelleri için farklı MGNİ Teknikleri kullanılarak Bir Şarj Regülatörünün Performansının İncelenmesi ve Karşılaştırılması. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 9(1), 152-175.
- Maldonado, R., Huerta, E., Corona, J., Ceh, O., Leon, A., and Henandez, I. (2014). Design and construction of a solar flat collector for social housing in México. *Energy Procedia*, 57, 2159-2166.
- Omar, M. A. (2022). Investigation of burners used in wall-hung combi-boilers: a comparative and CFD study. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 21(12).
- Omar, M. A., & Altınışik, K. (2016). Simulation of hydrogen production system with hybrid solar collector. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(30), 12836-12841.
- Omar, M. A., Altınışik, K. & Reşitoğlu, İ. A. (2015). Development of semi-spherical porous metal matrix burner for combies (Kombiler için yarı küresel gözenekli metal matris yakıcının geliştirilmesi). *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi-Journal Of Thermal Science And Technology*, 35 (2) , 137-143.
- Omar, M.A. (2023), Comparison of Central and Individual Heating Systems Used for Heating Housings. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 12(2): p. 8-16.
- Othan, O. & Omar, M. A. (2023). Bir hastane için iki farklı birleşik ısı ve güç sisteminin termo-ekonomik incelemesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 38 (3) , 1467-1480 .
- Özkaya, M. G., Variyenli, H. İ., ve Korkmaz, M. (2007). Düzlemsel güneş kolektörlerinde farklı profillerdeki emici plakaların deneysel incelenmesi. *Politeknik Dergisi*, 10(2), 173-177.
- Shelke, V., & Patil, C. (2015). Analyze the effect of variations in shape of tubes for flat plate solar water heater. *International Journal of Scientific Engineering and Research (IJSER)*, 3(4), 118-124.
- Taze, G. (2010). *Düz güneş kolektörü verimini etkileyen bazı parametrelerin deneysel incelenmesi*. Kırıkkale Üniversitesi.
- Terhan, M., Özağdaş, E. & Omar, M. A. (2023). Ekonomizer, yoğunlaşıcı ekonomizer ve hava ön ısıtıcı tasarımları ile atık ısı geri kazanımının enerji ve ekonomik değerlendirilmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 38 (4) , 2521-2536.
- Yılcı, A., Atalay, Ö., Koçar, G., ve Eryaşar, A. (2019). Dinamik test metodu ile bir güneş kolektörünün ısı performansının belirlenmesi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 25(4), 417-422.
- Yıldız, A., Gürlek, G., Güngör, A., ve Özbalta, N. (2002). Alüminyum ve bakır borulu güneş kolektörlerinin enerji ve ekserji verimlerinin deneysel karşılaştırılması. *Mühendis ve Makina*, 48(569 s 4).

Nutrition Design Modeling Method Development for Structural Analysis and Formulation Modeling of Giresun Hazelnut Using Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope (FEG-SEM)

Yakup ERMURAT^{1*} 

Abstract

The structure analysis and composition modeling of Giresun hazelnuts were first time investigated to develop a nutrition design modeling method using the Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope (FEG-SEM). Texture analysis of the hazelnut has shown cube-like oily surface, non- fibrous non-porous spreading structure, and particularly high elemental value of carbon (44.92%) and oxygen (45.562%), and P (1.22%), K (1.21%), Cl (7.09%) mineral elements stating that the Giresun hazelnut is oily spreading structure model, and natural oil carbohydrate and mineral models. The Giresun hazelnut was determined to be suitable for finely grinding to produce hazelnut flour and production of hazelnut nutrition assortments. The Giresun hazelnut was ground with water to produce white colored homogenized nonclotting vegetable type hazelnut milk with hazelnut aroma without additives.

Keywords: Nutrition design method development, structure analysis, composition modeling, Giresun hazelnut, Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope (FEG-SEM).

Giresun Fındığının Alan Emisyon Tabancası–Taramalı Elektron Mikroskobu (AET-TEM) ile Yapısal İncelemesi ve Formülasyon Modellemesi için Besin Tasarım Yöntemi Geliştirilmesi

Öz

Giresun fındığının yapı analizi ve kompozisyon modellemesi, ilk kez Alan Emisyon Tabancası – Taramalı Elektron Mikroskobu (FEG-SEM) kullanılarak bir beslenme tasarımı modelleme yöntemi geliştirmek için incelenmiştir. Fındığın tekstür analizi sonucunda küp benzeri yağlı yüzey, lifsiz gözeneksiz sürülebilir yapı ve özellikle yüksek karbon (44.92%) ve oksijen (45.562%) elemental değerleri, P (1.22%), K (1.21%), Cl (7.09%) mineral elementleri, Giresun fındığının yağlı sürülebilir yapı modeli olduğunu, ve doğal yağ karbonhidrat ve mineral modelleri gösterdiğini belirtmektedir. Giresun fındığının ince öğütülerek fındık unu üretimine ve fındık besin çeşitleri üretimine uygun olduğu belirlendi. Giresun fındığı su ile öğütülerek beyaz renkli homojenize pıhtılaşmayan bitkisel tür fındık aromalı ve katkısız fındık sütü elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Beslenme Tasarımı Yöntem Geliştirme, Yapı İncelemesi, Bileşen Modelleme, Giresun Fındığı, Alan Emisyon Tabancası – Taramalı Elektron Mikroskobu (FEG-SEM).

¹Bolu Abant İzzet Baysal University, Department of Chemical Engineering, Engineering Faculty, Bolu, Türkiye, yakupermurat@ibu.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 18.04.2023

Kabul/Accepted: 10.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Introduction

Turkish hazelnuts are cultivated in the wide range of agriculture provinces located in Black Sea and Marmara regions where include Artvin, Rize, Trabzon, Giresun, Ordu, Samsun, Sinop, Düzce, Sakarya, Zonguldak and Kocaeli cities along with the suitable climate that 70% of the world's hazelnut cultivation products occur in these provinces (Islam, 2018).

The mineral element concentration ratios of hazelnut trees were investigated as indicators of nutrient deficiency and nutritional imbalance index was evaluated (Alkoshab et al., 1988). Determination of type and quality of shelled hazelnut varieties with image processing was studied, and it was reached 84% accuracy rate for grouping of shelled hazelnuts according to the type and commercial standards (Bayrakdar et al., 2015). The harvested hazelnuts were deshelled than mostly peeled and roasted for industrial or non-industrial use, and different methods were tried for peeling of the hazelnuts using the caustic solution treatments for peeled better quality hazelnuts (Kaleoğlu et al., 2004; Di Matteo et al., 2012).

Hazelnuts (*Corylus avellana L.*) contain adequate daily nutritional formulation as high value of carbohydrates, protein, vitamins and minerals, as well as the best naturally formulated nutrition sources. Wide range of accomplished experimental scientific research studies state the facts that hazelnut contains about 62% oil, 7% protein, 4% vitamin and 4% minerals holding good source of daily nutrition requirements (Açkurt et al., 1999; Özdemir et al., 2000; Alasalvar et al., 2003; Dunder and Altundag, 2004; Köksal et al., 2006; Simsek and Aykut, 2007; Alasalvar et al., 2009; Cosmulescu et al., 2013; Pelvan et al., 2018; Turan, 2018; Çetin et al., 2020; Karaosmanoğlu and Üstün, 2021; Calà et al., 2022; Sahin et al., 2022; Şeker, 2023). The oil carbohydrates of hazelnuts comprise oleic and linoleic acids, the amount of protein involves many of the vital amino acids including arginine, the vitamin composition includes comprising vitamin E, and the mineral content contains high levels of essential Fe, Mg, Cu, Mn, K, P, Zn and Ca minerals (Köksal et al., 2006).

Çetin et al. (2020) examined highest and lowest properties of hazelnut cultivars, and the oil and protein contents were specified as 63.25% and 13.63% respectively, and the oleic acid and linoleic acid levels, and Zn, Mn, and Cu minerals were quantified. Dunder and Altundag, (2004) analyzed the Se contents of different varieties of hazelnuts, and up to 1.6 mg/100 g Se was determined. In a recent elemental composition research, Şeker (2023) studied the elemental analysis and health risk assessment of different Giresun hazelnut varieties, and the elemental composition of hazelnuts was determined as in the following ranges (mg kg⁻¹); Mn: 58.9–193, Fe: 44.1–62.2, Zn: 27.0–53.8, Se: 0.01–0.12, Cr: < 0.0004–0.387, Cu: 16.9–25.8, Mg: 1132–1327, Ca: 1264–1899, K: 5459–6841, Na: 1.32–7.88, Pb: < 0.001, Cd: < 0.001, Ni: 0.82–2.52 and As: 0.003–0.009 (Şeker, 2023).

Özdemir and Devres (1999) related to the importance of processing and operation condition parameters for best quality hazelnut production, and it has been suggested that processing and microbial activities cause noteworthy lipid oxidation and quality loss due to imperfect harvest, drying, shelling, roasting and storage methods and conditions. The preeminence of Türkiye with 70% of hazelnut production, hazelnut market was examined using the comparative advantage power on international hazelnut market (Alkoshab et al., 1988).

High content of oil in hazelnut is extractable and processed to produce food grade natural vegetable hazelnut oil. Hazelnut can easily be ground to produce the commonly used hazelnut flour which is used for chocolate, confectionary and coffee mix nutrition assortment productions. Hazelnut is exceptionally soluble in water by liquid grinding which makes it possible to produce purely hazelnut originated hazelnut milk drink product. Patent application was issued to Turkish Patent Institute for hazelnut originated milk drinks production (Ermurat, 2010). The shell of the hazelnut is used for the bread production in bakery ovens due to the suitable caloric value of the hazelnut shell heat.

Numerous features of the marvels of the hazelnut can be revealed using the electron microscopy techniques for hazelnut nutrition design modeling method development in the hazelnut studies.

2. Materials and Methods

The whole oil unextracted peeled unroasted hazelnut samples obtained from the Giresun region were ground with hand grinder without using motor driven grinder. The FEI Quanta FEG 250 Field Emission Gun-Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM) of Düzce University was used for microstructural and elemental investigations of the powdered hazelnut samples. Structural imaging and the 'Energy Dispersive X-Ray Analysis' (EDAX) elemental values data of the hazelnut samples were assessed. The Giresun hazelnut samples were ground and diluted to produce hazelnut milk without addition of additives. Creamy and spreading hazelnut product was prepared by addition of vegetable hazelnut oil and sugar to hazelnut flour and longtime mixing.

3. Results and Discussion

To build a nutrition design modeling approach, the peeled Giresun hazelnut samples were ground and first time evaluated using the advanced FEG-SEM to investigate the hazelnut structure and content. The structural imaging and the 'Energy Dispersive X-Ray Analysis' (EDAX) elemental values data of the hazelnut samples were determined as shown in Figures 1-2,

and Tables 1-2. The structure analysis images of the hazelnut samples in the micro sizes of $200\ \mu\text{m}$ (a) and $50\ \mu\text{m}$ (b and c) were given in Figure 1 (a,b,c).

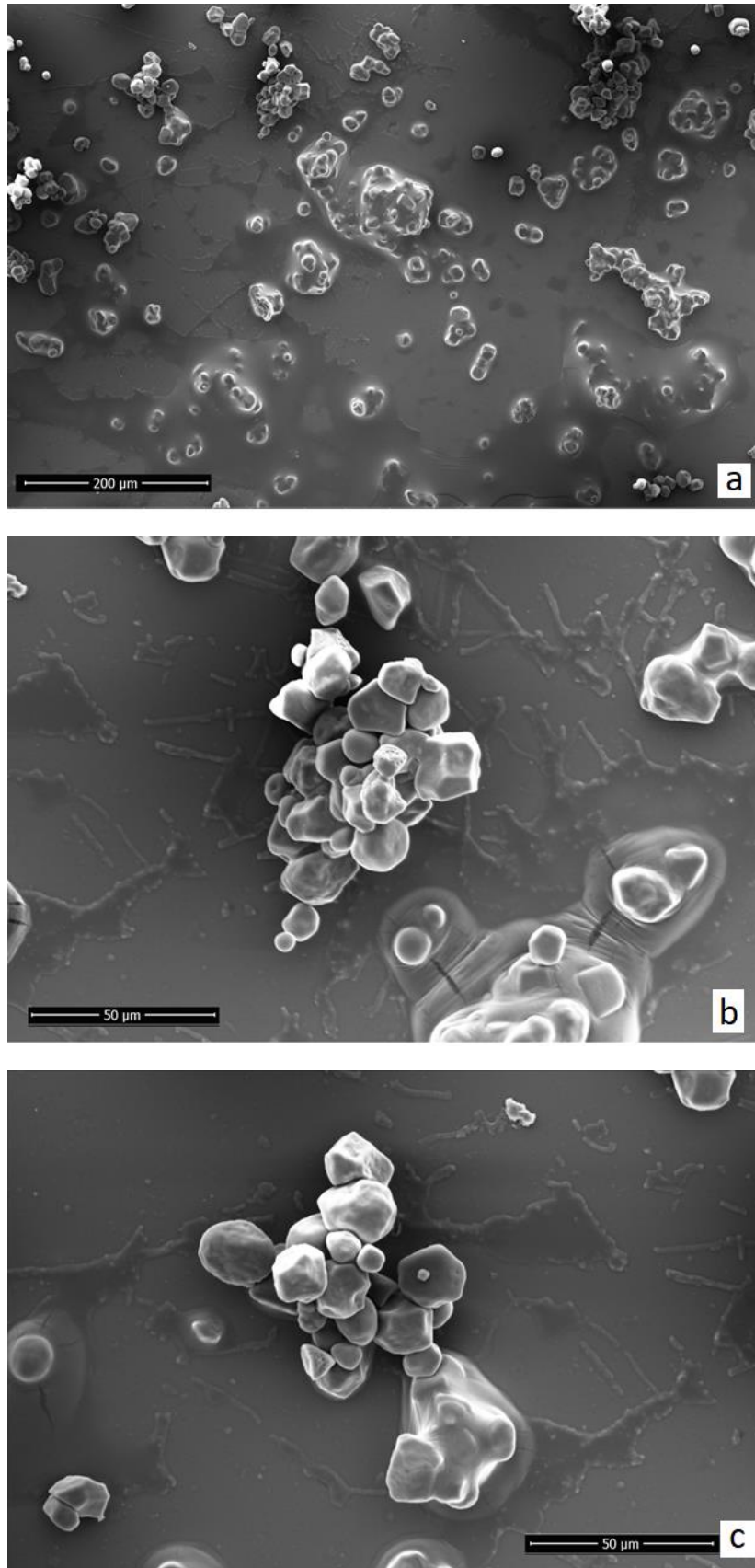


Figure 1 (a,b,c). The FEG-SEM images of powdered form of the Giresun hazelnut samples

Using the FEG-SEM technique for composition analysis, the peak patterns graph of the elemental constituents of the hazelnut samples was determined as shown in Figure 2.

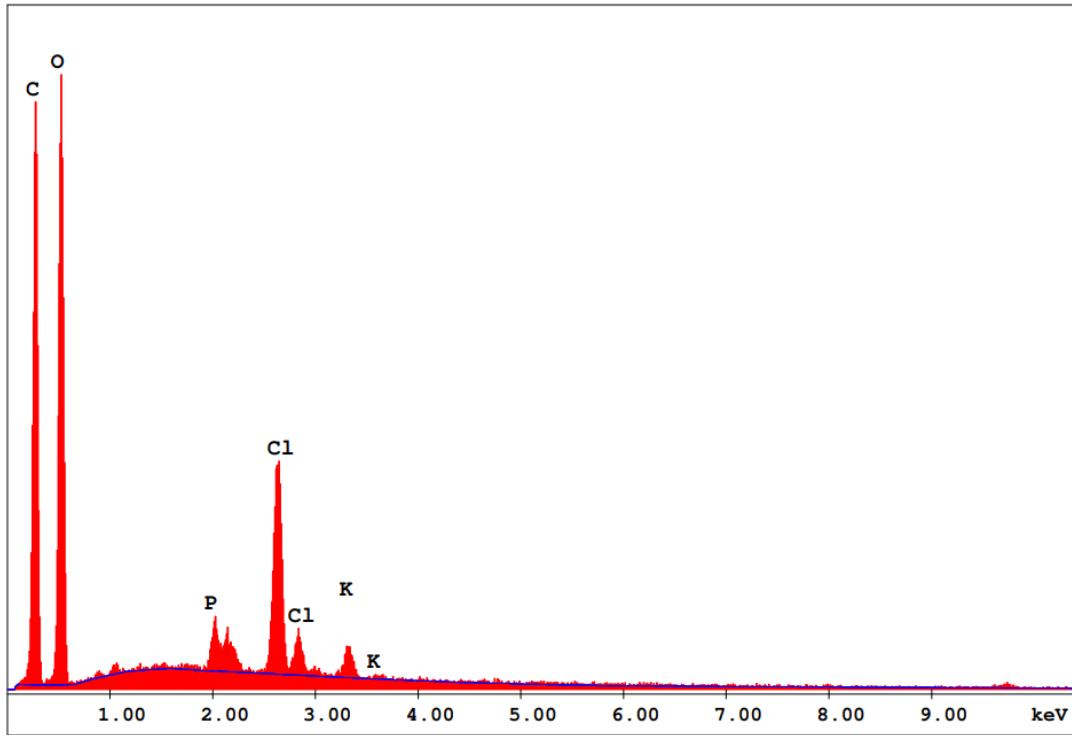


Figure 2. The FEG-SEM EDAX elemental values data of the Giresun hazelnut samples

Table 1 lists the original 'Energy Dispersive X-Ray Analysis' (EDAX) elemental constituent data of powdered form of the Giresun hazelnut samples.

Table 1. The elemental constituents of the Giresun hazelnut samples.

EDAX ZAF Quantification (Standardless)							
Element Normalized							
SEC Table : Default							
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F	
C K	44.92	54.53	0.1275	1.0171	0.2789	1.0004	
O K	45.56	41.53	0.0993	1.0002	0.2179	1.0000	
P K	1.22	0.58	0.0102	0.9208	0.9033	1.0062	
ClK	7.09	2.91	0.0628	0.8987	0.9846	1.0016	
K K	1.21	0.45	0.0108	0.9069	0.9815	1.0000	
Total	100.00	100.00					
Element	Net Inte.	Bkgd Inte.	Inte. Error	P/B			
C K	309.04	2.69	1.08	114.83			
O K	421.97	4.04	0.92	104.53			
P K	48.59	22.42	3.74	2.17			
ClK	260.56	23.30	1.27	11.18			
K K	37.43	17.81	4.30	2.10			

For systematic nutrition formulation of the hazelnut samples, the nutrition contents must be efficiently defined and formulated so that the amounts can be designed in accordance with the structure images and elemental analyses.

The hazelnut components are sensitive to chemical alteration by the chemical and microbial changes during the processing and storage, and application of the FEG-SEM technology can be used to determine the constituents of hazelnut, and enable possible progressive nutritional design method development in hazelnut production and utilisation. The appraised microstructural imaging and EDAX elemental values data of the Giresun hazelnut powder samples can be used for evaluation of the microstructural formation and elemental components formulation.

The electron microscopy analysis and the microstructure images of the peeled Giresun hazelnut have shown particularly cube like imperfect smooth oily surface, high value of carbon peaks with high carbon amount and minerals as shown in Figures 1-2, and Tables 1-2.

The texture image analysis of the hazelnut has shown findings in the form of the oil components which present oily creamy surfaces and uniform spreading structure, with no fibrous or porous configurations. The image analysis revealed discoveries that the appearance of the structure formation is described as cube-like non-fibrous non-porous oily surface, and uniform spreading structure model.

The evaluation of the hazelnut composition based on accomplished diagrams and preliminary analytical data indicates that the principally high value of carbon (44.92) and oxygen (45.562%), and P (1.22%), K (1.21%), Cl (7.09%) mineral elements specify natural oil carbohydrate nutrition content model, and P, K, Cl mineral model as noted in related hazelnut mineral studies (Açkurt et al., 1999; Alasalvar et al., 2003; Köksal et al., 2006; Simsek and Aykut, 2007; Cosmulescu et al., 2013; Karaosmanoğlu and Üstün, 2021; Calà et al., 2022; Şeker, 2023).

The content of oleic and linoleic oil acids that include carboxylic acids which were confirmed by high value of oxygen element in the hazelnut samples. The value of N representing protein and the essential amino acid content, and Fe, Mg, Cu, Mn, Zn, Ca and Se minerals were not detected by this electron microscopy application as reported in past studies (Köksal et al., 2006; Simsek and Aykut, 2007; Pelvan et al., 2018; Çetin et al., 2020; Karaosmanoğlu and Üstün, 2021; Sahin et al., 2022; Şeker, 2023).

The physical ability specifics of unroasted or roasted hazelnut samples allow easy grinding and production of hazelnut flour which is primarily used in chocolate, confectionary and coffee assortments and hazelnut milk making. Giresun hazelnut was finely ground to make powder form of hazelnut flour not even application of the motor driven grinding equipment. The Giresun hazelnut was ground with water to produce hazelnut milk with special homogenized smoothness and aroma which is instant liquefied hazelnut product can be consumed by all ages. Materially no clotting specifics were observed in the hazelnut milk under room temperature and atmospheric pressure

produced using the peeled unroasted or roasted Giresun hazelnuts. No additives were added to the milk, and no substances were used for the anti-coagulation. Microbial activities under microscope were not detected in heat treated and refrigerated hazelnut milk for 3 weeks, and 12 months in freezer. The dry particle contents of the hazelnut milk were fully separated using the centrifugal application. The produced creamy hazelnut product with spreading capability made by mixing of the hazelnut flour, hazelnut oil and sugar can be accounted as all day consumable high nutritive confectionary foodstuff.

4. Conclusions and Recommendations

The powder form of whole oil peeled unroasted Giresun hazelnut samples was first time examined using the FEG-SEM technology to have an advanced nutrition design modeling method development. The Giresun hazelnut samples possess no fibrous or porous surface and oily exterior peripheral due to the high oil content in the hazelnut composition. High carbon peak which refers to have high carbohydrate nutrition content due to the vegetable oil value, and oxygen amount supposed to be sourced from the oleic and linoleic acid substances. The texture analysis results indicate that the experimented hazelnut samples specify cube-like non-fibrous non-porous oily surface, and regular spreading structure characteristics model, and particularly high value of carbon peaks show natural oil carbohydrate and mineral model. The Giresun hazelnut is suitable for fine grinding with water to produce white colored homogenized non-clotting vegetable type hazelnut milk with special hazelnut aroma without addition of the additives. This hazelnut nutrition design modeling method reveals some characteristics of hazelnut perception and can be supportive to project production of Giresun hazelnut foodstuffs.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that all the rules required to be followed within the scope of "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" have been complied with in all processes of the article, that The Black Sea Journal of Science and the editorial board have no responsibility for any ethical violations that may be encountered, and that this study has not been evaluated in any academic publication environment other than The Black Sea Journal of Science.




References

Açkurt, F., Özdemir, M., Biringen, G., & Löker, M. (1999). Effects of geographical origin and variety on vitamin and mineral composition of hazelnut (*Corylus avellana L.*) varieties cultivated in Turkey. *Food Chemistry*, 65, 309-313. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00201-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00201-5)

- Alkoshab, O., Righetti T.L., & Dixon, A. (1988). Evaluation of DRIS for judging the nutritional status of hazelnut. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 113(4), 643-647. <https://doi.org/10.21273/jashs.113.4.643>
- Alasalvar, C., Shahidi, F., Liyanapathirana, C.M., & Ohshima, T. (2003). Turkish Tombul hazelnut (*Corylus avellana* L.). 1. Compositional characteristics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(13), 3790-6. <https://doi.org/10.1021/jf0212385>
- Alasalvar, C., Amaral, J.S., Satır, G., & Shahidi, F. (2009). Lipid characteristics and essential minerals of native Turkish hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.). *Food Chemistry*, 113, 4. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2008.08.019>
- Bayrakdar, S., Çomak, B., Basol, D., & Yücedag, I. (2015). Determination of type and quality of hazelnut using image processing techniques. 23rd *Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)*, 616-619. <https://doi.org/10.1109/SIU.2015.7129899>
- Calà, E., Fracchia, A., Robotti, E., Gulino, F., Gullo, F., Oddone, M., Massacane, M., Cordone, G., & Aceto, M. (2022). On the Traceability of the Hazelnut Production Chain by Means of Trace Elements. *Molecules*, 27, 3854. <https://doi.org/10.3390/molecules27123854>
- Cosmulescu, S., Botu, M., & Trandafir, I. (2013). The mineral source for human nutrition of nuts in different hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 41(1), 250–254. <https://doi.org/10.15835/nbha4118307>
- Çetin, N., Yaman, M., Karaman, K., & Demir, B. (2020). Determination of some physicochemical and biochemical parameters of hazelnut (*Corylus avellana* L.) cultivars. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 44, 439-450. <https://doi.org/10.3906/tar-1905-115>
- Dundar, M.S., & Altundag, H. (2004). Selenium content of Turkish hazelnut varieties: Kara Fındık, Tombul and Delisava. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17(6), 707-712. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2003.12.001>
- Di Matteo, M., Albanese, D., & Liguori, L. (2012). Alternative method for hazelnuts peeling. *Food Bioprocess Technology*, 5, 1416–1421, <https://doi.org/10.1007/s11947-011-0509-7>
- Ermurat, Y. (2010). Fındık sütü üretimi. *Türk Patent Enstitüsü*, B.14.1.TPE.0.10.01-2010/04478
- Özdemir, M., Açıktur, F., Kaplan, M., Yıldız, M., Löker, M., Gürçan, T., Biringen, G., Okay, A., & Seyhan, F. (2001). Evaluation of new Turkish hybrid hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties: fatty acid composition, α -tocopherol content, mineral composition and stability. *Food Chemistry*, 73, 411-415. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00315-0](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00315-0)
- Özdemir, M., & Devres, O. (1999). Turkish hazelnuts: properties and effect of microbiological and chemical changes on quality. *Food Reviews International*, 15, 309–333. <https://doi.org/10.1080/87559129909541193>
- Islam, A. (2018). Hazelnut cultivation in Turkey. *Akademik Ziraat Dergisi*, 7(2), 259-266. <https://doi.org/10.29278/azd.476665>
- Kaleoğlu, M., Bayındırlı, L., & Bayındırlı, A. (2004). Lye peeling of ‘Tombul’ hazelnuts and effect of peeling on quality. *Food and Bioprocess Processing*, 82(3), 201-206, <https://doi.org/10.1205/fbio.82.3.201.44184>.
- Karaosmanoğlu, H., & Üstün, N.Ş. (2022). Proximate, Mineral Composition, Color Properties of Organic and Conventional Grown Hazelnuts (*Corylus avellana* L.). *Erwerbs-Obstbau*, 64, 261–270. <https://doi.org/10.1007/s10341-021-00634-x>
- Köksal, I., Artik, N., Simsek, A., & Günes, N. (2006). Nutrient composition of hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties cultivated in Turkey. *Food Chemistry*, 99(3), 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.08.013>
- Pelvan, E., Olgun, E.Ö., Karadağ, A.S., & Alasalvar, C. (2018). Phenolic profiles and antioxidant activity of Turkish Tombul hazelnut samples (natural, roasted, and roasted hazelnut skin). *Food Chemistry*, 244, 102-108. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.011>
- Sahin, S., Tonkaz, T., & Yarılgaç, T. (2022). Chemical composition, antioxidant capacity and total phenolic content of hazelnuts grown in different countries. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 19(2), 262-270. <https://doi.org/10.33462/jotaf.893244>
- Şeker, M.E. (2023), Elemental analysis and health risk assessment of different hazelnut varieties (*Corylus avellana* L.) collected from Giresun – Turkey. *Journal of Food Composition and Analysis*, 122,105475. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105475>.
- Simsek, A., & Aykut, O. (2007). Evaluation of the microelement profile of Turkish hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties for human nutrition and health. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 58(8), 677-88. <https://doi.org/10.1080/09637480701403202>.

Turan, A. (2018). Effect of drying methods on fatty acid profile and oil oxidation of hazelnut oil during storage. *European Food Research and Technology*, 244, 2181-2190.

Potential Contribution of Farmed Fishes to The Recommended Nutrient Intakes (RNIs): A Case Study of Farmed Atlantic Salmon (*S. salar*) and Different Origin Large Rainbow Trout (*O. mykiss*)

Demet KOCATEPE^{1*}, Bengünür ÇORAPCI², Can Okan ALTAN³, Bayram KÖSTEKLİ⁴, İrfan KESKİN⁵, Hülya TURAN⁶

Abstract

In this study, different source species such as the large rainbow trout (*O. mykiss*) and Norwegian salmon (*S. salar*) were compared in terms of nutritional properties. The groups consisted of large rainbow trout of France-origin (Group A), large rainbow trout of local-origin (Group B) and imported Norwegian salmon (Group N). Group B had the highest crude protein content compared to the others. Group N's crude fat, protein and energy content was lower than that of Groups A and B. In the amino acid profile of the groups, lysine, glutamic acid and aspartic acid were determined at high rates, respectively. Group A's PUFA content was similar to that of Group N. The most important factor that makes Groups A and B superior to N, was the higher EPA+DHA, vitamin A, iron and selenium content. Accordingly, it was determined that the crude protein, crude oil, energy values and lysine, EPA+DHA, vitamin A, and selenium contents of large rainbow trout sampled from fish grown in the Black Sea were higher than Norwegian salmon.

Keywords: Trout, Black Sea, salmon, nutrient composition, nutrition.

Yetiştiricilik Balıklarının Tavsiye Edilen Besin Alımına Potansiyel Katkısı: Norveç Somonu ve Farklı Orijinli Büyük Gökkuşığı Alabalığına İlişkin Bir Vaka Çalışması

Öz

Bu çalışmada farklı orijinli büyük gökkuşığı alabalıkları (*O. mykiss*) ile ithal Norveç somonunun (*S. salar*) besinsel özellikleri karşılaştırılmıştır. Gruplar: Fransa orijinli büyük gökkuşığı alabalığı (Grup A), yerli orijinli büyük gökkuşığı alabalığı (Grup B) ve ithal Norveç somonudur (Grup N). Çalışmada B grubunun diğer gruplara göre daha yüksek ham protein içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Grup N'nin ham yağ, ham protein ve enerji içeriği Grup A ve B'ye göre daha düşüktür. Grupların aminoasit profilinde sırasıyla lizin, glutamik asit ve aspartik asit yüksek oranda belirlenmiştir. Grup A'nın PUFA içeriği Grup N ile benzerdir. Grup A ve B'yi grup N'den üstün kılan en önemli faktör EPA+DHA, A vitamini, demir ve selenyum içeriklerinin yüksek olmasıdır. Buna göre, Karadeniz'de yetiştirilen balıklardan örneklenen büyük gökkuşığı alabalıklarının ham protein, ham yağ, enerji değerleri ile lizin, EPA+DHA, A vitamini ve selenyum içeriklerinin Norveç somonuna göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Alabalık, Karadeniz, Somon, Besin kompozisyonu, Beslenme.

^{1,2,3,4,5,6}Sinop University, Department of Fish Processing Technology, Faculty of Fisheries, Sinop, Turkey, demetkocatepe@hotmail.com, bengucorapci@hotmail.com, okanaltan@hotmail.com, bkostekli@sinop.edu.tr, irfankskn@gmail.com, turahulya@gmail.com

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 21.06.2023

Kabul/Accepted: 10.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Introduction

Salmon, which is very nutritious, such as essential fatty acids, amino acids, minerals and vitamins. Due to the high meat yield and tasty taste, salmon is one of the most widely grown fish in the world. The salmon farming sector is growing rapidly. From its beginnings in the 1960s, the farmed salmon industry has grown significantly in recent decades and today around 70% of the world's salmon production is farmed. More than 2.3 million tons of farmed salmon were produced in 2018 compared to around 930,000 tons of wild-caught salmon (Shahbandeh, 2021). Global salmon consumption is three times what it was in 1980. Once a luxury food, salmon is one of the most popular fish species in the US, Europe and Japan. Salmon farming is the fastest growing food production system in the world, accounting for 70% (2.5 million tonnes) of the market (WWF, 2022). Wild salmon is the commonly used name for species in the Salmonidae family (Purser and Forsyth, 2012). The rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) is a species of Pacific trout and belongs to the Salmonidae family. They survive in cold, clear, and well-oxygenated lakes, rivers and streams with an ideal temperature between 13 and 15.5 °C. However, rainbow trout have a temperature tolerance of 0 to over 25°C (Fallah et al., 2011). The water temperature of the Black Sea is suitable for breeding large rainbow trout. A large rainbow trout farms operate in Türkiye in the southern Black Sea, which can compete with the world salmon farm. Large rainbow trout farming aims to raise fish with high meat quality in safe water resources. It is offered to the world market to compete to with farmed large rainbow trout and Norwegian salmon. Salmon producers routinely monitor multiple dietary parameters and change feed programmers as necessary to achieve target levels (Sprague et al., 2020). Therefore, an attempt was made to compare to nutritional content of large rainbow trout (trade name: Turkish salmon) of different origins farmed in net cages in the Black Sea and imported Norwegian salmon.

2. Materials and methods

Sampling took place in May 2021. Female large rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss* Walbaum, 1792) and imported female Norwegian salmon (*Salmo salar*) were used for sampling. All samples were shipped to the laboratory in styrofoam boxes on ice. Study groups and their characteristics are given below.

Group A: Large rainbow trout of France origin taken from net cages at sea in southern Black Sea, Yakakent, Samsun, Türkiye. The average overall length and eviscerated weight of the specimens were 58.7 ± 1.2 cm and 2795.3 ± 236 g, respectively (n=3).

Group B: Large rainbow trout of local origin (Sivas, Türkiye), samples from net cages in the sea in the southern Black Sea, Yakakent, Samsun, Türkiye. The average overall length and eviscerated weight of the specimens were 56.6 ± 0.4 cm and 2736.5 ± 176.8 g, respectively (n=3).

Group N: Imported Norwegian salmon (*Salmo salar*). Norwegian Salmon (Packing Date: 210510, Printing Station: 0501, Box Type: 000, Serial Number: 2880627) was purchased from Samsun Metropolitan Municipality Fish Market, Samsun, Türkiye. The average overall length and eviscerated weight of the specimens were 79.8 ± 1.4 cm and 5413.9 ± 172.6 g, respectively (n=3).

2.1. Analysis

First, the length and weight of the fish were measured. A boneless fillet was then removed from the fish and analyzed for trans fatty acids, cholesterol, total amino acids, total fatty acid analysis, riboflavin (vitamin B₂), vitamin A, cholecalciferol (vitamin D₃), folic acid (vitamin B₉), cyanocobalamin (vitamin B₁₂) and lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As), mercury (Hg), selenium (Se), iron (Fe), phosphorus (P) fish muscle were homogenized, vacuum packed and frozen in a freezer at -86°C. These frozen samples were sent to TUBITAK Marmara Research Center Kocaeli, Türkiye (TUBITAK MAM) in styrofoam boxes in ice. Proximate composition analyzes were performed at Sinop University, Faculty of Fisheries, and all other analyzes were performed at TUBITAK MAM.

2.1.1. Proximate Composition analysis

In the study, dry matter, crude ash, and crude protein analyzes were carried out according to AOAC (1995). Crude oil analysis was performed according to AOAC (2005). The energy content of the samples was calculated using the Atwater method and the result given in kcal (Falch et al., 2010).

2.1.2. Total fatty acid, trans-fatty acid composition and cholesterol analysis

The analysis of the fatty acid composition and the trans fatty acid composition was carried out according to the IID-19 method (IUPAC, 1979). The fatty acid results were expressed as a percentage of the GC area (%). Cholesterol analysis was performed by the chromatographic method of Fenton and Sim (1991). The results of the trans fat analysis and the cholesterol content of the samples were determined in g/100g and mg/100g, respectively.

2.1.3. Amino acid analysis

TÜBİTAK MAM in-plant method D.05.G105 was used in HPLC UV for amino acid analysis. A total of 16 amino acids; aspartic acid, glutamic acid, serine, glycine, histidine, arginine, threonine, alanine, proline, tyrosine, valine, methionine, lysine, leucine, isoleucine, and phenylalanine were determined in mg/100 g.

2.1.4. Vitamin analysis

Analysis of retinol (Vit. A) was performed according to AOAC (2000). The samples are kept in an autoclave at 121°C in 0.1 N HCl for 30 minutes, then subjected to enzymatic incubation at 45°C for riboflavin analysis (Vit. B2) and that the peak area reported on the HPLC-FL detector is a measure (Eitenmiller et al. 2016). R-BioPharm Vitafast Folate (Vit. 9), microbiological microtiter plate test for quantification of folate kits (R-Biopharm, 2022). For cyanocobalamin (Vit. B12), a quantitative method was used in samples determined by enzymatic incubation at 37°C and determination of the peak area reported by the HPLC-UV detector after separation in the immunoaffinity column (R-Biopharm, 2011). After saponification extraction, the sample was taken up in the appropriate solvent and the extract determined by analytical normal and reverse phase HPLC for the analysis of cholecalciferol (Vit. D3) (CEN, 1999).

2.1.5. Mineral and heavy metal analysis

According to AOAC (1988), magnesium (Mg), potassium (K), sodium (Na), calcium (Ca) are used for analytical methods (AOAC 985.35). The analysis method AOAC 999.10 was used for the iron (Fe) analysis (AOAC, 2002). AOAC (1997) analysis procedure used for phosphorus (P) (AOAC 986.24).

TUBİTAK MAM in-operation method was used for arsenic (As), mercury (Hg), cadmium (Cd), lead (Pb) and selenium (Se) (D.05.G376). Samples were analysed with an Atomic Absorption spectrophotometer (AAS) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) after Microwave Digestion. Elements were detected at ppm (mg/kg).

2.1.6. Statistical analysis

All analyzes were performed in triplicate. All data were expressed as mean and standard deviation (mean S). A one-way analysis of variance (ANOVA) was performed to determine

significant differences (Tukey's test) between the groups in the analysis results. Statistical significance was set at $p < 0.05$. All statistical analyzes were performed using MINITAB Version 21. The correlation values were examined between fish muscle colour values and crude oil quantities in the MINITAB Version 21.

3. Results and discussion

Since farming large rainbow trout is a new sector in the Black Sea region and therefore studies on the subject have just started. For this reason, the literature data on large freshwater farmed rainbow trout were used in the discussion part.

3.1. Proximate composition of groups

Proximate composition values of the groups are shown in Table 1. The highest protein content was found in group B ($p < 0.05$). Fish muscle demand by consumers due to its high protein content. The crude protein content of the A and B groups examined in the study was higher than that of the N group. Some previous studies found higher protein levels for trout and salmon, for example, 18.7% in farmed rainbow trout (Fallah et al., 2011); 20.28% in Atlantic salmon (Şengör et al., 2013); 18.81% in Atlantic salmon (Atanasoff et al., 2013); 20.18% in large trout (Kaya Öztürk et al., 2019), 20.50-20.63% in rainbow trout (Çelik, 2020).

The highest crude lipid content was determined in group A ($p < 0.05$). Researchers had reported that lipid content in the large trout muscle varied between 12.29% (Kaya Öztürk et al., 2019); 5.21% in wild brown trout; 6.42 % in cultured brown trout; 5.11% in farmed rainbow trout (Fallah et al., 2011); 17.23% in Atlantic salmon (Şengör et al., 2013); 2.17-20.02% in rainbow trout (Çelik, 2020); 13.5-19% in Atlantic salmon (Reksten et al., 2022); 6.30% in Turkish salmon and 8.57% in Atlantic salmon (Keskin et al. 2022). Many factors affect the proximate composition of fish muscle, and the most important is fish species and food content.

The crude ash, moisture and carbohydrate content of the N group were higher than that of the A and B groups. According to literature (Fallah et al., 2011; Şengör et al., 2013; Atanasoff et al., 2013; Çelik, 2020) the ash content of salmon and rainbow trout varies between 0.5 and 2.5%, they obtained results similar to that in the present study.

Since the crude lipid content of group A was higher than that of the other groups, their energy content was also higher ($p < 0.05$). This affects the energy value of large rainbow trout. Şengör et al. (2013), and Esaiassen et al. (2022) determined the energy values of Atlantic salmon to be 236.95 and

208 kcal/100g. The main reasons for this difference in energy levels are changes in crude protein, crude fat and carbohydrate contents, and differences in energy method.

3.2. Amino acid composition of groups

Fish protein provides humans need of essential amino acids (EAA) in the quantity needed (Chasanah et al., 2019). The changes in the amino acid composition of groups are shown in Table 1. In the study, 16 amino acid types could be detected, 9 of them were essential amino acids (EAA) and 7 of them were non-essential amino acids (NEAA). The NEAA content of the groups ranged from 7.54 to 7.63. The EAA content was higher in groups A and B. The highest EAA/NEAA ratio was found in group A. The amino acid profile of groups was dominated by lysine followed by glutamic acid and aspartic acid.

Groups A and B group statistically similar lysine levels ($p>0.05$), while group N had low levels ($p<0.05$). Similar to the present study, aspartic acid, glutamic acid, leucine and lysine were the dominant amino acids in rainbow trout and salmon fillets (Kaya Öztürk et al., 2019; Esaiassen et al., 2022). Esaiassen et al. (2022) compared the EAA content of organic and conventional Atlantic salmon with the reference protein given in FAO/WHO/UNU (2007). They stated that the EAA content of organic salmon and conventional salmon protein was significantly higher than the reference protein at 44.7% and 45.6%, respectively. In the three groups examined in the present study, the EAA% values were higher than in the literature

Table 1. Changes in proximate and amino acid composition (g/100g) of groups. Energy values of (Kcal/100g) of groups

	Group A	Group B	Group N
Proximate composition			
Crude protein	17.65±0.07 ^A	18.09±0.13 ^B	17.33±0.02 ^A
Crude lipid	19.83±0.02 ^A	18.42±0.14 ^B	13.99±0.12 ^C
Crude ash	1.23±0.06 ^B	1.37±0.03 ^{AB}	1.72±0.13 ^A
Moisture	60.37±0.16 ^A	61.51±0.30 ^B	65.84±0.15 ^C
Carbohydrate	0.70±0.13 ^A	0.61±0.07 ^A	1.12±0.33 ^A
Energy value	251.88±0.64 ^A	240.61±1.99 ^B	199.73±1.07 ^C
Amino acid composition			
Aspartic acid	1.81±0.00 ^B	1.94±0.02 ^A	1.90±0.01 ^A
Glutamic acid	2.27±0.00 ^A	2.30±0.04 ^A	2.26±0.01 ^A
Serine	0.58±0.00 ^B	0.66±0.01 ^A	0.62±0.00 ^A
Glycine	0.75±0.00 ^B	0.80±0.01 ^A	0.76±0.00 ^{AB}
Alanine	0.96±0.00 ^B	1.00±0.01 ^A	0.99±0.01 ^{AB}
Proline	0.57±0.00 ^A	0.58±0.01 ^A	0.55±0.00 ^A
Tyrosine	0.60±0.01 ^A	0.60±0.00 ^A	0.55±0.00 ^B
∑NEAA	7.54	7.88	7.63
Histidine	1.18±0.00 ^B	1.21±0.02 ^{AB}	1.24±0.00 ^A
Arginine	0.71±0.00 ^C	0.74±0.00 ^B	0.78±0.00 ^A
Threonine	0.66±0.00 ^C	0.74±0.01 ^A	0.71±0.00 ^B

Valine	0.89±0.00 ^A	0.88±0.01 ^A	0.84±0.00 ^A
Methionine	0.52±0.00 ^A	0.52±0.00 ^A	0.49±0.00 ^B
Isoleucine	0.89±0.00 ^A	0.83±0.01 ^B	0.79±0.00 ^B
Leucine	1.18±0.05 ^A	1.21±0.02 ^A	1.16±0.00 ^A
Phenylalanine	0.76±0.01 ^A	0.76±0.01 ^A	0.68±0.00 ^B
Lysine	3.36±0.02 ^A	3.27±0.03 ^A	3.03±0.01 ^B
Tryptophan	N/A	N/A	N/A
∑EAA	10.15	10.16	9.72
∑AA	17.69	18.04	17.35
EAA %	57.34	56.31	56.02
∑EAA/∑NEAA	1.35	1.30	1.27

Different letters (A, B, C) on the same row indicates statistical differences between groups ($p < 0.05$).

∑EAA: Total essential amino acids, **∑NEAA:** Total non-essential amino acids, **N/A:** not analysed. **Group A:** Large rainbow trout of France-origin, **Group B:** Large rainbow trout of local-origin (Sivas, Türkiye), **Group N:** Imported Norwegian salmon

3.3. Fatty acid, trans fatty acid composition and cholesterol content of the groups

Norwegian salmon is preferred for its high unsaturated fat content. It contains more unsaturated fatty acids and eicosapentaenoic acid (EPA) + docosahexaenoic acid (DHA) than many farmed fish species. The main purpose of the large rainbow trout farmed in the Black Sea, is to match the meat fat quality to that of Norwegian salmon. In this study, the fatty acid contents of groups A and B and the imported group N were compared. As shown in Table 2 significant differences in trans-fatty acids and cholesterol content were observed between groups ($p < 0.05$). The total saturated fatty acid (SFA) content of the A and B groups was not statistically different ($p > 0.05$), and the N group was lower than both groups ($p < 0.05$). The total monounsaturated fatty acids (MUFA) contents of the groups was statistically different ($p < 0.05$). Although the polyunsaturated fatty acid (PUFA) contents of the groups was very close the content of group B was minimal ($p < 0.05$). Esaiassen et al. (2022) gave the PUFA content of salmon from organic and conventional farming at 33.2 and 28.9%. The PUFA content of all groups was similar to that in study. EPA and DHA are fatty acids with proven effects on human brain and heart health. Groups A and B had higher EPA+DHA levels than group N ($p < 0.05$). Unlike our study, Keskin et al. (2022) found the EPA+DHA content of Turkish salmon lower than Atlantic salmon. This difference may be caused by many factors such as the size, weight, gender, age, freshness of the fish.

An optimal $\sum\text{PUFAn-6}/\sum\text{PUFAn-3}$ ratio is suggested to be 2:1-5:1. However, in the Western diet, the actual ratio is between 15:1 and 16.7:1 (Simopoulos, 2008). This value influenced by all foods in the daily diet and consumption fish with a low $\sum\text{PUFAn-6}/\sum\text{PUFAn-3}$ ratio is important. The $\sum\text{PUFAn-6}/\sum\text{PUFAn-3}$ content of all groups included in the present study was below 2. In aquaculture fish, the properties of the plant oil contained in the feed influence the $\sum\text{PUFAn-6}/\sum\text{PUFAn-3}$ ratio (Esaiassen et al. 2022).

Table 2. Changes in fatty acid composition (%), trans fatty acid (g/100g) and cholesterol content (mg/100g) of the groups.

Fatty acids	Group A	Group B	Group N
C12:0	0.05±0.00 ^A	0.05±0.00 ^A	0.03±0.00 ^B
C14:0	2.03±0.00 ^A	1.9±0.00 ^A	2.32±0.00 ^B
C16:0	14.04±0.03 ^A	13.92±0.13 ^A	8.54±0.02 ^B
C16:1	3.70±0.00 ^A	3.94±0.00 ^B	2.53±0.00 ^C
C18:0	3.89±0.01 ^B	4.37±0.06 ^A	2.22±0.01 ^C
C18:1n9c	34.97±0.03 ^C	36.34±0.09 ^B	41.08±0.01 ^A
C18:2n6c	16.77±0.00 ^A	15.45±0.02 ^B	15.08±0.00 ^C
C18:3n3	3.48±0.06 ^B	3.26±0.00 ^B	6.63±0.01 ^A
C20:1 cis_11_eikosenoik_asit	2.19±0.00 ^B	2.15±0.00 ^B	2.83±0.04 ^A
C22:5n3	0.89±0.01 ^B	0.85±0.00 ^C	0.95±0.00 ^A
C20:5n3 cis_58111417	1.49±0.00 ^B	1.43±0.01 ^C	2.34±0.00 ^A
C22:6n3 cis_410131619	4.29±0.00 ^B	4.35±0.00 ^A	2.46±0.00 ^C
Σ SFA ^{2,3}	20.73±0.03 ^A	20.96±0.19 ^A	13.92±0.03 ^B
Σ MUFA ^{2,4}	41.54±0.04 ^C	43.04±0.09 ^B	47.03±0.02 ^A
Σ PUFA ^{2,5}	30.74±0.07 ^A	29.11±0.02 ^B	30.64±0.03 ^A
Σ PUFAn-3	10.54±0.07 ^B	10.34±0.01 ^B	12.56±0.02 ^A
Σ PUFAn-6	17.73±0.00 ^A	16.37±0.02 ^B	15.75±0.01 ^C
Σ PUFAn-6/ Σ PUFAn-3	1.68±0.01 ^A	1.58±0.00 ^B	1.25±0.00 ^C
Σ PUFA / Σ SFA	1.48±0.01 ^B	1.39±0.01 ^C	2.20±0.01 ^A
EPA+DHA	5.78±0.00 ^A	5.77±0.00 ^A	4.79±0.01 ^B
Trans fatty acids (g /100g)	0.02±0.00 ^B	0.01±0.00 ^C	0.03±0.01 ^A
Cholesterol (mg/100g)	106.73±0.00 _B	103.52±0.00 ^C	128.87±0.00 ^A

Values are mean of repeat groups (n=6); Different letters (A, B, C) on the same line indicates statistical differences between groups (p<0.05).

Σ were obtained by summing the fatty acids of those contained at a level of <0.01 g/100g total fatty acids; C12:0, C13:0, C14:0, C15:0, C16:0, C17:0, C18:0, C20:0, C22:0, C24:0, C14:1, C16:1, C18:1n9c, C18:1n9t, C20:1cis_11, C22_1n9, C24:1, C18:2n6c, C18:3n3, C18:3n6, C20:2 cis_11_14, C20:3n6 cis_8_11_14, C22:2 cis_13_16, C22:5n3 cis-7,10,13,16,19, C20:5n cis_58111417, C22:6n3 cis_410131619, C20:4n6, C20:3n:3 cis-11,14,17.

Σ SFA: Saturated fatty acids (C12:0, C13:0, C14:0, C15:0, C16:0, C17:0, C18:0, C20:0, C22:0, C24:0)

Σ MUFA: Monounsaturated fatty acid (C14:1, C16:1, C18:1n9c, C18:1n9t, C20:1cis_11, C22_1n9, C24:1)

Σ PUFA: Polyunsaturated fatty acids. (C18:2n6c, C18:3n3, C18:3n6, C20:2 cis_11_14, C20:3n6 cis_8_11_14, C22:2 cis_13_16, C22:5n3 cis-7,10,13,16,19, C20:5n cis_58111417, C22:6n3 cis_410131619, C20:4n6, C20:3n:3 cis-11,14,17).

Group A: Large rainbow trout of France-origin, **Group B:** Large rainbow trout of local-origin (Sivas, Türkiye), **Group N:** Imported Norwegian salmon

United States Department of Agriculture (USDA, 2009) reported significantly lower cholesterol level (59 mg/100 g meat) in farmed and wild rainbow trout compared to these study results. Similarly, Şengör et al. (2013) give the cholesterol content of Atlantic salmon as 50,20 mg/100g; Fallah et al. (2011) reported 40.10 mg/100g. In the present study, the cholesterol content of the groups found to be significantly higher than in the literatures. The highest amount of cholesterol was detected in Group N.

Trans fats or transfatty acids, an undesirable group among fats of great nutritional importance, are a form of unsaturated fatty acids that can be derived from natural or industrial sources. Trans fat content of foods; may vary depending on many factors such as food type, fat type, amount, type of food processing, heat treatment. The main sources of trans fatty acid intake were meat and meat products, milk and milk products, and cereal and cereal products. The maximum trans fatty acid

content that can be found in food is limited to 1g/100g (Turkish Food Codex, 2007). The trans fatty acid content of all groups in this study was quite low.

3.4. Vitamins, minerals, and heavy metals content of the groups

As shown in Table 3 significant differences in vitamin content were observed between groups ($p < 0.05$). Vit. A and Vit. D₃ contents of the groups were different ($p < 0.05$). Vit. D₃, Vit. B₁₂ and Vit. B₂ content of groups A and B were lower than that of group N. The Vit. A and Vit. B₂ contents were found to be 33 $\mu\text{g}/100\text{g}$, 0.041mg/100g for salmon and 8.8 $\mu\text{g}/100\text{g}$, 0.040 mg/100g for rainbow trout (Dias et al., 2003). The data of the present study were similar to Vit. A content of this literature. Vit. B₂ content was twice that of this literature. Kocatepe et al. (2022) reported that the vitamin A content of large rainbow trout was higher than Atlantic salmon. The folate content of the groups was similar to the salmon folate content and was given as 10 $\mu\text{g}/100\text{g}$ by (Dias et al., 2003). Salmon is a fatty fish that is generally credited with being high in Vit. D content. The Vit. D content in salmon (*Oncorhynchus* sp.) (Malesa-Ciećwierz & Usydus, 2015) and farmed salmon (*Salmo salar*) (Jakobsen et al., 2019) has been reported as 8 and 6 $\mu\text{g}/100\text{g}$, respectively. Reksten et al. (2022) found that Vit. D₃ content has remained relatively stable over the years, with median values between 6 and 9.2 $\mu\text{g}/100\text{g}$ for farmed Atlantic salmon. The Vit. D₃ content of all groups was lower than the cited literature.

Table 3. Changes in vitamin, mineral and heavy metal content of groups

	Group A	Group B	Group N
Vitamin A ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	30.82 \pm 0.43 ^A	24.39 \pm 0.26 ^B	10.81 \pm 0.41 ^C
Vitamin B₁₂ ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	2.27 \pm 0.02 ^B	2.15 \pm 0.06 ^B	4.83 \pm 0.07 ^A
Vitamin B₂ (mg/100g)	0.08 \pm 0.00 ^B	0.07 \pm 0.00 ^B	0.09 \pm 0.00 ^A
Vitamin D₃ ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	1.83 \pm 0.03 ^C	2.26 \pm 0.03 ^B	4.71 \pm 0.00 ^A
Folate ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	10.07 \pm 0.83 ^B	9.60 \pm 0.70 ^B	14.51 \pm 0.39 ^A
Mg (mg/kg)	211.11 \pm 0.00 ^C	247.80 \pm 0.00 ^A	222.50 \pm 0.00 ^B
K (mg/kg)	3090.00 \pm 0.00 ^C	3406.00 \pm 0.00 ^A	3282.00 \pm 0.00 ^B
Ca (mg/kg)	95.00 \pm 0.00 ^B	121.00 \pm 0.00 ^A	81.45 \pm 0.00 ^C
Na (mg/kg)	322.20 \pm 0.00 ^B	301.80 \pm 0.00 ^C	414.60 \pm 0.00 ^A
Fe (mg/kg)	4.16 \pm 0.00 ^B	3.50 \pm 0.00 ^C	6.24 \pm 0.00 ^A
Se (mg/kg)	0.22 \pm 0.02 ^A	0.05 \pm 0.003 ^C	0.14 \pm 0.02 ^B
As (mg/kg)	0.16 \pm 0.02 ^A	0.10 \pm 0.006 ^B	0.10 \pm 0.006 ^B

P (mg/kg)	2246.40±0.00 ^C	2566.40±0.00 ^A	2488.2±0.00 ^B
Pb (mg/kg)	<0.013 ^A	<0.013 ^A	<0.013 ^A
Hg (mg/kg)	<0.05 ^A	<0.05 ^A	<0.05 ^A
Cd (mg/kg)	<0.011 ^A	<0.011 ^A	<0.011 ^A

Different letters (**A, B, C**) in the same row indicate statistical differences between the groups ($p < 0.05$).

Group A: Large rainbow trout of France-origin, **Group B:** Large rainbow trout of local-origin (Sivas, Türkiye), **Group N:** Imported Norwegian salmon

Fish muscle is rich in minerals, but there are reservations about eating fish due to the presence of heavy metals that can be transferred from fish to humans. Fish muscle is rich in Fe, Se, P, and Zn. The measured mineral and heavy metal contents in the groups are shown in Table 3. According to the results of the study, the Mg, K, Ca, Na, Fe, Se, and P contents of the groups were different from each other ($p < 0.05$). The maximum content of K, Mg, Ca, and P was determined in group B, the local origin group. The Na and Fe content of group N was higher than other groups. The Na/K ratio is particularly important for heart health. The Na/K ratio of the A, B and N groups were 0.10, 0.09 and 0.13, respectively. Consumption of groups A and B was more effective in terms of heart health compared to group N due to the high K content.

Bat et al. (2021) reported the Fe content of large rainbow trout farmed in the Black Sea (similar to groups A and B in the present study) to be 4.80 mg/kg. This literature is very close to the A and B groups in the present study. In contrast, Norwegian salmon had higher Fe content ($p < 0.05$). The results obtained are presented in Table 3 and the maximum limits set by European Union regulation (Commission Regulation, 2008) are 1.0 mg kg⁻¹ for As; 0.05 mg kg⁻¹ for Cd; 0.2 mg kg⁻¹ for Pb; 0.5 for Hg; heavy metal contents of these groups did not exceed these limit values.

3.5. Contribution to the recommended intake of nutrients

Portion sizes for the “fish and other seafood” reported by European Member States differ for different age/population groups, ranging from 23 to 135 g (EFSA, 2015). In Türkiye Dietary Guidelines (2016), it is recommended to consume 150 g (1 serving) of fish per day for adults (≥ 18 years), and 100 g (1/3 serving) for children aged 3 years. Like many scientific organizations, the Türkiye Dietary Guidelines (2016) recommend eating 2-3 servings (80-360 g) of oily fish per week. Most European Food-Based Dietary Guidelines recommend (least) two servings (about 150 g each) of fish per week for older children, adolescents, and adults to ensure adequate intake of essential nutrients, particularly long chain n-3 PUFAs, but also Vit. D, I and Se (EFSA, 2015). Figure 1 shows the comparison of the fish used in the study with the recommended daily intake (RDI) values

recommended by some authorities (EFSA, 2022; WHO/FAO/UNU, 2007). The nutritional content of the fish was calculated considering the daily consumption of 100 g for people aged 3-17 years and 150 g for adults over 18 (≥ 18 years) (Figure 1).

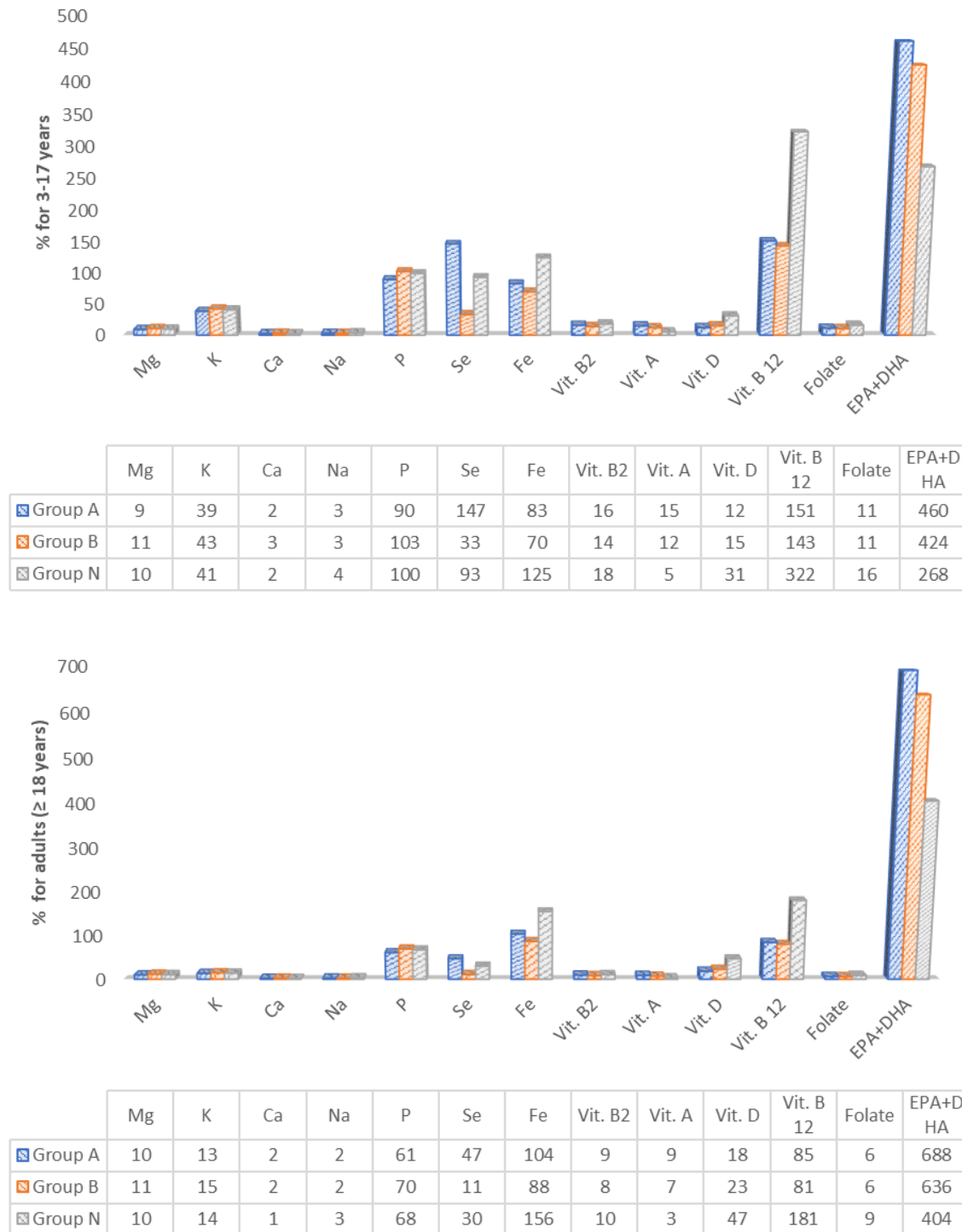


Figure 1. The contribution of serving of farmed large rainbow trout (groups A and B) and Atlantic salmon was compared to the RDI of Mg, K, Ca, Na, P, Se, Fe, vitamin B₂, vitamin A, vitamin D, vitamin B₁₂, Folate and EPA+DHA for 3-17 years and adults over 18 years. The calculations are based on the RDI presented in EFSA (2022) for Mg, K, Ca, Na, P, Se, Fe, vitamin B₂, vitamin A, vitamin D, vitamin B₁₂, folate, and in the WHO/FAO/UNU (2007) for EPA+DHA. A serving size is 100 g for 3 to 17 years olds and 150 g for adults over 18 years old. **Group A:** Large rainbow trout of France-origin, **Group B:** Large rainbow trout of local-originated (Sivas, Türkiye), **Group N:** Imported Norwegian salmon.

A portion of large rainbow trout was able to provide about 424% and 460% of the RDI for 3 to 17-year-olds and about 636% to 688% for adults over 18. The daily intake of EPA + DHA was higher than Norwegian salmon. Reksten et al. (2022) reported that one serving of Atlantic salmon provides between about 340% and 750% of the daily EPA+DHA requirement. In our study, the EPA+DHA amount of 100 g large rainbow trout and Norwegian salmon was determined to be 1.15 g (group A), 1.06 g (group B) and 0.67 g (group N), respectively. Similar to the present study, Sprague et al. (2020) reported that the amount of EPA+DHA in Atlantic salmon varies between 0.30 and 2.36 g/130 g fish muscle. Considering all this data, large rainbow trout had very high EPA+DHA levels compared to Norwegian salmon. With 100 g fish muscle consumption from all groups, over 70% P, Se, Fe, vit. B12 and EPA+DHA required by people aged 3-17 are met. In addition, with a consumption of 150 g of fish muscle consumption from all groups more than 60% P, Fe, Vit. B12 and EPA+DHA, which people over 18 need daily, are covered. Sprague et al. (2020) found that an average daily selenium requirement of 60-75/day can be covered by 13.9% to 55% with the consumption of 130g Atlantic salmon. The Se contents of all groups are high compared to the cited literature.

4. Conclusion

To make a general assessment; group A was more nutritionally valuable than group B with its total PUFA, total omega-3, EPA+DHA, vit. B₂, vit. A, Folate, vit. B₁₂, Se and Fe content. The crude protein, and PUFA content of the N group was closer to that of the A group. The EPA+DHA content of large rainbow trout was higher than that of Norwegian salmon. Many factors influence the nutrient composition of aquaculture fish muscles. Factors such as rearing location, feeding, feed content, water quality, stocking influence the nutrient composition and muscle quality.

Funding

This work was supported by the Samsun ve Sinop İlleri Su Ürünleri Yetiştiricileri Üretici Birliği [no number] [Samsun, Türkiye].

Acknowledgement

This study was presented at the 1st Turkish Salmon Workshop on 04.10.2022 in Sinop Türkiye.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that all the rules required to be followed within the scope of "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" have been complied with in all processes of the article, that The Black Sea Journal of Science and the editorial board have no responsibility for any ethical violations that may be encountered, and that this study has not been evaluated in any academic publication environment other than The Black Sea Journal of Science.

References

- AOAC, (1988). Association of Official Analytical Chemists. Minerals in infant formula, Enteral products, AOAC 985.35
- AOAC, (1995). Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, MD, USA.
- AOAC, (1997). Association of Official Analytical Chemists. AOAC 986.24, Phosphorous in infant formula and enteral products. Spectrophotometric method.
- AOAC, (2000). Official Method 992.06., AOAC, 2000 Official Method 985.30.
- AOAC, (2002). Association of Official Analytical Chemists, AOAC Official Method 999.10 Lead, Cadmium, Zinc, Copper, and Iron in Foods Atomic Absorption Spectrophotometry after Microwave Digestion.
- AOAC, (2005). Association of Official Analytical Chemists, Official Methods of Analysis (18th Ed.). Association of Official Analytical Chemists, Gaithersburg, MD, USA.
- Atanasoff, A., Nikolov, G., Staykov, Y., Zhelyazkov, G. and Sirakov, I., (2013). Proximate and mineral analysis of Atlantic salmon (*Salmo salar*) cultivated in Bulgaria. *Biotechnology in Animal Husbandry*, 29(3), 571-579.
- Bat, L., Arıcı, E., Öztekin, A. and Şahin, F., (2021). Farmed Turkish salmon: toxic metals and health threat. *Foods and Raw Materials*, 9(2), 317-323.
- Çelik, T., (2020). *Investigation of meat yield and proximate composition in rainbow trout's (Oncorhynchus mykiss) from different farms*. Thesis. Tunceli University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Dep. of Fisheries and Aquaculture. 44p.
- CEN, (1999). Comité Européen de Normalization pr EN 12821. Food stuffs determination of vitamin D by high performance liquid chromatography, measurement of cholecalciferol (D3) and ergocalciferol (D2).
- Chasanah, E., Susilowati, R., Yuwono, P., Zilda, D.S. and Fawzya, Y.N., (2019). Amino acid profile of biologically processed fish protein hydrolysate (FPH) using local enzyme to combat stunting. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Vol. 278, No. 1, p. 012013). IOP Publishing.
- Commission Regulation, (2008). Commission Regulation (EC) N.º 629/2008 of 2 July (2008) amending Regulation (EC) N.º 1881/2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official Journal of the European Communities, pp L 173/6-9 .

- Dias, M.G., Sanchez, M.V., Bartolo, H. and Oliveira, L. (2003). Vitamin content of fish and fish products consumed in Portugal. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2(4), 510-515.
- EEC, (1995). Commission Decision 95/149/EEC of 8 March 1995: Total volatile basic nitrogen (TVB-N) limits values for certain categories of fishery products and specifying the analysis methods to be used Official Journal of European Communities, L97 (1995), pp. 84-87
- EFSA, (2015). European Food Safety Authority. Statement on the benefits of fish/seafood consumption compared to the risks of methylmercury in fish/seafood. *EFSA Journal*, 13(1), 3982
- EFSA, (2022). Dietary Reference Values for EU. Retrieved March 7, 2022 from: <https://multimedia.efsa.europa.eu/drvs/index.htm>.
- Eitenmiller, R.R., Landen, Jr. W.O. and Ye, L. (2016). Vitamin analysis for the health and food sciences. CRC press.
- Esaiassen, M., Jensen, T.K., Edvinsen, G.K., Otnæs, C.H., Ageeva, T.N. and Mæhre, H.K., (2022), Nutritional value and storage stability in commercially produced organically and conventionally farmed Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) in Norway. *Applied Food Research*, 2(1), 100033.
- Falch, E., Overrien, I., Solberg, C. and Slizyte, R., (2010). Nutritional quality-composition and calories. In: L.M.L. Nollet, F. Toldra (Editors), *Seafood and Seafood Product Analysis*, CRC Press, Boca Raton, pp. 257-288.
- Fallah, A.A., Siavash Saei-Dehkordi, S. and Nematollahi, A. (2011). Comparative assessment of proximate composition, physicochemical parameters, fatty acid profile and mineral content in farmed and wild rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *International Journal of Food Science & Technology*, 46(4), 767-773.
- FAO/WHO/UNU, (2007). Protein and amino acid requirements in human nutrition: report of a joint FAO/WHO/UNU expert consultation World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Fenton, M. and Sim, J.S., (1991). Determination of egg yolk cholesterol content by on-column capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A* 540: 323-329.
- IUPAC, (1979). Standard Methods for Analysis of Oils, Fats and Derivatives 6th Edition (Fifty Edition Method II.D.19), Pergamon Pres, Oxford.
- Jakobsen, J., Bysted, A., Langwagen, M., Nielsen, C.W., Ygil, K.H. and Trolle, E., (2019). Nutrient Content in Fish and Fish Products—With an Extra Focus on Farmed Salmon. Lyngby, Denmark: National Food Institute, Technical University of Denmark.
- Kaya Öztürk, D., Baki, B., Öztürk, R., Karayücel, S. and Uzun Gören, G., (2019). Determination of growth performance, meat quality and colour attributes of large rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in the southern Black Sea coasts of Türkiye. *Aquaculture Research*, 50(12), 3763-3775.
- Keskin, İ., Köstekli, B. and Erdem, M. E. (2022). Orta Karadeniz Bölgesinde Satılan Türk Somonu ile Atlantik Somonunun Besin İçeriği ve Yağ Asidi Kompozisyonu Yönünden Karşılaştırılması. *Akademik Et ve Süt Kurumu Dergisi*, (3), 18-25.
- Kocatepe, D., Turan, H., Köstekli, B., Altan, C. O., & Çorapci, B. (2022). Preliminary investigation of the nutritional composition of two commercial fish species: Rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Journal of the Hellenic Veterinary Medical Society*, 73(4), 4817-4826.
- Malesa-Ciećwierz, M. and Usydus, Z., (2015). Vitamin D: Can fish food-based solutions be used for reduction of vitamin D deficiency in Poland? *Nutrition*, 31(1), 187-192.
- Purser, J. and Forsyth, N., (2012). *Aquaculture: Farming Aquatic Animals and Plants*, 2nd ed.; Lucas, J.S., Southgate, P.C., Eds.; 2012; pp. 313–337, Wiley Blackwell Press: Chichester, UK.
- R-Biopharm, (2011). R-Biopharm Easy-Extract Vitamin B12. Application of Immunoaffinity Columns for Analysis of Vitamin B12 by HPLC, Date of Manufacture, 08 November 2011.
- R-Biopharm, (2022). Easy- Extract Folic acid. EC No:1907-2006. Retrieved August 03, 2022 from: https://food.r-biopharm.com/wp-content/uploads/product_catalogue_2022_food__feed_analysis_en_2021-11.pdf
- Reksten, A.M., Ho, Q.T., Nøstbakken, O.J., Markhus, M.W., Kjellevoll, M., Bøkevold, A., Hannisdal, R., Frøyland, L., Madsen, L. and Dahl, L., (2022). Temporal variations in the nutrient content of Norwegian farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*), 2005–2020. *Food Chemistry*, 373, 131445.
- Şengör, G.F.Ü., Alakavuk, D.Ü. and Tosun, Ş.Y., (2013). Effect of cooking methods on proximate composition, fatty acid composition, and cholesterol content of Atlantic Salmon (*Salmo salar*). *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 22(2), 160-167.
- Shahbandeh, M., (2021). Salmon industry-statistics & facts. https://www.statista.com/topics/7411/salmon-industry/#dossierContents_outerWrapper

- Simopoulos, A.P., (2008). The importance of the omega-6/omega-3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases. *Experimental Biology and Medicine*, 233, 674-688.
- Sprague, M., Fawcett, S., Betancor, M.B., Struthers, W. and Tocher, D.R., (2020). Variation in the nutritional composition of farmed Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) fillets with emphasis on EPA and DHA contents. *Journal of Food Composition and Analysis*, 94, 103618.
- Turkish Food Codex, (2007). Turkish Food Codex. Accessed: 03.08.2022 <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2007/08/20070823-7.htm> (in Turkish)
- Türkiye Dietary Guidelines, (2016). Republic of Türkiye Ministry of Health Public health Agency of Türkiye. [https://hsgm.saglik.gov.tr/depo/birimler/saglikli-beslenme-hareketli-hayat-db/Türkiye Dietary Guidelines 2015.pdf](https://hsgm.saglik.gov.tr/depo/birimler/saglikli-beslenme-hareketli-hayat-db/Türkiye_Dietary_Guidelines_2015.pdf) (in Turkish)
- USDA, (2009). USDA National Nutrient Database for Standard Reference. http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/cgi-bin/list_nut_edit.pl. In: Fallah, A. A., Siavash Saei-Dehkordi, S., & Nematollahi, A. (2011). Comparative assessment of proximate composition, physicochemical parameters, fatty acid profile and mineral content in farmed and wild rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *International Journal of Food Science & Technology*, 46(4), 767-773.
- WHO/FAO/UNU (World Health Organization/Food and Agriculture Organization of the United Nations/United Nations University), (2007). Protein and amino acid requirements in human nutrition. 1764 Report of a Joint WHO/FAO/UNU Expert Consultation, WHO Technical Report Series, No 935. Geneva.
- WWF, (2022). World Wild Fund. Accessed: August 2, 2022. <https://www.worldwildlife.org/industries/farmed-salmon>

Üre-Tiyöüre Temelli Şekerlerin Sentezi ve Enantiyoseçici Michael Katılmasında Organokatalitik Etkilerinin İncelenmesi

Özer IŞILAR¹ , Adnan BULUT^{2*} 

Öz

Glukofuranoz amin ve galaktopiranoz aminden üre ve tiyöüre temelli yeni organokatalizörlerin (7-10) sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Bu bileşikler, farklı diketonlara trans-β-nitrostiren'e enantiyoseçici Michael katılmasında organokatalizör olarak test edilmiştir. Sıcaklık, çözücü ve katkı maddeleri gibi parametreler ile yapılan optimizasyon sonucunda organokatalizörlerin %99 verim ve %11 enantiyomerik aşırılık ile katalizlediği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Enantiyoseçici sentez, Üre, Tiyöüre, Şeker, Organokatalizör.

Synthesis of Urea-Thiourea Based Sugars and Investigation of Organocatalytic Effects in Enantioselective Michael Addition

Abstract

Synthesis and characterization of urea and thiourea based novel organocatalysts (7-10) from glucofuranose amine and galactopyranose amine were obtained. These compounds were tested as organocatalyst for the enantioselective Michael addition of various diketones to trans-β-nitrostyrene. As a result of optimization parameters such as temperature, solvent and additives, the organocatalysts were catalyzed with 99% yield and 11% enantiomeric excess.

Keywords: Enantioselective synthesis, Urea, Thiourea, Sugar, Organocatalyst.

¹ Kırıkkale Üniversitesi, Kimya Bölümü, Kırıkkale, Türkiye, ozersilar@kku.edu.tr

² Kırıkkale Üniversitesi, Kimya Bölümü, Kırıkkale, Türkiye, adnnblt@kku.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 01.08.2023

Kabul/Accepted: 18.02.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Kiral bileşiklerin ve sentez yöntemlerinin önemi günden güne artarken, bu bileşiklerin sentezinde çevreci yaklaşımlar sağlayan organokatalizörler günümüzde önemli bir çalışma alanı oluşturmuştur (Dondoni ve Massi, 2008). Kiral havuz yönteminde doğada hazır olarak bulunan bu maddelerin en önemli özelliği saf enantiyomer olarak bulunmaları ve bu nedenden dolayı ekonomik olmalarıdır (Blaser, 1992; Casiraghi ve ark., 1995). Doğada bol bulunan kiral yapılardan olan şekerler ise hem çevre hem de ekonomi açısından dikkat çekmektedir (Wojaczyńska ve ark., 2021). Karbonhidrat temelli organokatalizörler ile yapılan çalışmaların sayıca az olması, bu bileşik türünü daha da ilgi çekici kılmaktadır (Singh ve ark., 2022).

Karbonhidratlar bitkisel kaynaklı biyokütlelerin büyük çoğunluğunu kapsayan bileşeni olup, sentetik kimya için pahalı olmayan başlangıç maddeleridir (Faísca Phillips, 2014). Yüksek enantiyomerik saflıkta kiral moleküllerin üretiminde alternatif bir metot olarak ortaya çıkan organokataliz için karbonhidratlar, aynı zamanda katalizör tasarımı ve sentezi için kiral iskeletler olarak tanımlanmaktadır (Boysen, 2007).

Nükleofillerin elektronca yoksun olefinlere konjuge katılması çok fonksiyonlu karbon iskeletlerinin elde edilmesinde önemli bir araçtır (Berner ve ark., 2002). Michael katılmaları arasında karbonil bileşiklerinin α - β doymamış nitro olefinlere direkt katalitik katılması, kullanışlı yapı bloklarının atom-ekonomik anlamda eldesinde en basit yöntemlerden biridir (Enders ve Chow, 2006). Son yıllarda aldehitler ve ketonların yanı sıra malonik ester, ketoester, 1,3-diketonlar ve 1,3-dinitrillerin nitro olefinler gibi daha reaktif nükleofillere asimetric konjuge katılmasında verimli organokatalizörler olarak çeşitli küçük organik moleküller sentezlenmiştir (Enders ve ark., 2007; Tsogoeva, 2007). Karbonhidrat türevleri de çeşitli Michael katılma reaksiyonlarında başarılı organokatalizörler olarak kullanılmıştır (Gao ve ark., 2008; Liu ve ark., 2007; Lu ve ark., 2009).

Bu çalışmada; sentezlenen üre ve tiyoüre temelli şekerler, dietilmalonat ve 1,3-difenil-1,3-propandion'un trans- β -nitrostirene enantiyoseçimli olarak katılma tepkimesinde organokatalizör olarak kullanılmıştır. Sıcaklık, çözücü ve katkı maddeleri gibi parametreler ile verim ve enantiyomerik aşırılıklardaki değişimler incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Tüm kimyasallar ve çözücüler Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. İnce tabaka kromatografisi Merck marka 250 μ m Silica Gel 60 F254 plakaları ile yapılmıştır. Kolon kromatografisi ile yapılan saflaştırmalar Merck 0.040-0.063 mm silika üzerinden gerçekleştirilmiştir. Optik çevirme açıları Rudolph Autopol III cihazında, enantiyomerik aşırılıklar Chiralpak AD-H kiral

kolonu kullanılarak Shimadzu LC-20A sisteminde tespit edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin erime noktası tayini Stuart SMP50 aparatından, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Bruker Spectrospin Avance DPX 400 spektrometresinde, HRMS spektrumları Agilent 6224 (TOF-ESI) spektrometresinde, FT-IR spektrumları Bruker Platinum cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir.

2.1. Amino Şekerlerin Sentezi

6-*O*-tosil-1,2:3,4-Di-*O*-izopropiliden- α -D-galaktopiranoz (1).

Bu bileşik literatürde belirtilen prosedür uyarlanarak sentezlendi (Richardson, 1972). 2,0 mL piridin içerisinde 0,52 g 1,2:3,4-di -*O*-izopropiliden - α -D-galaktopiranoz çözüldü. Daha sonra 0,46 g *p*-toluensülfonil klorür ilave edildi. 24 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon su-buz ile çöktürme işlemi yapıldı ve ham ürün CHCl_3 ile organik faza alındı. Daha sonra bu faz MgSO_4 ile kurutuldu ve düşük basınçta çözücü uçuruldu. Silika jel üzerinden etil asetat:hekzan (1:7) ile saflaştırıldı. %90 verim, 0,74 g beyaz renkli katı ürün. ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 7.82 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 5.46 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H), 4.58 (dd, $J = 7.8, 2.5$ Hz, 1H), 4.28 (dd, $J = 5.0, 2.5$ Hz, 1H), 4.23 – 4.16 (m, 2H), 4.13 – 4.00 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 1.35 (s, 3H), 1.32 (s, 3H), 1.27 (s, 3H). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 144.9, 132.7, 129.6, 128.1, 109.5, 108.9, 96.1, 70.5, 70.4, 70.3, 68.2, 65.9, 25.9, 25.8, 24.9, 24.3, 21.6.

6-Azido-6-deoksi-1,2:3,4-di -*O*-izopropiliden- α -D-galaktopiranoz (2).

Bu bileşik literatürde belirtilen prosedüre göre sentezlendi (Nayak ve Whistler, 1969). 14 mL DMF içerisinde, oda sıcaklığında 0,7 g (1) ve 0,44 g NaN_3 ilave edilip, geri soğutucu altında 4 saat karıştırıldı. Daha sonra 25 mL destile su ilave edilip diklorometan ile organik faza alındı ve MgSO_4 ile kurutuldu. Çözgen düşük basınçta uzaklaştırılıp, ham ürün silika etil asetat:hekzan (1:7) ile saflaştırıldı. %83 verim, 0,4 g sarı renkli sıvı ürün. ^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ 5.48 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 4.56 (dd, $J = 7.9, 2.5$ Hz, 1H), 4.27 (dd, $J = 5.0, 2.5$ Hz, 1H), 4.13 (dd, $J = 7.8, 1.9$ Hz, 1H), 3.86 (ddd, $J = 7.4, 5.3, 1.8$ Hz, 1H), 3.45 (dd, $J = 12.7, 7.9$ Hz, 1H), 3.29 (dd, $J = 12.7, 5.3$ Hz, 1H), 1.48 (s, 3H), 1.39 (s, 3H), 1.28 (s, 3H), 1.27 (s, 3H). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz) δ 109.6, 108.8, 96.3, 71.2, 70.7, 70.4, 66.9, 50.7, 26.0, 25.8, 24.9, 24.4.

6-Amino-6-deoksi-1,2:3,4-di -O-izopropiliden- α -D-galaktopiranoz (3).

Bu bileşik literatürde belirtilen prosedür uyarlanarak sentezlendi (Streicher ve Wunsch, 2003). 13 mL THF içerisinde 0,38 g (2) çözüldü. -10 °C' de 0,2 g LiAlH₄ karışıma ilave edildi ve 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. 10 mL saf su karışıma ilave edildi ve CHCl₃ ile organik faza alındı. %85 verim, 0,29 g açık sarı-sıvı madde elde edildi. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 5.55 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 4.60 (dd, J = 7.9, 2.3 Hz, 1H), 4.32 (dd, J = 5.1, 2.3 Hz, 1H), 4.23 (dd, J = 7.9, 1.9 Hz, 1H), 3.73 – 3.67 (m, 1H), 2.96 (dd, J = 13.2, 7.8 Hz, 1H), 2.84 (dd, J = 13.2, 4.9 Hz, 1H), 1.54 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.34 (s, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 109.1, 108.3, 96.3, 71.7, 70.7, 70.6, 69.4, 42.3, 26.0, 25.9, 24.9, 24.3.

1,2;5,6-di-O-izopropiliden-3-O-tosil- α -D-allofuranoz (4).

Bu bileşik literatürde belirtilen prosedür uyarlanarak sentezlendi (Richardson, 1972). Oda sıcaklığında 4,3 mL piridin içerisinde 1,0 g 1,2:5,6-di -O-izopropiliden- α -D-allofuranoz ve 0,73 g p-toluensülfonil klorür 48 saat karıştırıldı. (2) numaralı bileşiğin saflaştırma yöntemi kullanılarak %88 verimle 1,4 gram beyaz-katı madde elde edildi. E.N: 174-176 °C. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.81 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.28 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 5.69 (d, J = 3.1 Hz, 1H), 4.58 (m, 2H), 4.19 - 4.02 (m, 2H), 3.85 (dd, J = 8.5, 6.7 Hz, 1H), 3.71 (dd, J = 8.4 - 6.4 Hz, 1H), 2.38 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.21 (s, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 145.2, 133.2, 129.7, 128.4, 113.6, 109.9, 103.8, 77.9, 77.0, 76.6, 74.7, 65.2, 26.7, 26.6, 26.1, 25.1, 21.7.

3-Azido-3-deoksi-1,2;5,6-di-O-izopropiliden- α -D-glukofuranoz (5).

Bu bileşik literatürde belirtilen prosedüre göre sentezlendi (Nayak ve Whistler, 1969). 10 mL DMF içersine 0,45 g (4) ve 1,156 g (17,79 mmol) NaN₃ ilavesinden sonra 145-150 °C arasında 4 saat karıştırıldı. (3) numaralı bileşiğin saflaştırma yöntemi kullanılarak %83 verimle 0,25 gram renksiz berrak sıvı madde elde edildi. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 5.86 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 4.62 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 4.29 – 4.20 (m, 1H), 4.18 – 4.06 (m, 3H), 3.99 (dd, J = 8.7, 4.7 Hz, 1H), 1.52 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.38 (s, 3H), 1.33 (s, 3H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 112.3, 109.6, 105.0, 83.4, 80.5, 73.0, 67.6, 66.4, 26.9, 26.6, 26.2, 25.1.

3-Amino-3-deoksi-1,2;5,6-di-*O*-izopropiliden- α -D-glukofuranoz (6).

Bu bileşik literatürde belirtilen prosedüre uyarlanarak sentezlendi (Streicher ve Wunsch, 2003). 15 mL THF içerisinde 0,5 g (5) çözüldü. Karışım -10 °C'ye soğutuldu. 0,27 g LiAlH₄ ilave edilerek 4 saat boyunca karıştırıldı. (2) numaralı bileşiğin saflaştırma yöntemi kullanılarak %74 verimle 0,34 gram açık sarı-sıvı madde elde edildi. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 5.79 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.30 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.17 – 4.08 (m, 1H), 4.05 (dd, *J* = 8.3, 6.1 Hz, 1H), 3.90 (ddd, *J* = 13.1, 8.6, 4.1 Hz, 2H), 3.44 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H), 1.41 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.22 (s, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 111.1, 108.9, 104.8, 86.3, 81.3, 72.7, 67.8, 57.1, 26.6, 26.6, 25.9, 25.1.

2.2. Üre ve Tiyöüre Türevli Organokatalizörlerin Sentezi İçin Genel Prosedür

Bu bileşikler literatürde belirtilen prosedüre uyarlanarak sentezlendi (Okino ve ark., 2003). Oda sıcaklığında N₂ atmosferinde 5,0 mL THF, 1,0 mmol amino şeker ve 1,1 mmol 3,5-bis(triflorometil)fenil izo(tiyosiyanat) 24 saat karıştırıldı. Çözücü düşük basınçta uzaklaştırılıp etil asetat:hekzan (1:5) karışımıyla silika jel ile saflaştırıldı.

(1,2:3,4-Di-*O*-izopropiliden-6-deoksi-6-[(3,5-bis(triflorometilfenil)-tiyürido]- α -D-galaktopiranoz (7).

Genel sentez yöntemi ile elde edildi. 0,26 g (3) ve 0,2 mL 3,5-bis(triflorometil)fenil izotiyosiyanat kullanıldı. %88 verimle 0,47 gram açık sarı-katı madde elde edildi. E.N: 171-174 °C. $[\alpha]_D^{25} = -39.41$ (c 0.005, CH₂Cl₂). FTIR (ATR): 3302, 3102, 2987, 2933, 2862, 1549, 1467, 1386, 1275, 1211, 1168, 1198, 1021, 991, 832. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 8.39 (s, 1H), 7.73 (s, 2H), 7.49 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 5.51 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 4.58 – 4.45 (m, 2H), 4.33 (dd, *J* = 5.0, 2.5 Hz, 1H), 4.24 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 4.08 (s, 1H), 3.50 – 3.33 (m, 1H), 1.47 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 1.47 (s, 3H), 1.47 (s, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 181.8, 131.4, 123.3, 122.7, 120.6, 117.8, 108.9, 108.6, 95.6, 70.4, 69.8, 69.5, 44.0, 28.6, 24.9, 24.7, 23.8, 23.2. HRMS (ESI) Hesaplanan C₂₁H₂₅F₆N₂O₅S [M + H]⁺: 531.1388; Bulunan: 531.1436.

(1,2;5,6-Di-*O*-izopropiliden-3-deoksi-3-[(3,5-bis(triflorometilfenil)-tiyürido]- α -D-glukofuranoz (8).

Genel sentez yöntemi ile elde edildi. 0,26 g (6) ve 0,2 mL 3,5-bis(triflorometil)fenil izotiyosiyanat kullanıldı. %72 verimle 0,386 gram açık sarı-katı madde elde edildi. E.N: 67–70 °C.

$[\alpha]_D^{25} = -10.49$ (c 0.01, CH₂Cl₂). FT-IR (ATR): 3365, 2988, 2964, 2938, 1702, 1538, 1473, 1383, 1277, 1215, 1171, 1127, 1068, 1016, 881. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 8.88 (s, 1H), 7.81 (s, 2H), 7.61 (s, 1H), 5.86 (s, 1H), 4.77 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 4.48 – 3.66 (m, 6H), 1.59 – 1.20 (m, 12H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 131.8, 123.4, 118.7, 109.9, 109.6, 71.5, 70.8, 70.5, 47.3, 45.1, 25.9, 25.6, 24.7, 24.3. HRMS (ESI) Hesaplanan C₂₁H₂₅F₆N₂O₅S [M + H]⁺: 531.1388; Bulunan: 531.1192.

(1,2:3,4-di-*O*-izopropiliden-6-deoksi-6-[(3,5-bis(triflorometilfenil)-ürido]- α -D-galaktopiranozit (9)).

Genel sentez yöntemi ile elde edildi. 0,26 g (3) ve 0,2 mL 3,5-bis(triflorometil)fenil izosiyanat kullanıldı. %86 verimle 0,44 gram açık sarı-katı madde elde edildi. E.N: 159-162 °C. $[\alpha]_D^{25} = 14.11$ (c 0.01, CH₂Cl₂). FT-IR (ATR): 3358, 2988, 2937, 1702 1554, 1472, 1387, 1276, 1168, 1127, 1107, 1064, 988, 877. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.58 (s, 2H), 7.50 (s, 1H), 7.23 (s, 1H), 6.35 (s, 1H), 5.56 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 4.61 (dd, $J = 7.8, 2.0$ Hz, 1H), 4.43 – 4.30 (m, 2H), 4.20 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 3.61 – 3.45 (m, 1H), 3.20 – 3.03 (m, 1H), 1.55 (s, 3H), 1.41 – 1.24 (m, 9H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 155.2, 140.7, 132.1, 124.4, 121.7, 118.0, 110.2, 109.8, 96.5, 71.5, 70.7, 66.7, 40.9, 31.6, 25.9, 25.7, 25.0, 24.5. HRMS (ESI) Hesaplanan C₂₁H₂₅F₆N₂O₆ [M + H]⁺: 515.1617; Bulunan: 515.1619.

(1,2;5,6-Di-*O*-izopropiliden-3-deoksi-3-[(3,5-bis(triflorometilfenil)-ürido]- α -D-glukofuranozit (10)).

Genel sentez yöntemi ile elde edildi. 0,26 g (6) ve 0,2 mL 3,5-bis(triflorometil)fenil izosiyanat kullanıldı. %55 verimle 0,28 gram açık sarı-katı madde elde edildi. E.N: 89-92 °C. $[\alpha]_D^{25} = -12.25$ (c 0.01, CH₂Cl₂). FT-IR (ATR): 3289, 2989, 1634, 1527, 1473, 1378, 1277, 1171, 1129, 1071, 1017, 885, 682. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 8.88 (s, 1H), 7.82 (s, 2H), 7.60 (s, 1H), 5.83 (s, 1H), 4.77 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 4.09 (m, 6H), 1.56 – 1.23 (m, 12H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 171.7, 124.3, 123.3, 118.8, 112.5, 110.6, 104.4, 84.3, 72.8, 67.3, 61.2, 60.6, 26.3, 26.0, 25.0, 21.0.

2.3. Enantiyoseçici Michael Katılması İçin Genel Prosedür

Bu bileşik literatürde belirtilen prosedüre uyarlanarak sentezlendi (Ye ve ark., 2005). Oda sıcaklığında 10 mL'lik reaksiyon tüpüne N₂ atmosferinde %10 mol oranında (0,05 mmol) organokatalizör (7-10), çözücü (1,25 mL), katkı maddesi (%10 mol, 0,05 mmol) *trans*- β -nitrostiren (0,5 mmol) ve diketon (1,3-difenil-1,3-propandion veya dietilmalonat) (1,0 mmol) ilave edilip 24 saat

karıştırıldı. Daha sonra çözgen düşük basınç altında uzaklaştırıldı ve silika jel ile etil asetat-hekzan (1:3) kullanılarak ürün saflaştırıldı.

2-(2-nitro-1-feniletıl)-1,3-difenilpropan-1,3-dion (11).

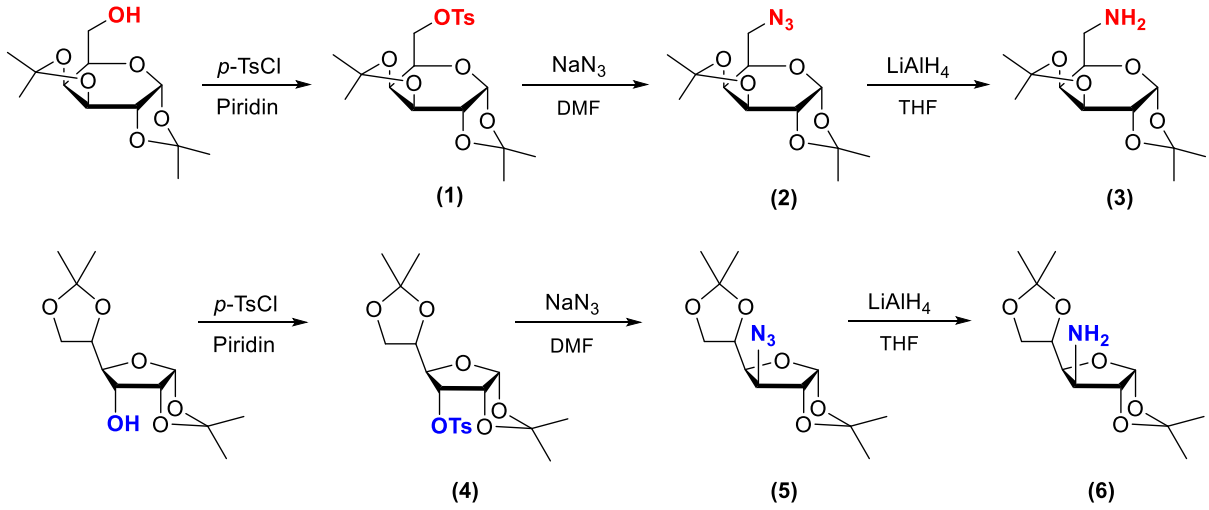
¹H-NMR (DMSO, 400 MHz) δ 8.03 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.87 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.61 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.55 – 7.31 (m, 7H), 7.15 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.06 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.51 (d, *J* = 10.3 Hz, 1H), 5.20 – 5.06 (m, 1H), 5.05 – 4.91 (m, 1H), 4.59 – 4.41 (m, 1H). ¹³C-NMR (DMSO, 101 MHz) δ 193.9, 193.7, 136.4, 136.1, 135.4, 134.0, 133.8, 128.8, 128.8, 128.6, 128.6, 128.5, 128.2, 127.5, 78.1, 57.4, 44.6. HPLC (AD-H Chiralpak, Hekzan/izopropanol= 90/10, 1,0 mL/dk, λ= 254 nm). *t_R* = 11,3 dk (minör) ve 24,8 dk (majör).

Dietil-2-(2-nitro-1-feniletıl)malonat (12):

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 7.43 – 7.14 (m, 5H), 4.89 (qd, *J* = 13.1, 7.1 Hz, 2H), 4.34 – 4.14 (m, 3H), 4.02 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.84 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 1.26 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.02 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 167.5, 166.8, 136.1, 128.9, 128.3, 128.0, 77.7, 62.1, 61.9, 54.8, 42.8, 13.8, 13.7. HPLC (AD-H Chiralpak, izopropanol-hekzan= 10/90, 1,0 mL/dk, λ=210 nm). *t_R* = 12,3 dk (majör) ve 29,3 dk (minör).

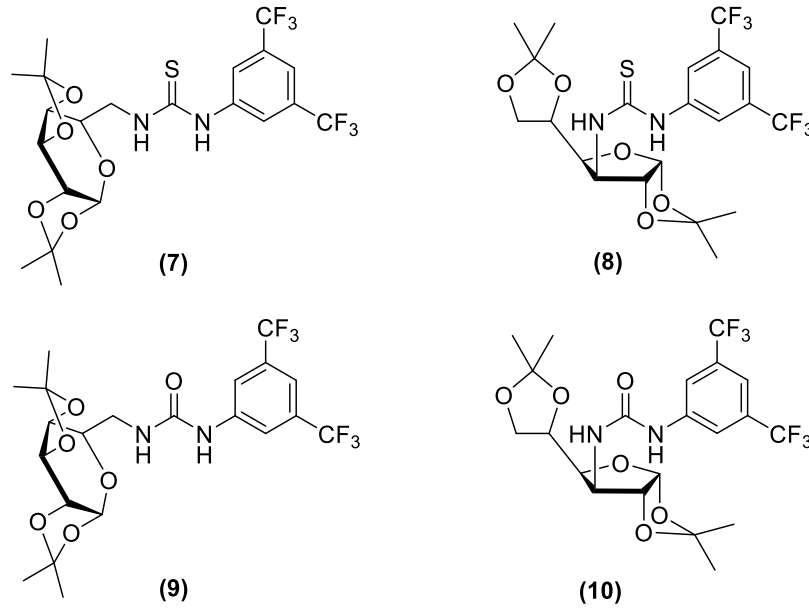
3. Bulgular ve Tartışma

Şeker grupları içeren aminlerin sentezinde ilk olarak şekerlere piridin içerisinde p-toluensulfonil klorür ile tosil grubu bağlanmıştır (1,4). Daha sonra bu bileşiklere DMF içerisinde çözülüp NaN₃ ile azit grubu bağlanmış (2,5) ve ardından LiAlH₄ ile amin grubuna (3,6) indirgenmiştir (Şekil 1).



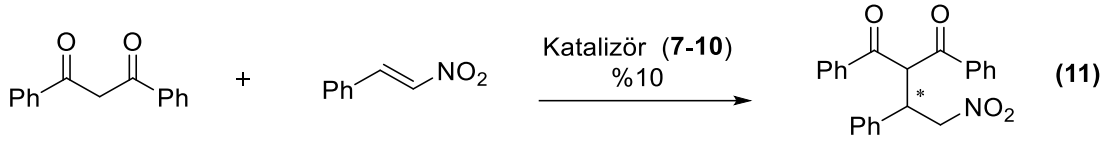
Şekil 1. Amino şekerlerin sentezi.

Sentezlenen şekerler aminler THF içerisinde çözülerek 3,5-bis(triflorometil)fenil izotiyosiyanat veya 3,5-bis(triflorometil)fenil izosiyanat ile reaksiyonu sonucunda tiyoüre (7,8) ve üre (9,10) türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2). Grubumuz tarafından sentezlenen üre-tiyoüre organokatalizörlerin yapısal karakterizasyonu daha önce yapılmış anti-kanser çalışması ile rapor edilmiştir (Işıl ve ark., 2020).



Şekil 2. Sentezlenen organokatalizörlerin yapıları.

Sentezlenen organokatalizörler, 1,3-difenil-1,3-propanon ile trans- β -nitrostiren'in enantiyoseçici Michael katılmasında test edilmiştir (Şekil 3).



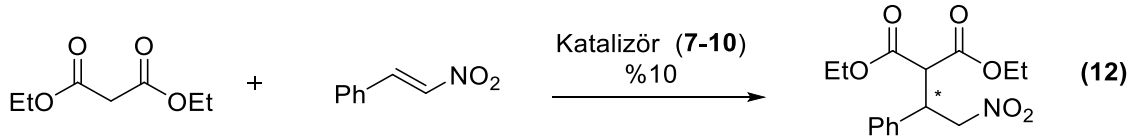
Şekil 3. 1,3-Difenil-1,3-propandion ile trans-β-nitrostiren'in enantiyoseçici Michael katılması.

Oda sıcaklığında diklorometan içerisinde yapılan reaksiyonlarda (Tablo 1, Deneme 1-4) en yüksek verimde ürün oluşumu (7) numaralı katalizör %62 ile elde edilmiştir. Daha sonra (7) numaralı katalizör ile farklı çözücülerde (Tablo 1, Deneme 5-9) ve diklorometan içerisinde farklı sıcaklıklarda (Tablo 1, Deneme 10-13) ürün oluşumu test edilmiş fakat verim artmamıştır. Bu denemeler esnasında Et₃N gibi bazik özellik gösteren katkı maddeleri ilavesi, farklı oranlarda katalizör miktarı, çözücü derişimi gibi parametreler incelense de ürün oluşumunda artış veya herhangi bir enantiyomerik aşırılık tespit edilememiştir.

Tablo 1. 1,3-Difenil-1,3-propandionun trans-β-nitrostirene enantiyoseçici katılmasında organokatalizörlerin etkisi.

Deneme	Katalizör	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Verim (%)	ee (%)
1	7	CH ₂ Cl ₂	25	62	Rasemik
2	8	CH ₂ Cl ₂	25	40	Rasemik
3	9	CH ₂ Cl ₂	25	12	Rasemik
4	10	CH ₂ Cl ₂	25	20	Rasemik
5	7	Hekzan	25	-	-
6	7	Toluen	25	40	Rasemik
7	7	THF	25	38	Rasemik
8	7	Etanol	25	20	Rasemik
9	7	DMSO	25	35	Rasemik
10	7	CH ₂ Cl ₂	10	55	Rasemik
11	7	CH ₂ Cl ₂	0	60	Rasemik
12	7	CH ₂ Cl ₂	-20	25	Rasemik
13	7	CH ₂ Cl ₂	-78	10	Rasemik

Başka bir substrat ile organokatalizörler, dietilmalonat ile trans-β-nitrostiren'in enantiyoseçici Michael katılmasında test edilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Dietilmalonat ile trans-β-nitrostiren'in enantiyoseçici Michael katılması.

Dietil malonat ile yapılan denemelerde ise yine oda sıcaklığında diklorometan içerisinde en yüksek verimi (7) numaralı katalizör %90 oranında vermiştir (Tablo 2, Deneme 1-4). Aynı katalizör ile farklı çözücülerde yapılan denemelerde (Tablo 2, Deneme 5-9) en yüksek %80 verim ile ürün oluşmuştur. Katkı maddelerinin ürün oluşumuna etkisi incelendiğinde %99 oranında en yüksek verim

ve %11 oranında en yüksek enantiyomerik aşırılık, trietilamin varlığında gerçekleşmiştir (Tablo 2, Deneme 10). Baz taramasındaki amaç, malonil hidrojenin kopartılmasına yardım etmesidir. Trietilamin'in göreceli olarak kuvvetli baz olması, tepkimenin hızlanmasını sağlamıştır. Aynı şartlarda farklı çözücüler ile gerçekleşen denemelerde ise THF ve toluen ortamında sırasıyla %6 ve %7 oranında enantiyomerik aşırılık tespit edilmiştir (Tablo 2, Deneme 15,16).

Tablo 2. Dietilmalonatın trans- β -nitrostirene enantiyoseçici katılmasında organokatalizörlerin etkisi.

Deneme	Katalizör	Katkı	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Verim (%)	ee (%)
1	7	-	CH ₂ Cl ₂	25	90	Rasemik
2	8	-	CH ₂ Cl ₂	25	66	Rasemik
3	9	-	CH ₂ Cl ₂	25	68	Rasemik
4	10	-	CH ₂ Cl ₂	25	40	Rasemik
5	7	-	Hekzan	25	-	-
6	7	-	Toluen	25	80	Rasemik
7	7	-	THF	25	80	Rasemik
8	7	-	MeCN	25	76	Rasemik
9	7	-	Etanol	25	40	Rasemik
10	7	Et ₃ N	CH ₂ Cl ₂	25	99	11
11	7	DMAP	CH ₂ Cl ₂	25	90	9
12	7	DBU	CH ₂ Cl ₂	25	99	Rasemik
13	7	DIPEA	CH ₂ Cl ₂	25	50	Rasemik
14	7	Cs ₂ CO ₃	CH ₂ Cl ₂	25	62	Rasemik
15	7	Et ₃ N	THF	25	99	6
16	7	Et ₃ N	Toluen	25	99	7
17	7	Et ₃ N	CH ₂ Cl ₂	0	52	Rasemik
18	7	Et ₃ N	CH ₂ Cl ₂	-78	-	-

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada glukofuranoz ve galaktopiranoz grupları içeren üre ve tiyoüre türevleri (7-10) sentezlenmiş ve karakterizasyonu farklı spektroskopik yöntemlerle açıklanmıştır. Sentezlenen organokatalizörler asimetrik Michael katılmasında test edilmiştir. 1,3-Difenil-1,3-propandion ile yapılan denemelerde en yüksek dönüşüm %62 oranında gerçekleşirken ürünler rasemik olarak elde edilmiştir. Dietil malonat ile yapılan denemelerde en yüksek ürün oluşumu %99 oranında ve en yüksek enantiyomerik aşırılık %11 oranında tespit edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Kırıkkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2017/060 numaralı araştırma projesiyle desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

Kaynaklar

- Berner, O. M., Tedeschi, L., & Enders, D. (2002). Asymmetric Michael Additions to Nitroalkenes. *European Journal of Organic Chemistry*, 2002(12), 1877.
- Blaser, H. U. (1992). The chiral pool as a source of enantioselective catalysts and auxiliaries. *Chemical Reviews*, 92(5), 935–952.
- Boysen, M. M. K. (2007). Carbohydrates as Synthetic Tools in Organic Chemistry. *Chemistry - A European Journal*, 13(31), 8648–8659.
- Casiraghi, G., Zanardi, F., Rassu, G., & Spanu, P. (1995). Stereoselective Approaches to Bioactive Carbohydrates and Alkaloids-With a Focus on Recent Syntheses Drawing from the Chiral Pool. *Chemical Reviews*, 95(6), 1677–1716.
- Dondoni, A., & Massi, A. (2008). Asymmetric Organocatalysis: From Infancy to Adolescence. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(25), 4638–4660.
- Enders, D., & Chow, S. (2006). Organocatalytic Asymmetric Michael Addition of 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-5-one to Nitro Alkenes Employing Proline-Based Catalysts. *European Journal of Organic Chemistry*, 2006(20), 4578–4584.
- Enders, D., Grondal, C., & Hüttl, M. R. M. (2007). Asymmetric Organocatalytic Domino Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(10), 1570–1581.
- Faísca Phillips, A. M. (2014). Applications of Carbohydrate-Based Organocatalysts in Enantioselective Synthesis. *European Journal of Organic Chemistry*, 2014(33), 7291–7303.
- Gao, P., Wang, C., Wu, Y., Zhou, Z., & Tang, C. (2008). Sugar-Derived Bifunctional Thiourea Organocatalyzed Asymmetric Michael Addition of Acetylacetone to Nitroolefins. *European Journal of Organic Chemistry*, 2008(27), 4563–4566.
- Işlar, Ö., Bulut, A., Sahin Yaglioglu, A., Demirtaş, İ., Arat, E., & Türk, M. (2020). Synthesis and biological evaluation of novel urea, thiourea and squaramide diastereomers possessing sugar backbone. *Carbohydrate Research*, 492, 107991.
- Liu, K., Cui, H.-F., Nie, J., Dong, K.-Y., Li, X.-J., & Ma, J.-A. (2007). Highly Enantioselective Michael Addition of Aromatic Ketones to Nitroolefins Promoted by Chiral Bifunctional Primary Amine-thiourea Catalysts Based on Saccharides. *Organic Letters*, 9(5), 923–925.

- Lu, A., Gao, P., Wu, Y., Wang, Y., Zhou, Z., & Tang, C. (2009). Highly enantio- and diastereoselective Michael addition of cyclohexanone to nitroolefins catalyzed by a chiral glucose-based bifunctional secondary amine-thiourea catalyst. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 7(15), 3141.
- Nayak, U. G., & Whistler, R. L. (1969). Nucleophilic displacement in 1,2:5,6-di-O-isopropylidene-3-O-(p-tolylsulfonyl)-.alpha.-D-glucopyranose. *The Journal of Organic Chemistry*, 34(12), 3819–3822.
- Okino, T., Hoashi, Y., & Takemoto, Y. (2003). Enantioselective Michael Reaction of Malonates to Nitroolefins Catalyzed by Bifunctional Organocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 125(42), 12672–12673.
- Richardson, A. C. (1972). Amino Sugars via Reduction of Azides. In *General Carbohydrate Method* (pp. 218–224). Elsevier.
- Singh, S. K., Mishra, N., Kumar, S., Jaiswal, M. K., & Tiwari, V. K. (2022). Growing Impact of Carbohydrate-Based Organocatalysts. *ChemistrySelect*, 7(19).
- Streicher, B., & Wünsch, B. (2003). Synthesis of amino-substituted hexo- and heptopyranoses from d-galactose. *Carbohydrate Research*, 338(22), 2375–2385.
- Tsogoeva, S. B. (2007). Recent Advances in Asymmetric Organocatalytic 1,4-Conjugate Additions. *European Journal of Organic Chemistry*, 2007(11), 1701–1716.
- Wojaczyńska, E., Steppeler, F., Iwan, D., Scherrmann, M.-C., & Marra, A. (2021). Synthesis and Applications of Carbohydrate-Based Organocatalysts. *Molecules*, 26(23), 7291.
- Ye, J., Dixon, D. J., & Hynes, P. S. (2005). Enantioselective organocatalytic Michael addition of malonate esters to nitro olefins using bifunctional cinchonine derivatives. *Chemical Communications*, 35, 4481.

Nomex Balpeteği Çekirdekli Kompozit Malzemelerin Delinmesinde Oluşan Kesme Kuvvetleri ve Delaminasyonun İncelenmesi

Ahmet UYUMAZ^{1*}, Fatih ERGENÇİÇEĞİ², Gültekin BASMACI³

Öz

Nomex kompozit malzemelerin işlenmesi anizotropik yapıları nedeniyle karmaşıktır. Perçin ve cıvata gibi bağlantı elemanları ile birleştirilen bu tür kompozitlerde delme işleminin kalitesi, bağlantı kalitesini belirleyen önemli bir faktördür. Bu çalışmada delme işlemi sırasında oluşan kesme kuvvetleri ile oluşan delaminasyonlar; en uygun kesici takım geometrisi, fener mili hızı ve ilerleme hızını tespit edebilmek amacıyla incelenmiştir. Deneylerde cam fiber prepreg kaplı Nomex balpeteği sandviç malzeme; helisel üç ağızlı kesici takım ve iki ağızlı kırıcı tip kesici takımlarla; 100, 200, 300, 400 ve 500 mm/dak ilerleme hızı ve 2.000, 8.000 dev/dak fener mili hızı parametreleri kullanılarak dik işleme merkezinde doğrudan delme metoduyla işlenmiştir. Kesme kuvvetleri dinamometre ile ölçülmüştür. Delinen deliklerin alınan görüntüleri üzerinden delaminasyon hesaplaması yapılmıştır. 2.000 dev/dak iş mili hızında en yüksek çıkış delaminasyon faktörü RRFE 040 ve RCFE 040 ile sırasıyla 1,953 ve 1,849 olduğu belirlenmiştir. 8.000 dev/dak iş mili hızında ise en yüksek çıkış delaminasyon faktörü RRFE 040 ve RCFE 040 ile sırasıyla 1,915 ve 1,830 olduğu görülmüştür. Deneyler sonucunda en iyi kesme kuvveti ve çıkış delaminasyonu değerleri iki ağızlı kırıcı tip kesici takımla düşük ilerleme hızlarıyla elde edilmiştir. Yüksek fener mili hızı ile kesme kuvvetleri azalmıştır. Yüksek fener mili hızı, iki ağızlı kırıcı tip kesici takımla yapılan deneylerde çıkış delaminasyonu değerleri artmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kompozit Malzeme, Nomex, Balpeteği, Delaminasyon, İşlenebilirlik

Investigation of Cutting Forces and Delamination in Drilling of Nomex Honeycomb Core Composite Materials

Abstract

The processing of Nomex composite materials is complex due to their anisotropic structure. In such composites, which are joined with fasteners such as rivets and bolts, the quality of the drilling process is an important factor determining the quality of the connection. In this study, the delaminations caused by the cutting forces generated during the drilling process were investigated in order to determine the most suitable cutting tool geometry, spindle speed and feed rate. In the experiments, glass fiber prepreg coated Nomex honeycomb sandwich material; Helical three flute cutting tool and two flute breaker type cutting tools; 100, 200, 300, 400 and 500 mm/min feed rate and 2000, 8000 rpm. and spindle speed parameters of 2000 and 8000 rpm on a vertical machining center using the direct drilling method. Cutting forces were measured with a dynamometer. Delamination was calculated from the images of the drilled holes. At a spindle speed of 2,000 rpm, the highest output delamination factor was determined to be 1.953 and 1.849 with RRFE 040 and RCFE 040, respectively. At 8,000 rpm spindle speed, the highest output delamination factor was found to be 1.915 and 1.830 with RRFE 040 and RCFE 040, respectively. As a result of the experiments, the best cutting force and exit delamination values were obtained at low feed rates with a two-flute breaker type cutting tool. Cutting forces decreased with higher spindle speed. High spindle speed increased the exit delamination values in the experiments with the two-flute breaker type cutting tool.

Keywords: Composite Materials, Nomex, Honeycomb, Delamination, Machinability

^{1,3}Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Burdur, Türkiye, ayumaz@mehmetakif.edu.tr, gbasmaci@mehmetakif.edu.tr

²Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Burdur, Türkiye, ergencegi@gmail.com

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 11.08.2023

Kabul/Accepted: 05.02.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Nomex balpeteği yapılar; bir meta-aramid olan Nomex liflerinden oluşan Nomex kağıdının fenolik reçineye batırılmış şeritlerinin birleştirilmesiyle üretilmektedirler. Tüm kompozitler gibi Nomex Balpeteği sandviç yapılarda kendilerini oluşturan bileşenlerden daha iyi özelliktedirler (Mazumdar, 2001).

Özellikle havacılık alanında; çok iyi olan mukavemet/ağırlık oranı, geç tutuşma özellikleri ve dielektrik özellikleri nedeniyle uzay, havacılık, denizcilik ve motor sporları gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Xie ve ark., 2020). Havacılık sektöründe; zemin, kapılar, yan duvarlar, kuyruk, kanat gövdesi kaportaları, uçak dümeni, motor bölümünde; denizcilik sektöründe dış gövde, asma tavan, kamara bölümünde; uydu teknolojilerinde gövde malzemesi olarak Nomex balpeteği çekirdekli sandviç yapılar kullanılmaktadır.

Hacminin %90'ı boşluktan oluşmasına rağmen, Nomex balpeteğinin işlenmesinde, takım aşınmaları, yüzey kusurlarının yüksekliği, işlemede istenilen hassasiyetin sağlanamaması gibi sorunlarla karşılaşmaktadır (Gill ve ark., 2017).

Nomex balpeteği sandviç kompozitlerin işlenmesinde en yaygın yöntem halen geleneksel talaş kaldırma yöntemidir (Ahmad ve ark., 2020). Hızlı ve ekonomik olması geleneksel yöntemlerin avantajı olarak görülse de takım aşınmasının yüksekliği, yüksek kesme kuvveti sebebi ile oluşan yüzey kusurları, ortaya çıkan talaş ve tozların çevreye ve sağlığa zararlı etkileri geleneksel yöntemin dezavantajlarıdır (Potoğlu, 2012) (Khoran ve ark., 2015).

Nomex Balpeteği yapıların frezelenmesi esnasındaki kesici takım geometrisi ve işleme parametrelerinin (takım devri, ilerleme hızı) kesme kuvvetleri ile yüzey kusurlarına etkisini inceleyen çalışmalarda düşük ilerleme hızı ve yüksek iş mili devrinin daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir (Jaafar ve ark., 2017). Kesme kuvvetlerinin iş mili devir sayısı arttıkça azaldığını, ilerleme hızı arttıkça arttığı görülmektedir (Zarrouk ve ark., 2022), (Knittel ve ark., 2019).

Nomex balpeteğinin işlenmesindeki en yaygın geleneksel yöntem matkap ile delme işlemidir. Nomex balpeteğinden mamul parçaların bir başka malzemeyle ya da birbirleriyle birleştirilmesi için çeşitli bağlantı elemanları kullanıldığından delme işlemi büyük bir öneme sahiptir (Ghabezi ve ark., 2020).

Alüminyum balpeteği ve Nomex balpeteği çekirdekli kompozitler ile yapılan delme deneylerinde delaminasyon ve yüzey kusurları bakımından Alüminyum balpeteğinin daha başarılı sonuçlar verdiği; giriş delaminasyonuna en çok etki eden faktörün kesme hızı olduğu, bunu ilerleme hızının takip ettiği, çıkış delaminasyonunda ise daha belirleyici olan parametrenin ilerleme hızı olduğu görülmüştür (Kuş ve Ekici, 2017). Nomex balpeteğinin delinmesi üzerine helisel matkap takımlarıyla yapılan bir başka çalışmada delaminasyona en çok etki eden kesme parametresinin

ilerleme hızı olduğu, ilerleme hızını iş mili hızı ve takım yarıçapının takip ettiği görülmüştür (Ghabezi ve ark., 2020). Fakat literatürdeki çalışmalarda hançer tip olarak adlandırılan kesici takımların, helisel takımlardan daha düşük kesme kuvvetleri oluşturup daha az delaminasyona neden oldukları da dikkat çekmektedir (Yang ve ark., 2021). Yüzey pürüzlülüğü ve delaminasyon faktörünün araştırıldığı çalışmada kompozit malzeme kaplamalı ve kaplamasız matkap ile delinmiştir. 80, 70 ve 60 m/dk kesme hızı ve 0.12, 0.09 ve 0.06 mm/dk ilerleme oranlarında yapılan çalışmada kesme hızı arttıkça delaminasyon faktörünün azaldığı görülmüştür (Engin ve Yaka 2023). 15J ve 25J darbe enerjisi olarak kompozit plakaların darbe davranışlarının incelendiği çalışmada deliksiz kompozit malzemelerdeki hasarın delikli kompozit malzemelerdeki hasar miktarından daha az olduğu görülmüştür. Bununla birlikte darbe dayanımının delikler arası mesafe kısaldıkça yaklaşık %19 azaldığı görülmüştür (Esendemir ve Başaran 2023). Kompozit panellere uygulanan darbe ile malzeme özelliklerindeki değişimin incelendiği bir başka çalışmada maksimum eğilme gerilmesinin 0,7 mm çentik açılan numunede olduğu görülmüştür. Çift taraftan 0,7 mm çentik açılan numunede ise maksimum şekil değişiminin olduğu gözlemlenmiştir (Demir ve Kemiklioğlu 2023). Karbon elyaf epoksi kompozit malzeme borularının kırılma tokluklarının incelendiği çalışmada hidrotermal yaşlandırmanın etkisi ile malzemenin darbelere karşı daha elastik bir karakteristik gösterdiği gözlenmiştir (Kosalı ve Kara 2023a). Benzer bir çalışmada nanopartikül katkısı ile karbon elyaf epoksi kompozit borularının kırılma tokluğu araştırılmıştır. Kırılma tokluğu değerleri en düşükten en yükseğe doğru sırasıyla hibrit kompozit, BN takviyeli, KNT takviyeli ve saf elyaf kompozit malzemeler olduğu belirtilmiştir (Kosalı ve Kara 2023b).

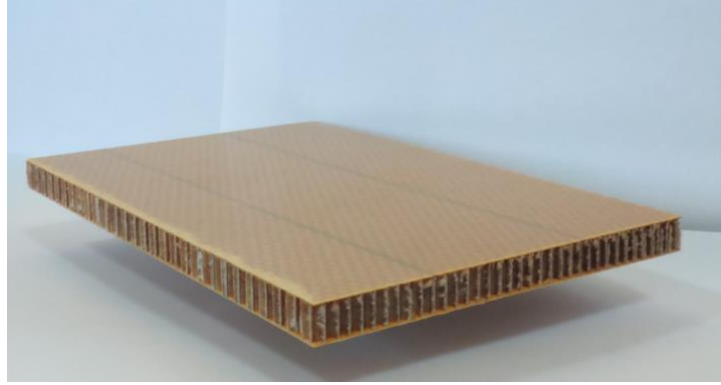
Bu çalışmada günümüzde havacılık, uzay teknolojileri, ulaşım teknolojilerinde çok yaygın olarak kullanılan Nomex balpeteği çekirdekli sandviç kompozit malzemelerin birleştirilmesinde kullanılan vidalı ve perçinli bağlantılar için gerekli olan delme işlemi esnasındaki kesici takım, fener mili hızı, ilerleme hızı gibi faktörlerin kesme kuvvetleri ve delaminasyona etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca kesme kuvveti ve delaminasyon kusuru açısından en uygun şartların tespit edilmesi hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Deney Seti

Deneylerde kullanılan kompozit malzeme Kordsa Teknik Tekstil A.Ş. firmasından temin edilen, alt ve üst yüzeyi 0,2 mm fenolik reçineli cam elyaf kompozit kaplı, Nomex balpeteği çekirdekli sandviç kompozittir. Deney malzemesi 185 mm x 118 mm ebadında ve 10 mm kalınlığındadır. Malzemenin tezgâha entegre olan dinamometreye bağlanabilmesi için, numuneye 8

mm çapında 4 adet bağlantı deliği açılmıştır. Deneylerde kullanılan kompozit malzemenin resmi Şekil 1.'de görülmektedir. Kompozit malzemenin sahip olduğu özellikler ise Tablo 1'de (Kordsa, 2023) verilmektedir.

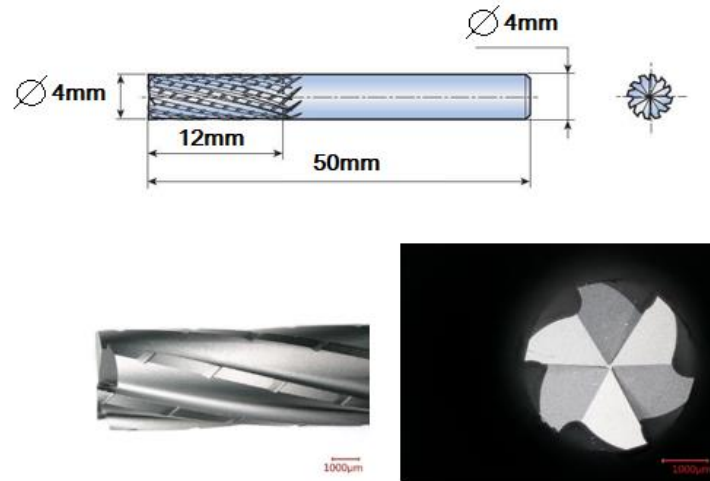


Şekil 1. 185 x 118 x 10 mm Nomex kompozit malzeme

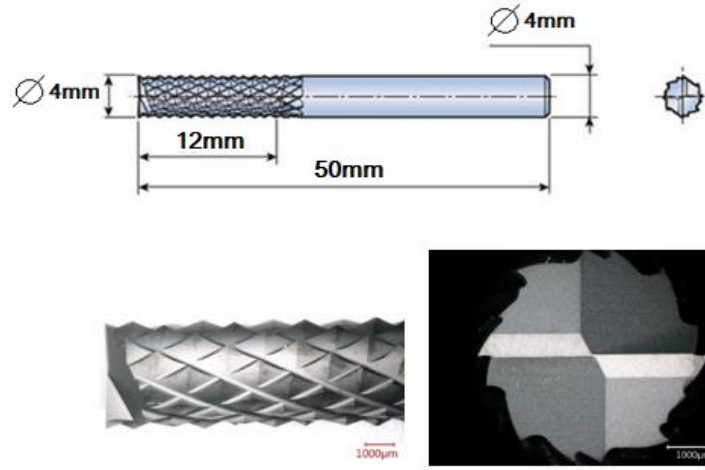
Tablo 1. Deneylerde kullanılan Nomex balpeteği kompozit sandviçin özellikleri

	Özellikler	Değer
Yüzey Malzemesi	Fiber Tipi	S2 Sınıfı Fiber Cam Elyaf
	Dokuma Tipi	8H Satin
	Matris	%50 Fenolik Reçine
	Metrekare Gramaj	305 gr/m ²
	Kalınlık	0,2 mm
Çekirdek Malzemesi	Malzeme	Nomex Balpeteği
	Yoğunluğu	48 g/m ³
	Hücre Aralığı	3,2 mm
	Hücre Yüksekliği	9,6 mm

Yapılan deneylerde Taegutec firmasının ürettiği, elmas malzemeden CVD (Chemical Vapor Deposition) kaplama, 4 mm çapında farklı geometriye sahip iki tip kesici takım kullanılmıştır. İlki 15° helis açısına sahip 3 ağızlı, RRFE 040 isimli kesici takımdır (Şekil 2). İkinci kesici takım RCFE 040 olarak adlandırılan 28° helis açısına ve kırıcı yanal yüzeylere sahip kesici takımdır (Şekil 3).

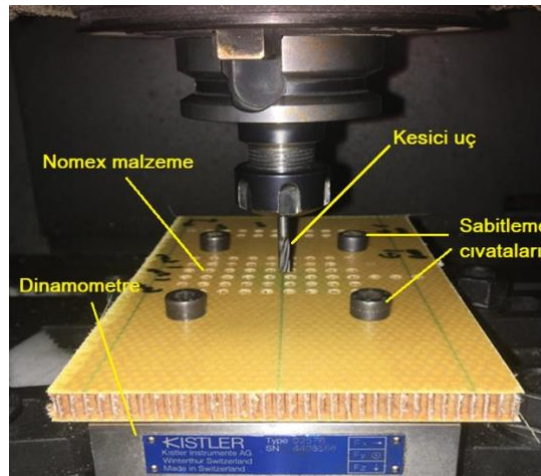


Şekil 2. RRFE 040 Kesici Takım



Şekil 3. RCFE 040 Kesici Takım

Deneyler Quaser MV154C dik işlem tezgâhında yapılmıştır. Tezgâh 3 eksenli olup; maksimum 17,5 kW güce, 10.000 dev/dak maksimum fener mili hızına sahiptir. İşleme merkezi tablasına entegre edilmiş olan Kistler 9257 B dinamometre ile deney esnasındaki kesme kuvvetleri ölçülmüştür. Kistler 9257 B tip dinamometre, yüksek empedanslı bağlantı kabloları ile Kistler 5070 S tip amplifikatöre; amplifikatör bağlantı kablolarıyla Kistler 5697 A tipi DAQ kartına bağlıdır. Bu kart ile işlenen veriler bilgisayarımızdaki DynoWare adlı yazılımla sayısal olarak elde edilmiştir. Şekil 4’de deney düzeneği görülmektedir. Numunenin tezgâha montajlanması için ölçüm cihazının müsaade ettiği ve tavsiye edilen boyutlar dikkate alınarak bağlantı yapılmış ve sabitlenmiştir. Kistler marka dinamometrenin izin verdiği boyutlarda malzeme tezgâha bağlanmış ve delme işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. Deney Düzeneği

Yapılan deneylerde Nomex Balpeteği sandviç malzemenin giriş ve çıkışlarında kesilmemiş lif ve delaminasyon kusurlarını tespit etmek için Keyence VHX-900 dijital mikroskobu ile görüntüler alınmış; alınan görüntüler üzerinden yapılan ölçümlerle kompozite giriş ve çıkışlardaki delaminasyon

faktörleri hesaplanmıştır. Ayrıca kesici takımların görüntüleri de bu dijital mikroskop ile detaylandırılmıştır.

2.2. Yöntem

Bu çalışmada 10 mm kalınlığında alt ve üst yüzeyi cam elyaf prepreg ile kaplı Nomex bal peteği sandviç kompozit malzemeye; 4 mm çapında üç ağızlı helisel kesici takım (RRFE 040) ve yine 4 mm çapında iki ağızlı parçalayıcı yüzeye sahip kesici takım (RRFE 040) ile 2.000 ve 8.000 dev/dak iş mili hızlarında 100, 200, 300, 400 ve 500 mm/dak ilerleme hızları ile delme işlemleri yapılmıştır. Her iki kesici takım ile her bir parametre ile 3 defa delme olmak üzere toplam 60 adet delme işlemi gerçekleştirilmiştir. Delme işlemi deneyleri, kuru ortam şartlarında, desteksiz olarak; üç eksenli CNC tezgâhında yapılmıştır. Delme işlemi esnasında ortaya çıkan kesme kuvvetleri dinamometre vasıtasıyla ölçülmüş; açılan deliklerin görüntüleri dijital mikroskop ile alınmıştır. Delinen malzemedeki çap ölçümleri yapılarak delaminasyon değerleri hesaplanmıştır. Kesme kuvvetleri ve delaminasyon faktörleri hesaplanarak kesici takım tipi, ilerleme hızı ve kesme hızına göre karşılaştırılmıştır. Deneyde kullanılan kesme parametreleri Tablo 2’de görülmektedir.

Tablo 2. Deneyde kullanılan kesme parametreleri

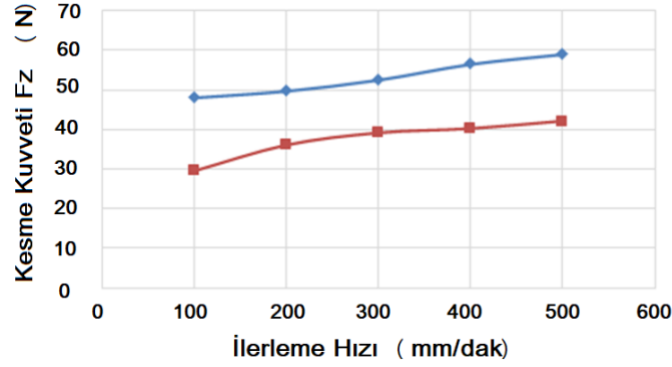
Kesici Takım	İş Mili Hızı (dev/dak)	İlerleme Hızı (mm/dak)
RRFE 040 / RCFE 040	2000	100
		200
		300
		400
		500
RRFE 040 / RCFE 040	8000	100
		200
		300
		400
		500

3. Bulgular ve Tartışma

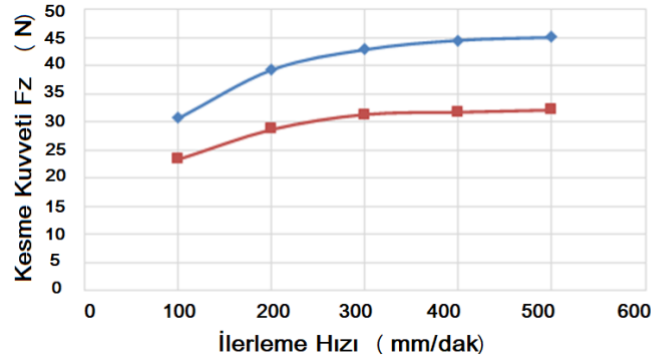
3.1. Kesme Kuvvetleri Ölçümü

Nomex bal peteği sandviç kompozit malzemelerin delinmesinde kesme kuvvetleri; oluşan delaminasyon, kesilmemiş lif kusuru ve takım aşınması gibi hususların değerlendirilmesinde önemli bir parametre olarak öne çıkmaktadır. Deney düzeneğinde Z ekseni olarak belirtilen yöndeki kuvvet kesme kuvveti olarak kullanılmıştır. Her bir parametre ile 3 kez ölçüm yapılarak ortalamaları

alınmıştır. 2.000 dev/dak iş mili hızındaki kesme kuvvetlerinin ilerleme hızına göre değişimi Şekil 5’de; 8.000 dev/dak iş mili hızındaki kesme kuvvetlerinin ilerleme hızına göre değişimi Şekil 6’da verilmiştir. Helisel üç ağızlı kesici takım (RRFE 040) ile aynı fener mili hızında yapılan delme işlemleri sırasında oluşan kesme kuvvetleri, kırıcı özellikli iki ağızlı kesici takım (RCFE 040) ile yapılan delme işlemleri sırasında oluşan kesme kuvvetlerinden daha büyük olduğu görülmektedir.



Şekil 5. 2.000 dev/dak iş mili hızındaki kesme kuvvetlerinin ilerleme hızına göre değişimi



Şekil 6. 8.000 dev/dak iş mili hızındaki kesme kuvvetlerinin ilerleme hızına göre değişimi

Çalışmada kullanılan her iki fener mili hızında ve tüm ilerleme hızlarında da RRFE 040 kesici takımının RCFE 040 kesici takımına oranla daha büyük kesme kuvvetleri oluşturduğu; ilerleme hızlarıyla birlikte kesme kuvvetlerinin arttığı; 2000 dev/dak iş mili hızında oluşan kesme kuvvetlerinin, 8.000 dev/dak iş mili hızında oluşan kesme kuvvetlerinden büyük olduğu tespit edilmiştir.

3.2. Deliklerin Delaminasyon Değerleri

Kesici takımların 2.000 ve 8.000 dev/dak fener mili hızlarında, farklı ilerleme hızlarında oluşturdukları giriş ve çıkış deformasyonlarının saptanması için her bir parametrede üçer kez mikroskop ile 50 kat büyütülmüş görüntüleri alınarak; delaminasyonlu çapın kesici takımın çapına

oranlanması ile Delaminasyon Faktörü (F_d) elde edilmiştir. Şekil 7’de delme işleminde delaminasyon bölgesi ve maksimum hasar çapı şematik olarak verilmektedir.

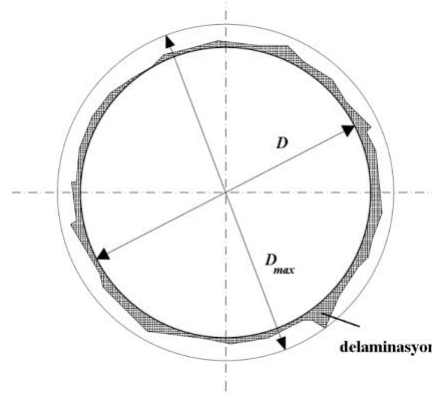
Delaminasyon Faktörü Denklem (1) de verilen eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$F_d = \frac{D_{max}}{D} \quad (1)$$

F_d : Delaminasyon Faktörü

D_{max} : Maksimum Hasar Çapı

D : Kesici Takım Çapı

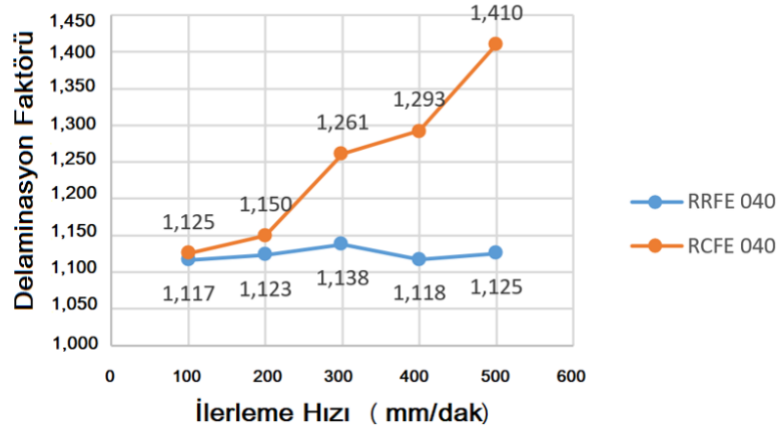


Şekil 7. Delme işleminde delaminasyon bölgesi ve maksimum hasar çapı

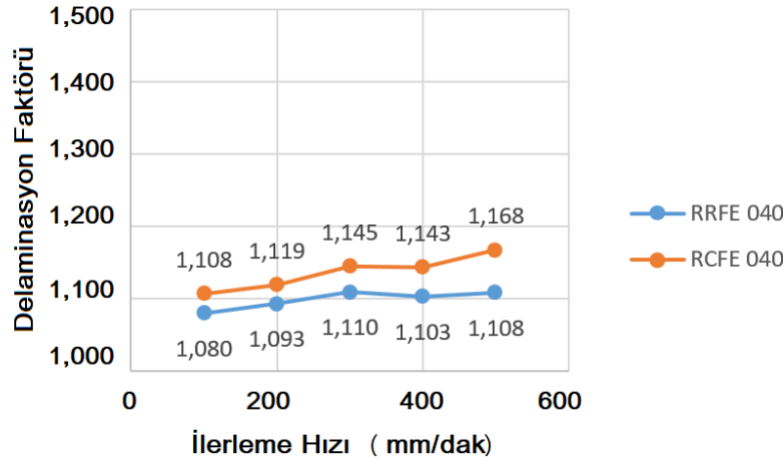
2.000 ve 8.000 dev/dak iş mili hızında çeşitli ilerleme hızlarıyla yapılan deneylerdeki giriş ve çıkış delaminasyon faktörleri hesaplanarak Şekil 8, Şekil 9, Şekil 10 ve Şekil 11’de görülen grafikler elde edilmiştir. İlerleme hızı arttıkça RCFE 040 ile delaminasyon faktörünün arttığı görülmektedir. RCFE 040 ile elde edilen delaminasyon faktörü değerleri RRFE 040 ile elde edilen delaminasyon faktörü değerlerinden az olduğu görülmüştür. İlerleme oranının delaminasyon ve yüzey pürüzlülüğü üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır (Engin ve Yaka 2023).

8.000 dev/dak iş mili hızında 2.000 dev/dak iş mili hızına göre giriş delaminasyon değerlerinin genel olarak azaldığını ifade etmek mümkündür. Ancak 2.000 dev/dak iş mili hızında özellikle yüksek ilerleme hızlarında giriş delaminasyon faktörünün RCFE 040 ile daha fazla elde edildiği görülmektedir. Çıkış delaminasyon faktörlerinin giriş delaminasyon faktörlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. 2.000 dev/dak iş mili hızında en yüksek çıkış delaminasyon faktörü RRFE 040 ve RCFE 040 ile sırasıyla 1,953 ve 1,849 olduğu belirlenmiştir. 8.000 dev/dak iş mili hızında ise en yüksek çıkış delaminasyon faktörü RRFE 040 ve RCFE 040 ile sırasıyla 1,915 ve 1,830 olduğu görülmüştür. Çıkış delaminasyonları incelendiğinde RCFE 040’ın RRFE 040’dan daha avantajlı olduğu ifade edilebilir. İlerleme hızının artırılması ile kesme kuvvetlerinin ve oluşan delaminasyonların arttığı saptanmıştır. Fener mili hızının artırılmasıyla kesme kuvvetleri ve giriş delaminasyonu değerlerinin azaldığı görülmektedir. Ancak fener mili hızının artırılmasının; çıkış delaminasyon değerlerini farklı kesici takım geometrilerinde farklı etkilediği görülmektedir. Arttırılan fener mili hızı; helisel üç ağızlı kesici takımında (RRFE 040) çıkış delaminasyonunu

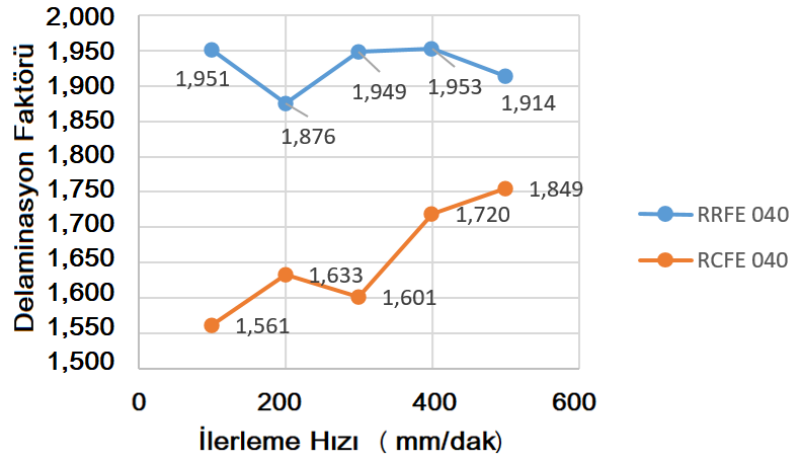
azaltırken; kırıcı özellikli iki ağızlı kesici takımında (RCFE 040) çıkış delaminasyonunu arttırdığı görülmektedir.



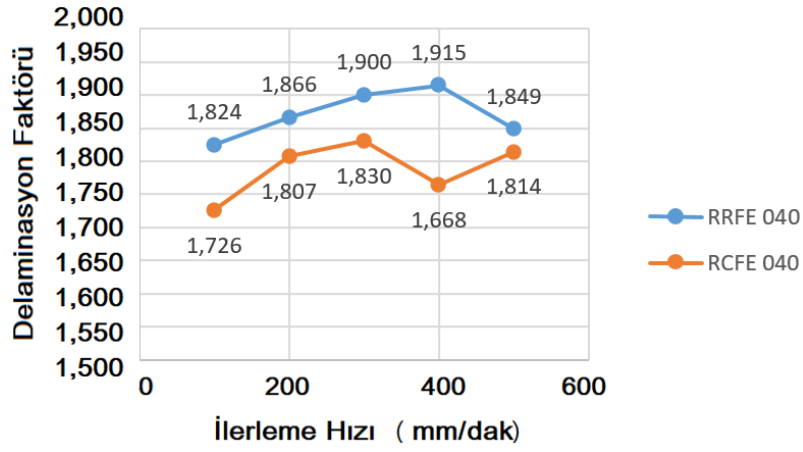
Şekil 8. RRFE 040 ve RCFE 040 kesici takımlarıyla 2.000 dev/dak iş mili hızı ile delinen deliklerde oluşan giriş delaminasyonları



Şekil 9. RRFE 040 ve RCFE 040 kesici takımlarıyla 8.000 dev/dak iş mili hızı ile delinen deliklerde oluşan giriş delaminasyonları



Şekil 10. RRFE 040 ve RCFE 040 kesici takımlarıyla 2.000 dev/dak iş mili hızı ile delinen deliklerde oluşan çıkış delaminasyonları



Şekil 11. RRFE 040 ve RCFE 040 kesici takımlarıyla 8.000 dev/dak iş mili hızı ile delinen deliklerde oluşan çıkış delaminasyonları

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada Nomex balpeteği çekirdekli sandviç kompozit malzemenin iki farklı geometrideki kesici takım ile kuru şartlar altında delme işlemi, farklı kesme parametreleri kullanılarak yapılmıştır. Çapı 4 mm olan helisel üç ağızlı kesici takım ve aynı çapta kırıcı özellikli iki ağızlı kesici takım ile 2.000 ve 8.000 dev/dak fener mili hızı kullanılarak, 100, 200, 300, 400 ve 500 mm/dak ilerleme hızı ile desteksiz olarak delme işlemleri yapılmıştır. Deneysel çalışma sırasında tezgâh tablasına bağlanan dinamometre yardımıyla kesme kuvvetleri ölçülmüştür. Çalışma ile elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

- Deneysel sonuçlarında delme işlemlerinde, fener mili hızının artırılması ile kesme kuvvetlerinin azaldığı; aynı iş mili hızında, ilerleme hızı arttıkça kesme kuvvetlerinin arttığı görülmüştür.
- Aynı kesme parametreleri ile helisel üç ağızlı kesici takım (RRFE 040) ile açılan deliklerdeki giriş delaminasyonu değerlerinin, kırıcı özellikli iki ağızlı kesici takım (RCFE 040) ile açılan deliklerdeki giriş delaminasyon değerlerinden küçük olduğu görülmüştür.
- Fener mili hızının 2.000 dev/dak'dan 8000 dev/dak'ya çıkarılması ile oluşan giriş delaminasyonu değerleri azalmıştır. İlerleme hızı arttıkça giriş delaminasyonlarının artış eğiliminde olduğu görülmüştür. En küçük giriş delaminasyonu değerlerini elde etmek için yüksek fener mili hızı ve düşük ilerleme hızının seçilmesi gerektiği tespit edilmiştir.
- Çıkış delaminasyonu konusunda kırıcı özellikli iki ağızlı kesici takımın (RCFE 040), helisel üç ağızlı kesici takımdan (RRFE 040) daha başarılı performans sergilediği görülmüştür.

- Deneysel çalışmalardan elde edilen veriler sonucunda, oluşan kesme kuvvetleri ve delik kalitesi açısından en iyi sonuçları kırıcı özellikli iki ağızlı kesici takımın (RCFE 040) verdiği tespit edilmiştir.

Çalışma sonuçları incelendiğinde takım geometrisinin, ilerlemenin hızının ve iş mili hızının kesme kuvvetleri ve yüzey kusurlarını doğrudan etkilediği görülmüştür. Çalışma ile Nomex balpeteği sandviç yapıların delinmesinde, takım geometrisi ve kesme parametrelerinin seçimi ile ilgili literatüre katkı sağladığı görülmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca desteklenmiştir. Proje Numarası: 0740-YL-21

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

Kaynaklar

- Ahmad, S., Zhang, J., Feng, P., Yu, D., Wu, Z., ve Ke, M. (2020). Processing technologies for Nomex honeycomb composites (NHCs): A critical review. *Composite Structures*, 250, 112545.
- Demir, S., Kemiklioğlu, U. (2023). Yanal Yüzeylerinden Çentik Kanal Açılan Sandviç Kompozitlerin Eksenel Darbe Sonrası Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 9(1), 127-134.

- Engin, K. E., Harun, Y. A. K. A. (2023). Effect of drilling parameters on hole quality in drilling of pultruded GFRP composite material: Surface roughness, thrust force and delamination factor. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12(4), 1573-1580.
- Ergenççeği, F., (2023). Nomex kompozit malzemelerin işlenebilirliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Burdur.
- Esendemir, Ü., Başaran, Ö. (2023). Dairesel Delikli Kompozit Plakaların Düşük Hızlı Darbe Davranışlarının Deneysel Olarak İncelenmesi. *Teknik Bilimler Dergisi*, 13(2), 20-27.
- Ghabezi, P., Farahani, M., Shahmirzaloo, A., Ghorbani, H., & Harrison, N. M. (2020). Defect evaluation of the honeycomb structures formed during the drilling process. *International Journal of Damage Mechanics*, 29(3), 454-466.
- Gill, D. D., Yip-Hoi, D. M., Meaker, M., Boni, T., Eggeman, E. L., Brennan, A. M., & Anderson, A. (2017). Studying the mechanisms of high rates of tool wear in the machining of aramid honeycomb composites. *International Manufacturing Science and Engineering Conference 12*. Vol.50732.
- Jaafar, M., Atlati, S., Makich, H., Nouari, M., Moufki, A., ve Julliere, B. (2017). A 3D FE modeling of machining process of Nomex® honeycomb core: influence of the cell structure behaviour and specific tool geometry. *Procedia Cirp*, 58, 505-510.
- Khoran, M., Ghabezi, P., Frahani, M., ve Besharati, M. K. (2015). Investigation of drilling composite sandwich structures. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 76, 1927-1936.
- Knittel, D., Makich, H., ve Nouari, M. (2019). Milling diagnosis using artificial intelligence approaches. *Mechanics & Industry*, 20(8), 809.
- Kordsa, (2020). Technical Data Sheet 8909398, Kordsa Teknik Tekstil A.Ş., 2020.
- Kosalı, O., Kara, M. (2023a). Hidrotermal Yaşlandırılmaya Maruz Bırakılan Karbon Elyaf Epoksi Kompozit Boruların Kırılma Tokluklarının İncelenmesi. *Euroasia Journal of Mathematics, Engineering, Natural & Medical Sciences*, 10(27), 31-39.
- Kosalı, O., Kara, M. (2023b). Karbon Elyaf Epoksi Kompozit Boruların Kırılma Tokluğuna Nanopartikül Takviyesinin Etkisi, *Ejns international journal*, 7(2), 98-109.
- Kuş, A., Ekici, E. (2017). Sandviç Kompozitlerin Delinmesinde Delaminasyon Faktörünün İncelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 22(3), 153-162.
- Mazumdar, S. (2001). *Composites manufacturing: materials, product, and process engineering*. CrC press.
- Potoğlu, U. (2012). *Sandviç Kompozit Plakların Darbe Davranışları (Doktora Tezi)*. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye.
- Taegutec Cutting Tools – RRFE 040 Catalog (2023), <https://www.imc-companies.com/taegutec/ttkcatalog/item.aspx?cat=6146656&fnum=10254&mapp=ML&app=401&GFSTYP=M&isoD=1>, (10.04.2023)
- Taegutec Cutting Tools – RCFE 040 Catalog (2023), <https://www.imc-companies.com/taegutec/ttkCatalog/item.aspx?cat=6146641&fnum=10255&mapp=IT&app=0&GFSTYP=M&isoD=1>, (10.04.2023)
- Tsai, S. W., & Hahn, H. T. (1980). *Introduction to composite materials*, Technomic Publ. Co., Westport.
- Xie, S., Jing, K., Zhou, H., ve Liu, X. (2020). Mechanical properties of Nomex honeycomb sandwich panels under dynamic impact. *Composite Structures*, 235, 111814.
- Yang, B., Wang, H., Chen, Y., Fu, K., ve Li, Y. (2021). Experimental evaluation and modelling of drilling responses in CFRP/honeycomb composite sandwich panels. *Thin-Walled Structures*, 169, 108279.
- Zarrouk, T., Salhi, J. E., Atlati, S., Nouari, M., Salhi, M., ve Salhi, N. (2022). Modeling and numerical simulation of the chip formation process when machining Nomex. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-8.

Effect of Layers Number on The Bending Properties of Chestnut Glulam Beams

Yasemin ŞİMŞEK TÜRKER^{1*}, Şemsettin KILINÇARSLAN²

Abstract

In recent years, advances in adhesive and lamination technologies have offered significant opportunities in the production of high-quality and valuable products from low-quality and non-durable cheap wood raw materials. Lamination generally refers to a multilayer material production method. The main goal of this production process is to develop and improve many properties of the created composite product, such as durability and stability. Laminated timber, called glulam, is a layered composite material formed by preparing timber fibers parallel to each other and gluing them together with the help of glue. In this study, the bending properties of solid, 3-layer and 5-layer glulam beams produced from chestnut tree species were investigated experimentally and numerically. The modulus of elasticity (MOE) of 5-layer glulam beams is 13.39% higher than 3-layer beams and 48.31% higher than solid beams. The modulus of rupture (MOR) value of the 5-layer beam is 24.21% higher than the 3-layer beam and 65.28% higher than the solid beam. There is a maximum difference of 2% between the experimental and numerical analysis results. When the results are compared, it is seen that the results are close to each other.

Keywords: Wood structure, Glulam, Chestnut beam, Bending test, Finite element analysis.

Tabaka Sayısının Kestane Glulam Kirişlerin Eğilme Özelliklerine Etkisi

Öz

Son yıllarda, yapıştırıcı ve laminasyon teknolojilerindeki ilerlemeler, düşük kaliteli ve dayanıksız ucuz ahşap hammaddesinden yüksek kaliteli ve değerli ürünlerin üretilmesinde önemli fırsatlar sunmuştur. Laminasyon genellikle çok katmanlı malzeme üretim yöntemini ifade eder. Bu üretim sürecinin temel hedefi, oluşturulan kompozit ürünün dayanıklılığı, stabilitesi gibi birçok özelliğini geliştirip iyileştirmektir. Glulam olarak adlandırılan tabakalı lamine kereste, kereste liflerinin birbirine paralel olarak hazırlanıp tutkal yardımıyla birbirine yapıştırılmasıyla oluşturulan tabakalı bir kompozit malzemedir. Bu çalışmada, kestane ağacı türlerinden üretilen masif, 3 katlı ve 5 katlı glulam kirişlerin eğilme özellikleri deneysel ve sayısal olarak incelenmiştir. 5 katlı glulam kirişlerin elastisite modülü, 3 katlı kirişlerden %13,39 ve masif kirişlerden %48,31 daha yüksektir. 5 katmanlı kirişin eğilme dayanımı değeri, 3 katmanlı kirişten %24,21 ve solid kirişten %65,28 daha yüksektir. Deneysel ve sayısal analiz sonuçları arasında maksimum %2 fark vardır. Sonuçları karşılaştırıldığında sonuçların birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Ahşap yapı, Glulam, Kestane kiriş, Eğilme testi, Sonlu elemanlar analizi.

¹ Suleyman Demirel University, Department of Civil Engineering, Isparta, Turkey, yaseminturker@sdu.edu.tr

² Suleyman Demirel University, Department of Civil Engineering, Isparta, Turkey, semsettinkilincarslan@sdu.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

1. Introduction

Wood is a desirable material for use in the building industry because of its high strength to weight ratio, simplicity of handling and fabrication, and good aesthetic look, among other qualities (Kilincarslan and Simsek Turker, 2022; Sahin et al., 2020; Toratti and Schnabl, 2007; Yang et al., 2016; Kilincarslan and Simsek Turker, 2020a). Wood is also the naturally occurring building material that is sustainable and environmentally benign (Sütcü and Cambazoğlu, 2023; Abdulghafoor and Al-Baghdad, 2022). Due to these properties, wood material is preferred in various indoor and outdoor building constructions. There are also important disadvantages that limit the usage area of wood material (Di et al., 2022; Güray et al., 2003; Kilincarslan and Simsek Turker, 2020b; Unsal and Ayrilmis, 2005). It is challenging to forecast how timber elements will behave when subjected to various stresses due to the variability in stiffness and strength properties of wood caused by the presence of inherent flaws and differences in growing circumstances (Ohuchi et al., 2009; Dietsch and Tannert, 2015).

Use of engineered wood products, such as glued laminated timber, could greatly eliminate these natural variances (Kilincarslan and Simsek Turker, 2021; Li et al., 2022; Buchanan and Fairweather, 1993; Shu et al., 2019). Glulam, often known as glued laminated lumber, is a remarkably cutting-edge building material (Fosetti et al., 2015; Kilincarslan and Simsek Turker, 2020c; Sena-Cruz et al., 2013; Wdowiak-Postulak, 2022). A stress-rated engineered wood beam called a "glulam" is made of study, moisture-resistant adhesives that are used to join wood laminations, or "lams," to form a single beam. The member's length is parallel to the grain of the laminations. From straightforward, straight beams to intricate, curving components, glulam is adaptable (Karayılmazlar et al., 2007). Many studies have been conducted on the properties of glulam beams from past to present. The type of wood, the faults it contains, the number and thickness of layers, the type of glue used, and the compression force applied during pressing all have an impact on the qualities of laminated wood products. Evalina et al. (2010) examined the properties of glued laminated beams made of plantation timbers, African wood, and Mangium and discovered that they performed satisfactorily in accordance with JAS 234:2003. Indah et al. (2008) assessed the Acacia Mangium glulam beam's performance using varying lamina thicknesses and discovered that the flexural characteristics of glulam beams with 20 mm thick laminas were poorer than those of beams with 15 mm and 10 mm thick laminas. Wan et al. (2011) examined the bending strength characteristics of glued laminated wood from particular Malaysian hardwood timber and compared the results with JAS 234:2003. They discovered that the results were good. The mechanical characteristics of three-layer glulam beams (83 × 68 × 1100 mm) manufactured of Norway spruce were examined by Kržišnik et al. (2020). Research has indicated that in the case of untreated samples, after two years of exposure to the outdoors, some faint

indications of fungal decomposition were seen. Furthermore, a decline in shear strength and an increase in polyurethane bond line delamination impacted glulam's overall performance.

Chestnut (*Castanea sativa*) grows in areas with good drainage, especially in the humid-temperate broadleaf forest zone of the Black Sea region in Turkey. Chestnut fields are under a great human pressure, as chestnut timber has been used extensively by human beings for centuries to make goods and tools. Chestnut timber is valuable and preferred for its durability. Chestnut wood has a very fine texture, medium hardness and weight. It splits easily, is flexible and its unit weight is quite high compared to other wood species (Atasoy and Altıngöz, 2011). The bending characteristics of solid, 3-layer and 5-layer chestnut glulam beams constructed from various kinds of chestnut trees were examined experimentally and numerically in this study. Therefore, it is intended to look at how the chestnut glulam beam's bending characteristics are affected by the number of layers.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of Beams And Experimental Method

Chestnut (*Castanea sativa*) wood type glulam beams measuring 100 mm (b) x 150 mm (h) x 2700 mm (L) were used in solid, 3-layer and 5-layer arrangements. The layer thickness is set to 50 mm for 3-layer beams and 30 mm for 5-layer beams. Melamine formaldehyde glue was used as the glue type between the layers. Melamine resins can harden at temperatures between 90-140 °C without any hardening agent. In the bonding of the lamellas, the instructions for use of the glue manufacturer company were followed. The glue was applied to only one of the opposing lamella surfaces with a brush and at $\sim 180 \text{ gr/m}^2$ calculation. The bonding process involved applying pressure of approximately 1-2 N/mm² by compressing the lamellas from three different points using a torture. The compressed drafts were left at room temperature for 24 hours to ensure the glue hardened properly. The study focuses on chestnut wood species, which is extensively utilized in the production of wood composites, particularly for structural purposes. Prior to conducting the bending test, the glulam beams were conditioned in an air-tight cabinet at 65% relative humidity until they reached an equilibrium moisture content of 12% at 25°C. In Figure 1, the cross-sectional view of the beams under bending test is given schematically.

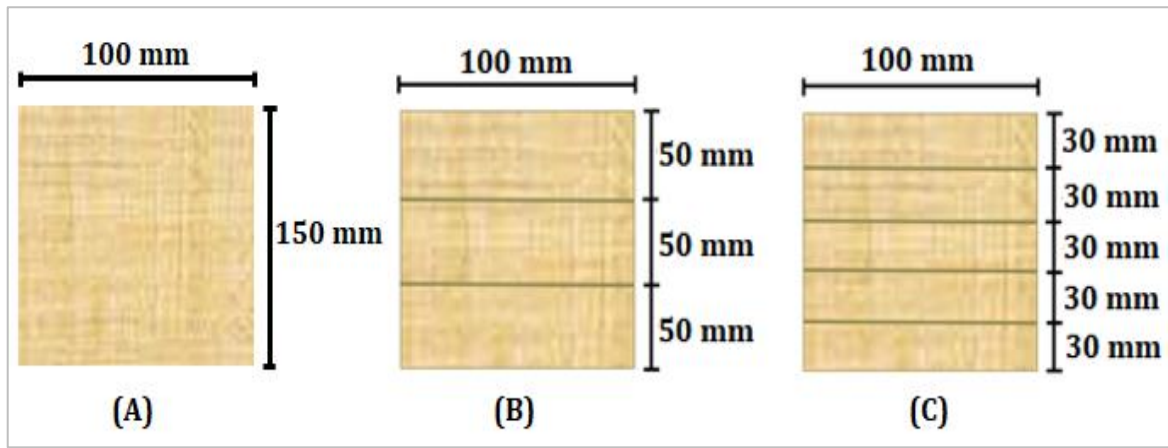


Figure 1. The cross-sectional view of the beams, (A); Solid (B)3-Layer, (C); 5-Layer.

Based on GB/T 26899-2011, a static four-point load bending test (bending test Method A) was conducted with a loading speed of 8 mm/min. Each specimen had an LVDT (Linear Variable Differential Transformer) sensor installed in the middle. The schematic and real view of the experimental setup is given in Figure 2.

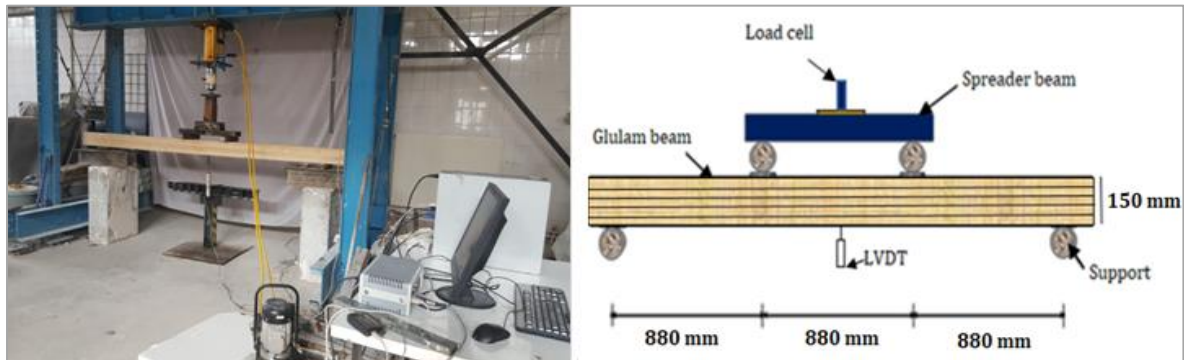


Figure 2. Schematic and real view of the experimental setup.

The following Equation is used to determine the MOE for bending and MOR (Gao et al., 2015):

$$MOE = \frac{\Delta P (l-s)(2l^2 + 2ls - s^2)}{8\Delta ybh^3} \tag{1}$$

$$MOR = \frac{3P_{max}(l-s)}{2bh^2} \tag{2}$$

Where Δy is the corresponding midspan deflection of ΔP , b is the specimen's width, h is that it is the depth, and P_{max} is the maximum load, l is the specimen's span between supports, s is that it is the span between loading sites, and ΔP is the difference between the upper and lower loads at the proportional limit.

2.2. Finite Element Analysis

The finite element analysis program ANSYS 2022 R2 is used to numerically model and analyze the wooden beams. The timber was modeled using the element SOLID45 which is used for the 3-D modeling of solid elements. The solid element has eight nodes with three degrees of freedom for each node: translations in the nodal x, y, and z directions. SOLID45 has plasticity, stress stiffening, large deflection, and large strain and some other abilities node. Simulating the intricate anisotropic behavior of timber with high precision proves to be impractical. To model timber behavior, the software defines the elastic properties of timber in an orthogonal format. Chestnut glulam beams with solid, 3 and 5 layers were modeled in ANSYS Finite Elements software as shown in Figure 3.

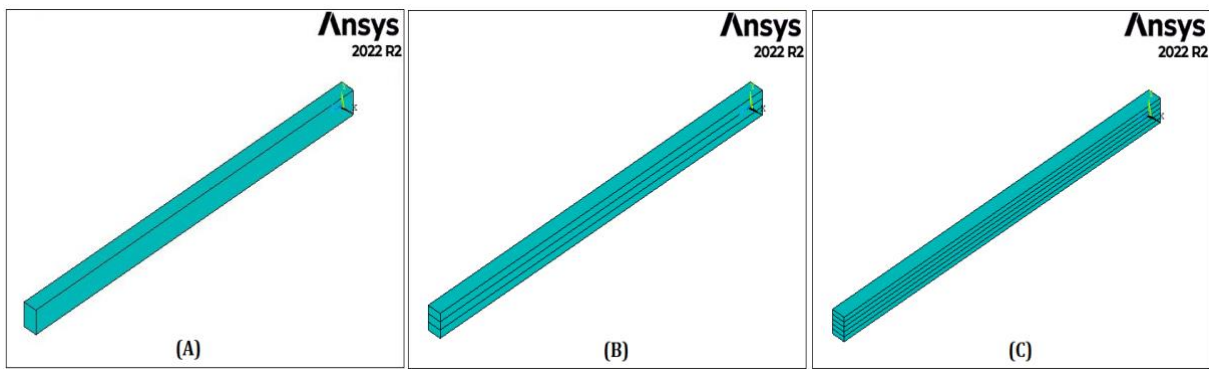


Figure 3. Modeling in ANSYS Finite Element software program (A) Solid wood, (B) 3-Layer glulam, (C) 5-Layer glulam.

In numerical analysis, wood is commonly represented as an orthotropic material, owing to its anisotropic nature caused by knots and defects. Engineering parameters such as shear modulus (G_{xy} , G_{xz} , G_{yz}), Poisson's ratio, and MOE in the longitudinal, radial, and tangential directions (E_x , E_y , and E_z) are employed to characterize wood's behaviors. The material properties of wood were derived from the authors' research and documented literature. Following the material definition, the loads and supports are specified, and then the meshing process is carried out. A 25 mm square mesh is employed in the modeling phase.

3. Findings and Discussion

The bending properties of solid, 3-layer and 5-layer beams were investigated experimentally and numerically. Analysis results of beams modeled with finite element software are given in Figure 4.

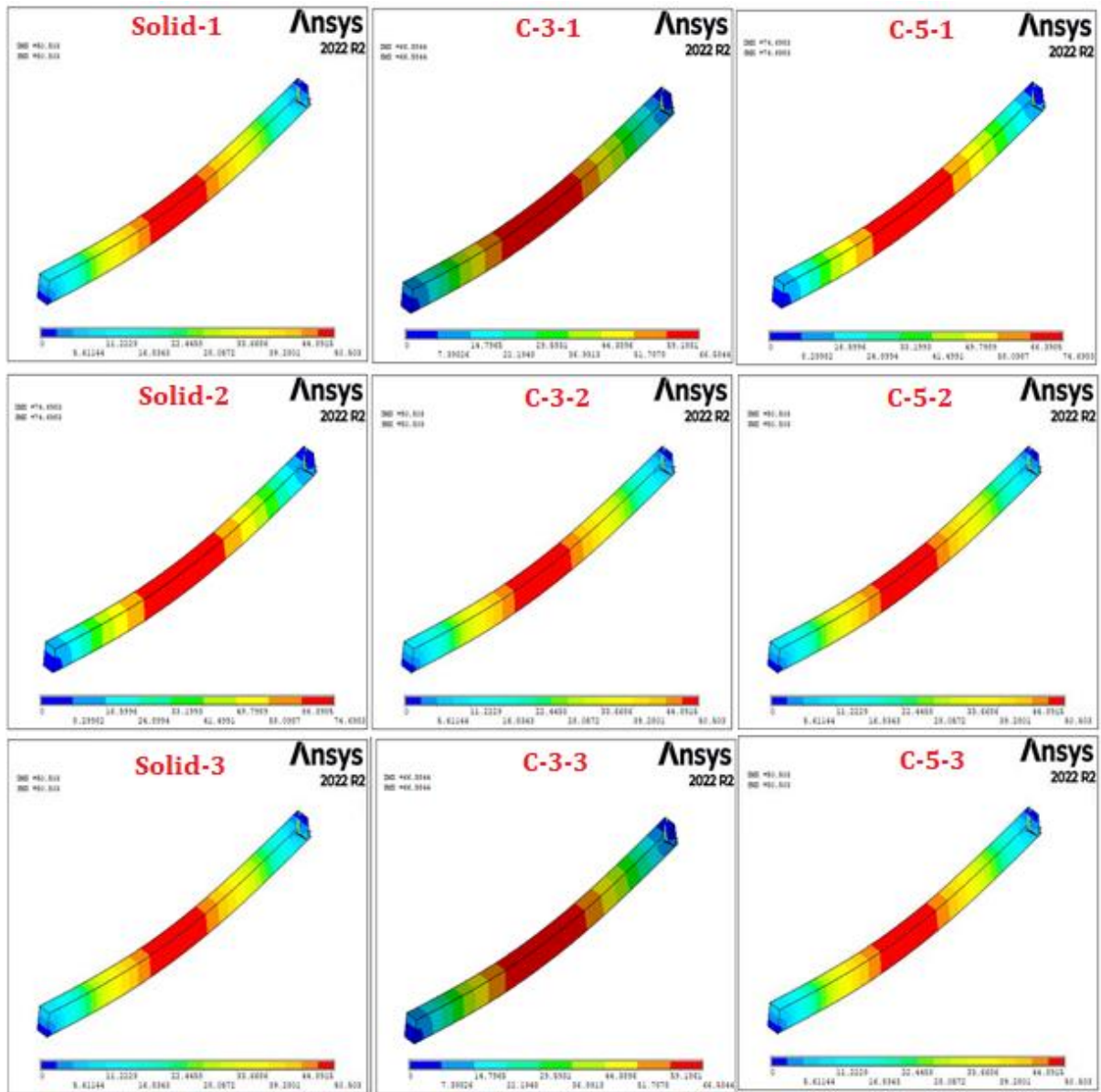


Figure 4. FEM analysis results (A) Solid wood, (B) 3-Layer glulam, (C) 5-Layer glulam.

As a result of the experiments, load-displacement curves were obtained. Load-carrying capacity and maximum displacement amounts were examined from the load-displacement curves. 3 replications were made from the beam belonging to 1 series. Maximum load bearing capacity of 5-layer glulam beams is average 24.12 % higher than 3-layer beams and 65.28 % higher than solid beams. The displacement amount of the 5-layer beam is average 12.5 % higher than the 3-layer beam and average 32.80% higher than the solid beam. Figure 5 and Figure 6, MOE and MOR values obtained as a result of experimental and numerical analysis are given.

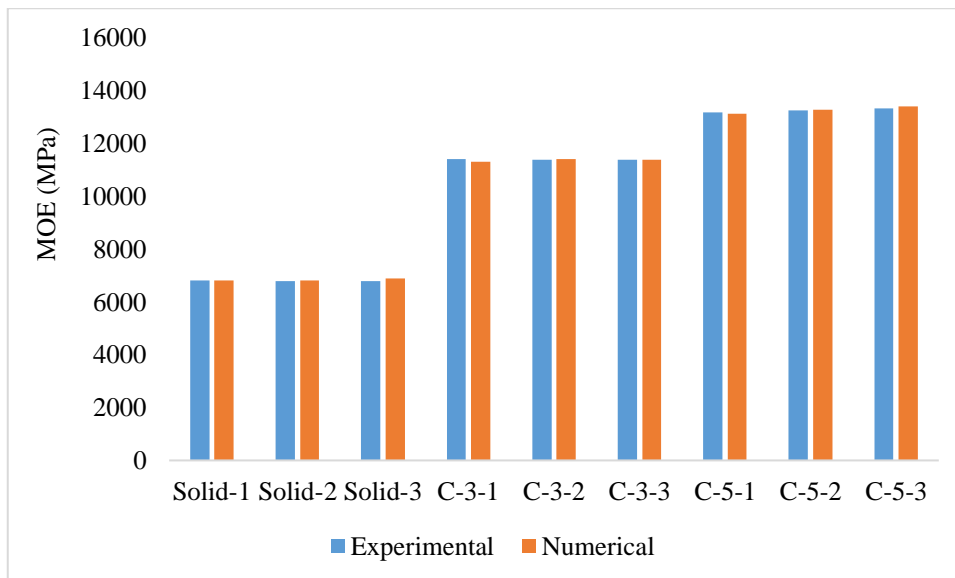


Figure 5. Experimental and numerical results of MOE.

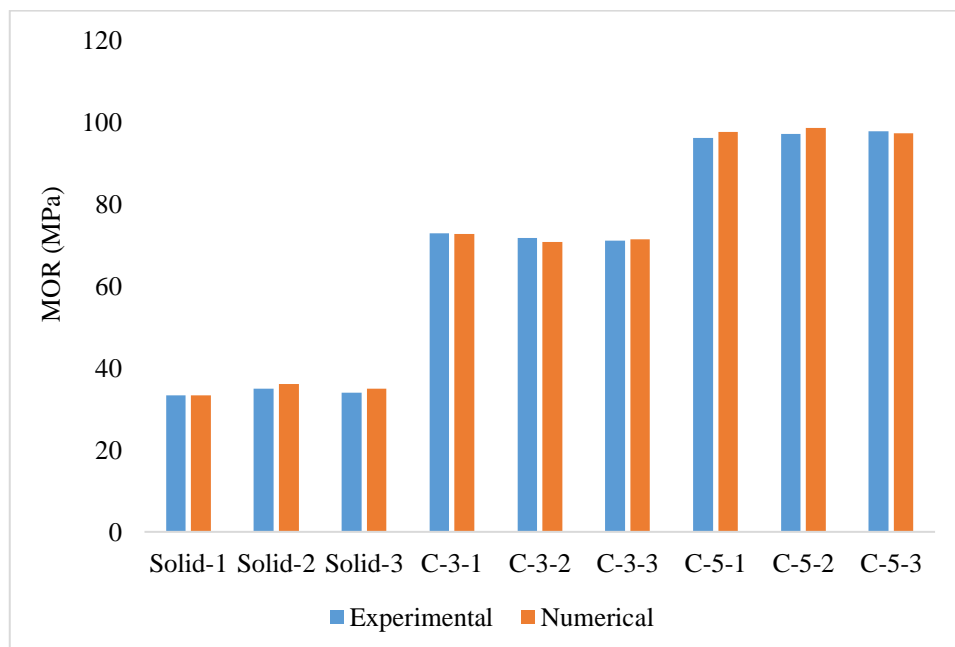


Figure 6. Experimental and numerical results of MOR.

The MOE of 5-layer glulam beams is 13.39% higher than 3-layer beams and 48.31% higher than solid beams. MOR value of 5-layer beam is 24.21% higher than 3-layer beam and 65.28% higher than solid beam. When the ANSYS and experimental analysis results were compared, the modulus of elasticity of the 5-layer beam was determined as 13241 MPa experimentally and 13256 MPa as a result of the numerical analysis. The modulus of elasticity of the 3-layer beam was determined as 11384 MPa experimentally and 11358 MPa as a result of the numerical analysis. The MOE of the solid beam was determined as 6791 MPa experimentally and 6836 MPa as a result of the numerical analysis. The modulus of rupture value of the 5-layer beam was determined 97.01 MPa as experimentally, and 97.75 MPa as a result of numerical analysis. The MOR value of the 3-layer beam

was determined experimentally 71.84 MPa, and as a result of the numerical analysis 71.54 MPa. The modulus of rupture value of the solid beam was determined as 34.12 MPa experimentally, and 34.75 MPa as a result of the numerical analysis. The data obtained as a result of the experimental and numerical studies are compatible with each other.

4. Conclusions and Recommendations

The bending characteristics of solid, 3-layer and 5-layer glulam beams constructed from various kinds of chestnut trees were examined experimentally and numerically in this study. Therefore, it is intended to look at how the chestnut glulam beam's bending characteristics are affected by the number of layers. These following results have been concluded:

1. When solid and glulam beams are compared, the bending strength and modulus of elasticity values of glulam beams increased significantly compared to solid beams.
2. The increase in the number of layers increased the load carrying capacity and displacement of the beams.
3. The data obtained as a result of the experimental and numerical studies are compatible with each other. There is a maximum difference of 2% between the experimental and numerical analysis results.
4. The bending strength and modulus of elasticity values increased with the increase in the number of layers.
5. Although the section size remains the same, it is seen that the bending properties of the beams can be improved by simply increasing the number of layers. Load bearing capacity is high in glued laminated timbers, so it is more advantageous to use in wooden structures.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that all the rules required to be followed within the scope of "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" have been complied with in all processes of the article, that The Black Sea Journal of Science and the editorial board have no responsibility for any ethical violations that may be encountered, and that this study has not been evaluated in any academic publication environment other than The Black Sea Journal of Science.

References

- Abdulghafoor, Z. H., and Al-Baghdadi, H. A., (2022). Static and Dynamic Behavior of Circularized Reinforced Concrete Columns Strengthened with Hybrid CFRP. *Engineering, Technology & Applied Science Research*, 12(5), 9336-9341.
- Atasoy, E., and Altingöz, Y., (2011). Importance and Production of Chestnut in the World and Turkey. *Journal of Geography*, 1(22), 1-13.
- Buchanan, A. H., and Fairweather, R. H., (1993). Seismic Design of Glulam Structures, *Bulletin of the New Zealand Society for Earthquake Engineering*, 26 (4), 415-436.
- Di, J. Zuo, H., and Li, Y., (2022). Flexural Performance of Glulam Strengthened With Flax-Fiber Reinforced Polymer Composites, *Wood Material Science & Engineering*, 1-10.
- Dietsch, P., and Tannert, T., (2015). Assessing The Integrity of Glued-Laminated Timber Elements, *Construction and Building Materials*, 101,1259–1270.
- Fossetti, M., Minafò, G. and Papia, M., (2015). Flexural Behaviour of Glulam Timber Beams Reinforced With FRP Cords. *Construction and Building Materials*, 95, 54-64.
- Gao, Y., Wu, Y., Zhu, X., Zhu, L., Yu, Z., and Wu, Y., (2015). Numerical Analysis of The Bending Properties of Cathay Poplar Glulam. *Materials*, 8(10), 7059-7073.
- Güray, A., Kilic, M., Doğru, G. and Özer, M., (2003). The Effects of Applying Force Direction And Glue Types On The Bending Strength Of Laminated Wood Material Produced From Brown Oak (*Quercus Robur L.*), *Thecnology*, 6(1), (1-9).
- Herawati E., Massijiya Muh Y., and Nugroho N., (2010). Performance of Glued Laminated Beams Made From Small Diameter Fast Growing Tree Species. *J Biol Sci*, 10(1), 37–42.
- Indah S., Naresworo N., Surjono S., and Hadi Y.S., (2008). The Performance of Laminas Thickness For Horizontally Glued Laminated Beam. *J Teknik Sipil*, 15(3), 113–22.
- Karayilmazlar, S., Çabuk, Y., Atmaca, A., and Aşkin, A., (2007). Lamination Technique And Its Importance In The Forest Products Industry. *Journal of Bartın Faculty of Forestry*, 9(11), 78-86.
- Kilinçarslan, Ş. and Simsek Turker, Y., (2020a). Investigation of Wooden Beam Behaviors Reinforced With Fiber Reinforced Polymers, *Organic Polymer Material Research*, 2 (1), 1-7.
- Kilinçarslan, Ş. and Simsek Turker, Y., (2020b). Evaluation In Terms Of Sustainability Of Wood Materials Reinforced With FRP. *Journal of Technical Sciences*, 10(1), 23-30. doi: 10.35354/tbed.615101.
- Kilincarslan, Ş. and Simsek Türker, Y., (2020c). Physical-Mechanical Properties Variation with Strengthening Polymers. *Acta Physica Polonica*, 137.
- Kilinçarslan, Ş. and Simsek Turker, Y., (2022). Strengthening of solid beam with fiber reinforced polymers. *Turkish Journal of Engineering*, 7(3), 166-171. Doi: 10.31127/tuje.1026075
- Kilincarslan, S., and Turker, Y. S., (2021). Experimental Investigation Of The Rotational Behaviour Of Glulam Column-Beam Joints Reinforced With Fiber Reinforced Polymer Composites. *Composite Structures*, 262, 113612.
- Kilic, M., and Celebi, G., (2006). Compression, Cleavage, And Shear Resistance Of Composite Construction Materials Produced From Softwoods And Hardwoods. *J Appl Polym Sci*, 102, 3673–8.
- Kržišnik, D., Grbec, S., Lesar, B., Plavčak, D., Šega, B., Šernek, M., and Straže, A., (2020). Durability and Mechanical Performance of Differently Treated Glulam Beams during Two Years of Outdoor Exposure. *Drvnia Inds.*, 71, 243–252.

- Li, G., Zhao, R. and Zhang, W., (2022). Experimental Research on Axial Compression Performance of Glulam Columns Reinforced By Steel Strips. *Wood Material Science & Engineering*, 1-14.
- Ohuchi, T., Murakami, Y. and Fujimoto, N., (2009). Evaluation of Finger-Jointed Laminae For Glulam Timber By Acoustic Emission I. Development of Jig For Acoustic Emission Sensor Installed To Production Line And Its Verification Test. *Journal of the Faculty of Agriculture, Kyushu University*, 54, 467–470.
- Sahin, C., Topay, M. and Var, A. A., (2020). A Study on Some Wood Species for Landscape Applications: Surface Color, Hardness and Roughness Changes at Outdoor Conditions. *Wood Research*, 65(3), 395-404
- Sena-Cruz, J., Jorge, M., Branco, J.M. and Cunha, V.M.C.F., (2013). Bond Between Glulam and NSM CFRP Laminates, *Construction and Building Materials*, 40, 260–269.
- Sütçü, A., and Cambazoğlu, M. (2023). Modular Wooden House Production to Solve the Emergency Shelter Need After the Earthquake. Academic Recommendations for the Aftermath of Kahramanmaraş Centered Earthquakes, 259-272.
- Shu, Z., Li, Z., Yu, X., Zhang, J., and He, M. (2019). Rotational Performance Of Glulam Bolted Joints: Experimental Investigation And Analytical Approach. *Construction and Building Materials*, 213, 675-695.
- Toratti, T., and Schnabl, G. (2007). Turk, Reliability Analysis of a Glulam Beam, *Structural safety*, 29 (4), 279-293.
- Unsal, O., and Ayrilmis, N., (2005). Variations In Compression Strength And Surface Roughness Of Heat-Treated Turkish River Red Gum (*Eucalyptus Camaldulensis*) Wood. *Journal of Wood Science*, 51(4), 405-409.
- Wan Hazira W.M., Mohd A.R., and Zakiah A., (2011). Bending Strength Properties Of Glued Laminated Timber From Selected Malaysian Hardwood Timber. *J Civil Environ Eng IJCEE-IJENS*, 11(4), 7–12.
- Wdowiak-Postulak, A., (2022). Strengthening of Structural Flexural Glued Laminated Beams of Ashlar with Cords and Carbon Laminates. *Materials*, 15 (23), 8303.
- Yang, H., Liu, W., Lu, W., Zhu, S., and Geng, Q., (2016). Flexural Behavior of FRP And Steel Reinforced Glulam Beams: Experimental And Theoretical Evaluation, *Construction and building materials*, 106, 550-563.



KFBD

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi

The Black Sea Journal of Sciences

ISSN (Online): 2564-7377 <https://dergipark.org.tr/tr/pub/kfbd>

Araştırma Makalesi / Research Article

Eko Tasarım Yaklaşımıyla Mesken Isıtma Uygulaması

Buğra ŞENSOY^{1*}, Mustafa AKTAŞ²

Öz

Günümüzde oldukça popüler olan enerji mimarisi kavramına bağlı olarak eko tasarım uygulamaları ve yeşil bina sertifikaları günden güne prestij kazanmaktadır. Bu sertifikaların alınabilmesi için, yapılarda tüketilen enerjinin yerinde ve yenilenebilir enerji teknolojileri ile üretilerek fosil yakıtların kullanımının sınırlandırılması gerekmektedir. Bunun yanında, sertifika alım sürecinde, enerjinin etkin ve verimli kullanılabilmesi konusunda ısı yalıtımı süreçleri de ön plana çıkmaktadır. Ayrıca bu çalışma yukarıdaki kriterler dahilinde, nSEB kapsamında inşa edilecek binalar için örnek bir uygulama mahiyetini de taşımaktadır. Yapılan bu çalışmada Ankara iklim şartlarında yer alan bir villanın etkin enerji verimliliği süreci için TS 825 "Binalarda Isı Yalıtım Kuralları" standardına bağlı kalınarak ısı yalıtımı yapılmış ve villanın ısıtma sezonunda ihtiyaç duyacağı ısıtma yükü hesaplanmıştır. Normal koşullarda mahal ısıtma ve kullanım sıcak suyu için gaz yakıcı cihaz kullanılan villada, PV/T paneller desteği ile yeni nesil bir ısıtma sistemi tasarımı yapılmış ve ısı pompası sistemi kullanılmıştır. Yapılan tasarımda evaporasyon ve kondenzasyon sıcaklıkları sırasıyla 10°C ve 50°C olarak kabul edilerek sistemde R410A soğutucu akışkanı kullanılmıştır. Güneş enerjisi destekli bu ısı pompası tasarımının COP değeri 4,65 olarak hesaplanmıştır. Isıtma sezonunda villanın mahal ısıtma ve kullanım sıcak suyu için ihtiyacı olan 1.345,88 kWh enerjinin %39,60'sında gaz yakıcı cihaza gereksinim duyulmadan tek başına PV/T destekli ısı pompası sistemi enerji ihtiyacını karşılamış, ısıtma sezonu boyunca tasarruf edilen doğalgaz miktarı 426,37 m³, bu miktarın ekonomik karşılığı ise 2.579,41 ₺ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca doğalgaz tüketiminde yaşanan azalma ile yılda 0,861 ton CO₂ salınımının önüne geçildiği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Enerji verimliliği, Eko tasarım, Fotovoltaik termal panel, Isı pompası, Yeşil bina sertifikası, Neredeyse sıfır enerjili bina.

Residential Heating Application with Eco Design Approach

Abstract

In line with the prevalent concept of energy architecture, eco-design applications, and green building certifications are gaining increasing prestige day by day. To qualify for these certifications, the energy consumed in buildings must be produced on-site using renewable energy technologies, and the use of fossil fuels must be restricted. Additionally, during the certification process, thermal insulation processes take precedence concerning the effective and efficient use of energy. Furthermore, this study serves as an exemplary application for buildings to be constructed within the scope of nSEB, adhering to the above criteria. In this study, focusing on the effective energy efficiency of a villa in Ankara's climate conditions, thermal insulation was implemented according to the TS 825 "Heat Insulation Rules in Buildings" standard, and the heating load required during the villa's heating season was calculated. In the villa where a gas-burning device is typically used for space heating and domestic hot water under normal conditions, a new-generation heating system, supported by PV/T panels, was designed, and a heat pump system was employed. In the design, evaporation and condensation temperatures were set at 10°C and 50°C, respectively, with R410A refrigerant used in the system. The COP of this solar-integrated heat pump system was calculated as 4.65. The PV/T supported heat pump system alone met 39.60% of the villa's energy needs for space heating and domestic hot water, eliminating the need for a gas-burning device. The amount of natural gas saved during the heating season was calculated as 426.37 m³, with an economic equivalent estimated at 2,579.41 ₺. Moreover, it was determined that a reduction in natural gas consumption prevented 0.861 tons of CO₂ emissions annually.

Keywords: Energy efficiency, Eco design, Photovoltaic thermal panel, Heat pump, Green building certification, Nearly zero-energy building.

¹Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Ankara, Türkiye, bugra.sensoy@gazi.edu.tr

²Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, Ankara, Türkiye, mustafaaktaş@gazi.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 25.08.2023

Kabul/Accepted: 05.01.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Endüstrinin hızlı ilerleyişi, nüfus artışı ve insanoğlunun tüketim alışkanlıklarında yaşanan artışın temelini oluşturduğu enerji ihtiyacının yükseliş trendi, ülkelerin enerji politikalarını geliştirmesi ve dönüştürmesine yol açmaktadır. Özellikle Türkiye gibi enerji kaynaklarında ithalat yapması gereken ülkelerde, bu durum arz güvenliği ve enerji kaynağı çeşitlendirmesi açısından oldukça önemli bir hale gelmiştir. Ortaya konulacak olan politikaların aynı bir piramit gibi aşağıdan yukarıya dengeli bir profil göstermesi oldukça önemlidir. Bu beisle, enerjinin konutlarda bireysel kullanımından başlayarak en yoğun kullanıldığı sanayi kuruluşlarına kadar sürdürülebilir bir yapı kurulması gerekmektedir.

Ülkelerin gelişimi açısından son derece kritik olan sürdürülebilirlik kavramı enerji sektörü için de hayati bir değer taşımaktadır. Enerji sektöründe sürdürülebilirlik kavramının altının dolu şekilde gelişmesi için, üretimi ve tüketimi yapılan her türlü enerji çeşidinin; uygun fiyatlı, çevreye duyarlı ve her daim ulaşılabilir olması gerekmektedir. Bu kavram yalnızca büyük ölçekte değil hane halkı düzeyinde de planlanmalıdır.

Konutlarda enerji verimliliği açısından sürdürülebilir bir yapı oluşturmak için, enerji mimarisi kavramının etkin olarak kullanılması gerekmektedir. Etkin bir enerji mimarisi için, enerji verimliliği performansı yüksek ve konutlarda yenilenebilir enerji kaynaklarının mümkün olduğunca fazla şekilde kullanımını destekleyecek tasarımlar ortaya konulmalıdır. Bu kriterler ile, son zamanlarda oldukça popüler hale gelen ve kullanımı günden güne artan yeşil bina sertifikalarının alınması da sağlanacaktır.

Türkiye'nin Avrupa Parlamentosu ile ortak olarak yürüttüğü süreçler kapsamında gündeme gelen ve uygulamalara başlayan "Neredeyse Sıfır Enerjili Binalar (nSEB)" çalışması kapsamında ortaya konulan direktiflerde; 31 Aralık 2020'den tarihinden sonra inşa edilen binaların nSEB amaçlarına göre ısıtılması veya soğutulması gerektiği öngörülmektedir. Bu binaların tasarımı için dikkat edilmesi gereken en temel hususlar; binanın oldukça düşük miktarda enerji tüketmesi, kullandığı enerjiyi de yerinde üreterek yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılamasıdır. Özellikle Kuzey Avrupa başta olmak üzere birçok Avrupa ülkesinde nSEB uygulamaları gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Bu kapsamda Türkiye'nin ortaya koymuş olduğu hedeflerin uygulanması açısından; yapılan bu çalışma ile ülkemiz inşaat sektörüne örnek olacak bir yapı ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Yukarıda önemine dikkat çekilen hususları kapsamaması amaçlanan bu çalışma ile ortaya konulan tasarımda; Ankara ilinde bulunan bir villada, mahal ısıtma ve kullanım sıcak suyu temini için kullanılan doğalgazın tüketiminin azaltılması maksadıyla, enerji verimliliği çalışmaları kapsamında TS 825 "Binalarda Isı Yalıtım Kuralları" standardı referans alınarak etkin bir ısı yalıtımı yapılmış ve

PV/T paneller ile desteklenen ısı pompası sistemi kullanılmıştır. Isı pompası sistemiyle, mümkün olan en yüksek oranda ısıtma sürecinde herhangi bir tedarikçiye bağlı kalınmaksızın bağımsız enerji kullanımı amaçlanırken, ısı pompası sistemine entegre edilen PV/T paneller ile de tüketim dahilinde herhangi bir mali fatura gerektirmeyen, tüketim yerinde üretim imkânı sunan ve çevreye duyarlı kaynaklar bütünü olan “yenilenebilir enerji” ısıtma sürecine dahil edilmiştir. Bu sayede yeşil bina sertifika alım sürecini kolaylaştıracak kriterler tasarım bütününe yayılarak, çeşitli sektörlerde yer alan paydaşlara örnek bir sistem tasarımı ortaya konulmuştur.

Binalarda ısı yalıtımı, güneş enerjisi destekli ısı pompası sistemleri ve nSEB uygulamaları ile ilgili literatürde yer alan bazı çalışmalara bu kısımda yer verilmiştir. İlk olarak, binalarda yaşanan ısı kayıpları ve gerçekleştirilen ısı yalıtımı süreci ile ilgili olarak literatürde yer alan bazı önemli çalışmalara aşağıda yer verilmiştir;

Tıkız (2018), Türkiye’deki enerji tüketiminin %35’inin binalardan kaynaklandığını ve bu oranın %80’inin de ısıtma amacıyla kullanıldığını belirtmiştir. Elhuveydi ve Oral (2022), bir binada ısı kaybı araştırması yapmış olduğu çalışmada, yapı bileşenleri arasında en fazla ısı kaybı yaratan noktaların %57,4 ile pencereler olduğu ısı kayıplarını azaltmak ve dolayısıyla enerji verimliliğini arttırarak ısıtma maliyetini düşürmek için özellikle; pencere, dış duvar ve dış kapıların yalıtım ve sızdırmazlık problemlerinin giderilmesi gerektiğini ifade etmişlerdir. Jain ve arkadaşları (2018), binalarda enerji tüketiminin azaltılmasına ilişkin yapmış oldukları deneysel çalışmada, Hindistan’da üç katlı bir binanın çatı ve duvar cephelerine güneş panelleri yerleştirmiş ve %25 oranında ısı tasarrufu sağlandığını gözlemlemişlerdir. Rüşen ve arkadaşları (2018), yeşil bina tasarımları içerisinde yer alan “Yeşil Üniversite” çalışmalarına ilişkin Türkiye’de bir üniversite kampüsünde verimlilik potansiyeli çalışmalarında bulunmuşlardır. Binaların ısı yalıtımı ve çevreci enerji üretim yöntemlerini de içerisine alan bu çalışmada, üniversite kampüsünün %18’lik tasarruf potansiyelinin olduğu, bu değerın 268,5 TEP enerjiye karşılık geleceği ve bu tasarruf ile yaklaşık 1001 ton CO₂ salımının önüne geçileceği vurgulanmıştır.

Ortaya konulan tasarımın en önemli noktalarından birisi olan güneş enerjisi destekli ısı pompası sistemleriyle ilgili olarak literatürde yer alan bazı önemli çalışmalara aşağıda yer verilmiştir;

Gül ve Akyüz (2019), yapmış oldukları çalışmada Balıkesir iklim şartlarında PV/T sıvı kolektörün elektriksel ve termodinamik verimliliklerini deneysel olarak incelemişlerdir. Farklı debilerde termodinamik verimin %49,9-52,1 arasında değişkenlik gösterdiği, elektriksel verimin ise %12 olduğu ancak panele soğutmanın yapıldığı durumlarda verim değerinin %0,9 artış gösterebileceği belirtilmişlerdir. Zhang ve arkadaşları (2019), Çin’in Pekin şehrinde müstakil bir evin ısıtılması amacıyla PV/T destekli ısı pompası sistemi için bir simülasyon çalışması gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada gerçekleştirilen tasarımla, PV/T desteği sayesinde ısıtma sezonunda enerji tüketiminin %13,1 azaldığı ve doğrudan PV kullanılan durumu göre ise elektrik

enerjisi üretiminin %14,7 oranında arttığı sonuçlarına ulaşmışlardır. Wang ve arkadaşları (2015), toprak kaynaklı bir ısı pompası sistemini güneş enerjisiyle destekledikleri bir çalışmayı simüle etmişlerdir. Simüle edilen ortam, Çin'e bağlı Tianjin şehrinde bir ofisin kış şartlarında ısıtılması olup yapılan simülasyon çalışması sonucunda güneş enerjisi destekli toprak kaynaklı ısı pompası sisteminin COP değeri aylara bağlı olarak 4,28 ile 4,36 arasında değişkenlik göstermiştir. Öztürk yapmış olduğu çalışmada (2021), kullanım sıcak suyunun elde edilmesi amacıyla; elektrikle ısıtma, PV/T destekli ısıtma ve PV/T destekli ısı pompası ile ısıtma yöntemlerini simüle etmiş ve PV/T destekli ısı pompası ile ısıtma yönteminin daha avantajlı olduğu sonucuna ulaşmıştır. PV/T destekli ısı pompası ile ısıtma yöntemini Hakkâri ve Trabzon iklim şartlarında simüle edilen çalışmada her iki iklim şartı için sırasıyla %68 ve %22,3 enerji verimine ulaşılmıştır. Ayrıca çalışmada yıllık enerji tüketim maliyetleri Hakkâri ve Trabzon illeri için sırasıyla 67,14 \$ ve 135,75 \$ olarak hesaplanmıştır. Chow ve arkadaşları (2012), yapmış oldukları çalışmada farklı iklim şartlarındaki spor salonlarında kullanım sıcak suyunun ısıtılması amacıyla PV/T destekli ısı pompası sistemini modelleyerek analiz etmişlerdir. Yapılan analiz sonucunda, en yüksek COP değeri 4,1 olarak Hong Kong iklim şartlarında elde edilmiş ve %67'ye kadar enerji tasarrufu elde edilebileceği belirtilmiştir. Li ve Sun (2018), Çin'in Qinhuangdao şehri iklim koşullarında, PV/T destekli hava kaynaklı ısı pompası sistemi sıcak su ısıtılmasına ilişkin deneysel çalışmalarda bulunmuşlardır. Yapılan çalışmada geleneksel ısı pompası sistemine göre maliyetin yaklaşık %71,1 oranında fazla olduğu, sistemin mevsimsel ortalama COP değerinin 3,10 olduğu ve sistemin birim enerji tüketiminin 0.009 kW h/L olduğu sonuçlarına ulaşmışlardır. Wang ve arkadaşları (2017), evlerde PV/T destekli ısı pompası sistemi kullanımına ilişkin bir tasarımı gerçekleştirmişlerdir. Yapılan tasarım, kışın ısıtma, yazın soğutma, sıcak su üretimi gibi farklı modlarda çalışabilen bir yapıya sahiptir. Yapılan çalışmada PV/T paneller sırasıyla su kaynaklı ısı pompası ve su-hava kaynaklı ısı pompasına entegre edilmiştir. Çin'in Pekin ili iklim şartlarında sistem ısıtma modunda iken COP değerleri sırasıyla 3,18 ve 2,53 olarak hesaplanmıştır. Zhou ve arkadaşları (2020) yapmış oldukları çalışmada, 10 kW ısıtma yüküne sahip, 150 m²'lik bir alanı ısıtmak için PV/T destekli ısı pompası sistemi kullanmışlardır. Mahal sıcaklığı 18,5 °C'de sabit tutulmaya çalışılmış, dış hava ise kasım ayı boyunca 6 ile 15 °C arasında değişkenlik göstermiştir. PV/T sistemin termal verimi %56,6; elektriksel verimi %13,1 olup ısı pompası sisteminin COP değeri 4,7 olarak hesaplanmıştır.

Binalarda enerji performansı iyileştirme politikaları kapsamında ortaya konulan neredeyse sıfır enerjili binalar (nSEB) uygulamasına yönelik olarak literatürde yer alan bazı önemli çalışmalara aşağıda yer verilmiştir;

Jaysawal ve arkadaşları (2022), nSEB yaklaşımına ilişkin yapmış oldukları çalışmada, küresel bazda 2014 ile 2035 seneleri arasında inşaat ve bina yenileme sektöründe yaklaşık %44,5 oranında bir artış beklendiğini ve bu artış beklentisinin nSEB yaklaşımının gün geçtikçe daha popüler hale

gelmesine yol açacağını vurgulamışlardır. Irulegi ve arkadaşları (2017), İspanya'nın Bask bölgesinde bir üniversitede yaptıkları nSEB çalışmasında, farklı önlem ve eklemlerinin enerji tüketimine etkisi araştırmışlardır. Çalışmada, havalandırma ve aydınlatma sistemlerinde iyileştirmeler gerçekleştirilmiş ve sisteme yenilenebilir enerji eklemesi yapılmıştır. Bu yöntemler sırasıyla enerji tüketiminde; %23, %5 ve %44 oranlarında azalma sağlamıştır. Dehwah and Asif (2017), Suudi Arabistan'ın Al-Khobar şehrinde yaptıkları nSEB çalışması kapsamında, bir bina üzerine verimi %15,2 olan güneş panelleri konumlandırmışlardır. Çalışmada, güneş panelleri bina çatısının %25'ine konumlandırılmış ve elektrik talebini %19 oranında azalmıştır. Şehirde mevcut olan bina sayısının yaklaşık 33.000 olduğu, aynı verim ve şartlarda bina çatılarında 797 GWh enerji üretim potansiyelinin olduğu tahmin edilmiş ve bu rakamın nSEB yaklaşımı için oldukça değerli olduğu vurgulanmıştır. Lazzarin (2020), son zamanlarda yapılan nSEB çalışmalarında PV/T desteği ile çalışan toprak ve hava kaynaklı ısı pompası sistemlerinin yaygın olarak kullanıldığı ifade etmiştir.

Yapılan bu çalışma ile;

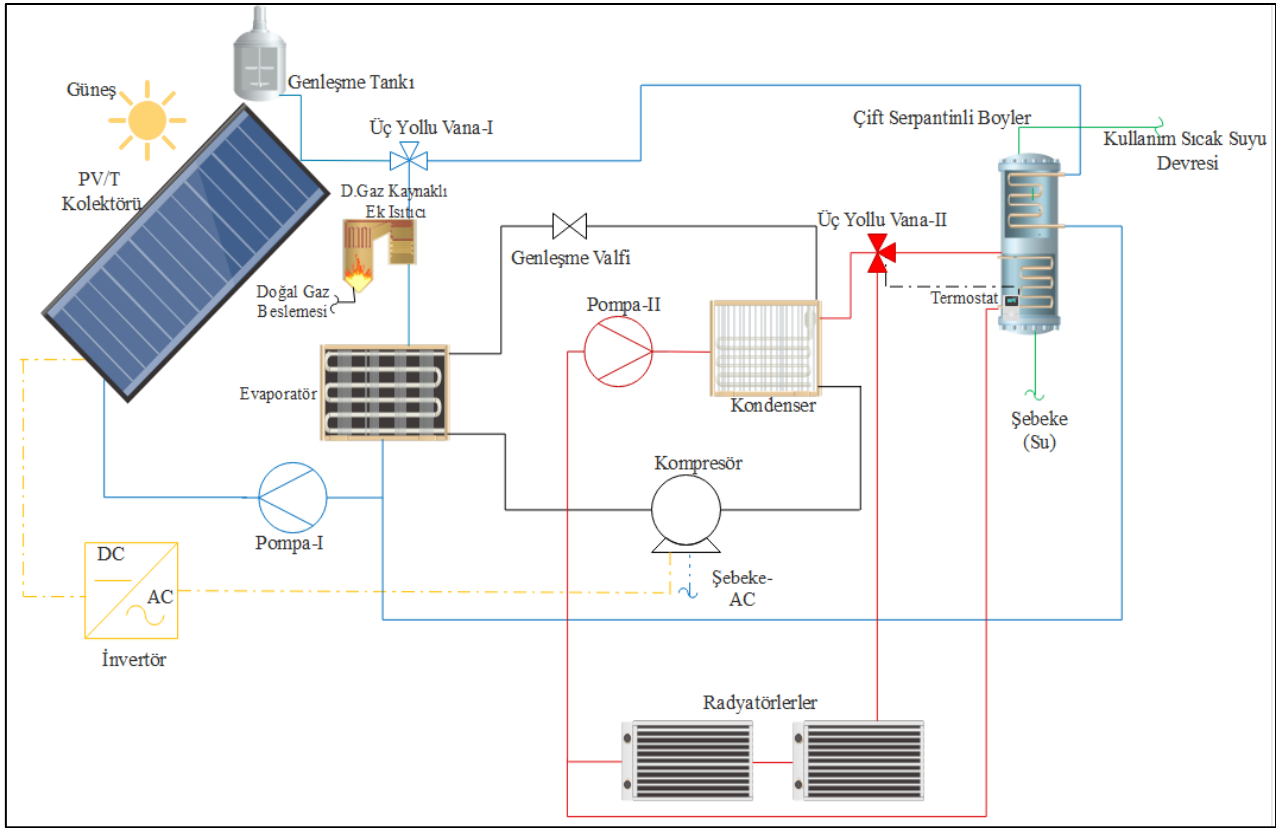
- PV/T destekli ısı pompası sistemiyle eko tasarım yaklaşımına uygun bir şekilde mesken mahallerinin ısıtılması ve sıcak su ihtiyacının karşılanması,
- Isı pompası sistemi sayesinde gaz yakıcı cihazın kullanım süresinin azalmasına bağlı olarak doğalgaz tüketiminin azaltılması,
- Doğalgaz tüketiminin azaltılmasıyla karbon salınımını da azaltan daha çevreci yeni nesil bir ısıtma sistemi tasarımı ortaya konulması,
- Sistemin entegre edileceği mahalin TS 825 standartlarında etkin ısı yalıtımının yapılmasıyla, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın ortaya koymuş olduğu binalarda enerji verimliliği hedeflerine uygun bir örnek tasarım uygulaması ortaya konulması,
- Türkiye ve Avrupa Parlamentosu'nun ortak çalışması sonucu ortaya çıkan nSEB süreci için örnek bir tasarım uygulaması ortaya konulması,
- Yapılan etkin ısı yalıtımı ve ısıtma sisteminde yenilenebilir enerji teknolojilerinden faydalanılması sayesinde literatürde yer alan yeşil bina tasarımlarına katkı sağlanması ve enerji mimarisinde yeni bir yaklaşım ortaya konulması,
- Doğalgaz tüketiminin azaltılması ve yenilenebilir enerji teknolojilerinden faydalanılmasıyla hane halkı düzeyinde daha merkezîyetçi ve ekonomiye katma değer yaratan bir tasarım oluşturulması,
- Literatüre; özgün, yenilikçi, sürdürülebilir ve eko tasarım fikrini temele alan aynı zamanda yukarıdaki maddelerde sıralanan hususları da barındıran bir çalışma kazandırılarak, bu konuda var olduğu düşünülen eksikliğin giderilmesi,

amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Mahal ısıtma ve günlük kullanım sıcak suyundan oluşan enerji arzının pik yaptığı özellikle kış mevsiminde ve ısıtma sezonu genelinde, doğalgaz tüketiminin azaltılması, özellikle enerji verimliliği kavramı kapsamında yer alan enerji mimarisi ile yeşil bina konseptine uygun bir tasarım yapılması temel amaçlarıyla ortaya konulan bu tasarım çalışmasında, Ankara ilinde bulunan bir villa referans olarak seçilmiş ve bu villaya TS 825 “Binalarda Isı Yalıtım Kuralları” kapsamında etkin bir izolasyon çalışması yapılarak mahalın ısınması ve su ısıtması için gerekli toplam enerji ihtiyacı miktarından oluşan ısı yükü hesabı yapılmıştır.

Yapılan hesaplamalar sonrasındaki değerlendirmeler kapsamında; bölge şartlarına ve mahale uyum sağlayabilecek yeni nesil bir ısıtma sistemi tasarımı ortaya konulmuş olup yapılan tasarım Şekil 1.’de gösterilmiştir (Şensoy, 2019).



Şekil 1. PV/T destekli ısı pompası sistemi

Tasarımda farklı renklerle sunulan hatlara ilişkin olarak;

PV/T destekli ısı pompası hattı, villanın ısıtma ihtiyacını karşılayan PV/T destekli ısı pompası sistemine ait ana çevrimdir. Bu hatta kondenserde atılan ısı enerjisi, mahal ısıtma hattında bulunan radyatör akışkanına transfer olarak pompa-2 yardımıyla radyatörlerde dolaşır. Siyah renkli hatta

bulunan evaporatörler güneşin yeterli olduğu zamanlarda doğrudan PV/T kolektöründen beslenirken güneş yeterli olmadığı durumlarda ise, doğalgaz kaynaklı ek ısıtıcı sisteme destek vermektedir. Dolayısıyla ısı pompası sistemi güneş radyasyonu miktarına göre her iki kaynaktan da farklı sürelerde faydalanabilmektedir.

PV/T soğutucu akışkan ısıtma hattı, ısıtma sezonu içerisinde ısı pompası soğutucu akışkanı sıcaklığının artırılarak evaporatöre yönlendirilmesini sağlayan PV/T sistemine aittir. PV/T sisteminin ısı pompası evaporatörünü beslemesi sayesinde, ısı pompası performans katsayısının artırılması hedeflenmektedir. Ayrıca ısıtma sezonu dışında, hat üzerinde bulunan üç yollu vana sayesinde PV/T paneller, kullanım sıcak suyu için çift serpantinli boylere de yönlendirilebilmektedir.

Kullanım sıcak suyu hattı, kullanım sıcak suyuna aittir. Isıtma sezonunda meskenin kullanım sıcak suyu ihtiyacı oluşursa çift serpantinli boyler içerisinde yer alan termostat kırmızı hattaki üç yollu vanaya sinyal göndermekte ve siyah hatta kondenserde atılan ısı enerjisi kırmızı hat yerine yeşil hatta doğru geçiş sağlamaktadır. Isı enerjisi ihtiyacı bittiğinde ise termostat üç yollu vanaya tekrar sinyal gönderir ve ısı enerjisi tekrar kırmızı hatta transfer edilmeye devam eder. Isıtma sezonu dışında ise, ısı pompası sistemine bağlı kalınmaksızın PV/T kolektörler doğrudan mavi hat üzerinden yeşil hattı desteklemektedir.

PV/T elektrik üretim hattı ile, ısı pompası sistemi kompresörünün ihtiyaç duyacağı elektrik enerjisi ihtiyacını karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu hat üzerinden sağlanan elektrik enerjisinin yeterli olmadığı durumlarda, sistem kompresörü şebekeden de ek elektrik enerjisi kullanımı yapmaktadır. Ayrıca sarı hat üzerinde, PV/T kolektörde üretilen DC elektrik enerjisinin, AC ile çalışan ısı pompası kompresörünün kullanabileceği şekle evirmek için invertör de yer almaktadır.

Yapılan tasarımda, parametrelere dayalı hesaplamaların gerçekleştirilebilmesi için aşağıda sunulan bağıntılar kullanılmıştır.

Isı pompasına optimum açıda entegre edilen PV/T kolektör üzerine düşen toplam radyasyon miktarını (TRA, kJ/m²gün) veren bağıntı Denklem (1)'de sunulmuştur (Ertürk ve Okuyan 2005).

$$TRA = ((DİR \times DİR\text{AF}) + (DİF \times DİF\text{AF}) + (YYRA \times YAO \times YAF)) \times 4,18 \quad (1)$$

Denklem (1)'de ifade edilen difüz radyasyon açısı faktörü (DİF, kJ/m²gün) hesabı Denklem (2)'de ki bağıntı dahilinde hesaplanmıştır (Ertürk ve Okuyan 2005).

$$DİF = (1 - 1,097 \times BUF) \times YYRA \quad (2)$$

Denklem (2)'de ifade edilen bulanıklık faktörü (BUF) hesabı Denklem (3)'te ki bağıntı dahilinde hesaplanmıştır (Ertürk ve Okuyan 2005).

$$BUF = \frac{YYRA}{AÖRA} \quad (3)$$

Denklem (1)'de ifade edilen direkt radyasyon değeri (DİR, kJ/m²gün) hesabı Denklem (4)'te ki bağıntı dahilinde hesaplanmıştır.

$$DİR = YYRA - DİF \quad (4)$$

PV/T panelleri üzerine gelen toplam güneş radyasyonu miktarı (TGRM, kJ/gün) hesabı Denklem (5) kullanılarak elde edilmiştir (Şensoy, 2019).

$$TGRM = TRA \times A_{PV/T} \quad (5)$$

PV/T panelde elde edilip ısı pompası evaporatörüne aktarılabilecek termal enerji miktarı (EKTE, kJ/gün) Denklem (6)'da yer alan bağıntı ile hesap edilmektedir (Şensoy, 2019).

$$EKTE = TGRM \times \alpha \times \eta_{PV/T,termal} \times \eta_{ID} \quad (6)$$

PV/T panelde elde edilip ısı pompası kompresöründe kullanılabilecek olan elektrik enerjisi miktarı (KOE, kJ/gün) Denklem (7)'de yer alan bağıntı ile hesap edilmektedir.

$$KOE = TGRM \times \alpha \times \eta_{PV/T,elektrik} \times \eta_{invertör} \quad (7)$$

Sistem tasarımında evaporatör gücünü (\dot{Q}_e , kW) bulmak için Denklem (8)'de yer alan ifade kullanılmıştır.

$$\dot{Q}_e = \dot{Q}_c - \dot{W}_{giren} \quad (8)$$

Isı pompası kompresörünün izentropik veriminin elde edildiği formül Denklem (9)'da gösterilmiştir (Chen ve Jianlin, 2018).

$$\eta_{izen.} = 0.874 - 0.0135 \times \frac{P_2}{P_1} \quad (9)$$

Sistemde yer alan kompresörün elektrik enerjisi tüketimi (E_{giren} , kWh) Denklem (10)'da yer alan ifade ile hesaplanmıştır.

$$E_{giren} = \dot{W}_{giren} \times t \quad (10)$$

Isı pompası sistemi COP değeri hesabında, Denklem (11)'den yararlanılmıştır.

$$COP_{IP} = \frac{\dot{Q}_c}{\dot{W}_{giren}} \quad (11)$$

Gaz yakıcı cihazın tüketmesi gereken doğalgaz miktarını (V , m³) veren bağıntı Denklem (12)'de sunulmuştur.

$$V = \frac{E_{tüketim}}{H_{ax} \eta_{yanma}} \quad (12)$$

3. Bulgular ve Tartışma

Villanın mahal ısıtma ve sıcak su tüketimi için ortaya konulan yeni nesil ısıtma sistemi tasarımında kullanılan parametreler ve bu parametrelere bağlı yapılan hesaplamalara ait sonuçlar bu başlık altında toplanmıştır. Bu kısımda öncelikle, eko tasarım esnasında kullanılan parametreler ve ilgili parametre değerlerinin seçilme sebepleri belirtilmiştir. Parametre seçimleri; ısı pompası sistemi, güneş radyasyon değerleri, bina enerji ihtiyacı, PV/T ve diğer sistem bileşenleri üzerinden açıklanmıştır.

Isı pompası sistemine girdi oluşturan yoğuşma ve buharlaşma sıcaklığı değerleri, Ankara ili iklim şartlarına uygun ve yaygın olarak kullanılan sistem sıcaklıkları örnek alınarak kabul yapılmıştır. Tasarımı yapılan ısı pompası teknolojisi için buharlaşma ve yoğuşma sıcaklıklarının uygunluğu açısından R410A soğutkanı tercih edilmiştir. Sistemin buharlaşma ve yoğuşma basınç değerleri, ilgili sıcaklıklarda R410A akışkanı için log P-h diyagram üzerinden belirlenmiştir.

Çalışmada mahal ısıtma enerji ihtiyacı değeri, seçilen villa özelinde TS 825 “Binalarda Isı Yalıtım Kuralları” standardına bağlı kalınarak etkin bir ısı yalıtımı çalışması sonrasında ısıtma sezonu için, ihtiyaç duyulacak toplam ısıtma yükü olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalarda Ankara ilinde, ısıtma sezonunun ekim ayı başından mayıs ayı sonuna kadar 7 ay olduğu dikkate alınmıştır. Villanın kullanım sıcak su ihtiyacı öngörüsünde ise mahalde, 6 kişinin yaşadığı kabulü yapılmıştır.

Sistemde, PV/T panellerin optimum kurulum açısı, kış aylarına ve ısıtma sezonu şartlarına göre optimize edilmeye çalışılmış olup, eğim açısı olarak Ankara enlemi olan 39° 55' kuzey enleminden

yaklaşık 15° fazla ve 55° olarak seçilmiştir. Bu bağlamda, kolektör eğim açısına göre değişkenlik gösteren DİFAF ve YAF değeri seçiminde de belirtilen eğim açısı değeri dikkate alınmıştır. Kış aylarında Ankara ili iklimi için yüzey yansıtıcılığı oranı bölge şartlarına uygun olarak taze kar olarak belirlenmiş, bu değer için kabul yapılmıştır. Ankara ili için ortalama etkin güneşlenme saati değerleri kış ayları özelinde Meteoroloji Genel Müdürlüğü verileri kullanarak 4,59 saat/gün olarak belirlenmiştir. (Şensoy, 2019).

Tasarımda kullanılan PV/T panellerin alanı, emicilik katsayısı, termal ve elektrik verim değerleri, invertör verimi, eşanjör ve yanma verimi değerleri ile ilgili tüm bilgiler, ürün tedarikçilerinin veri dokümanlarından araştırılarak alınmış ve çalışmada tasarımın güvenli tarafta kalması amacıyla ortalama değerler seçilmiştir.

Yukarıda parametre seçimlerine dayanak olan hususlar anlatılmış olup, tasarımın sistem analizinde kullanılan tüm parametreler ve bunlara ait değerler Tablo 1.'de sunulmuştur.

Tablo 1. Sistem analizinde kullanılan parametreler

Parametre	Değer	Birim
Kondenser kapasitesi, \dot{Q}_c	18	<i>kW</i>
Evaporasyon sıcaklığı, T_L	10	$^\circ C$
Kondenzasyon sıcaklığı, T_H	50	$^\circ C$
Buharlaşma basıncı, P_1	10,817	<i>bar</i>
Yoğuşma basıncı, P_2	30,330	<i>bar</i>
Difüz radyasyon açı faktörü değeri, DİFAF	0,785	-
Yansıtılmış açı faktörü değeri, YAF	0,215	-
Yansıtıcılık oranı, YAO	0,750	-
Ankara ortalama etkin güneşlenme saati	4,59	<i>saat</i>
Ankara için PV/T panelin optimum açısı	55	$^\circ$
Villa mahalinin ısıtılması için aylık ortalama enerji ihtiyacı	1.018,43	<i>kWh</i>
Villada kullanılan ısıtma suyu için aylık ortalama enerji ihtiyacı	287,13	<i>kWh</i>
Villanın ısıtılması ve kullanım sıcak suyu için gerekli toplam aylık ortalama enerji miktarı	1.345,88	<i>kWh</i>
Doğalgaz alt ısıtılma değeri, H_a	9,59	<i>kWh/Nm³</i>
Yanma verimi, η_{yanma}	95	%
Eşanjör verimi, $\eta_{eşanjör}$	90	%
PV/T kolektörler emicilik katsayısı, α	92	%
Bir adet PV/T panel alanı, $A_{PV/T}$	1,94	<i>m²</i>
PV/T termal verimi, $\eta_{PV/T,termal}$	64,4	%
PV/T elektrik verimi, $\eta_{PV/T,elektrik}$	15,5	%
İnvertör verimi, $\eta_{invertör}$	95	%
Mesken için doğal gaz birim fiyatı	6,049 [†]	<i>₺/Nm³</i>

Isıtma sezonunda güneş radyasyonun yeterli olduğu zamanlarda, doğalgaz kaynaklı ek ısıtıcıdan asgari oranda yararlanılması amaçlanan bu çalışmada, Tablo 1.'de belirtilen parametreler,

[†] Ankara ili doğalgaz tedarikçisinin güncel birim fiyatlarıdır (Başkent Doğalgaz, 2023).

ilgili denklem ve metodolojiler kullanılarak yapılan analizler sonucunda Tablo 2.'de belirtilen sonuçlara ulaşılmıştır.

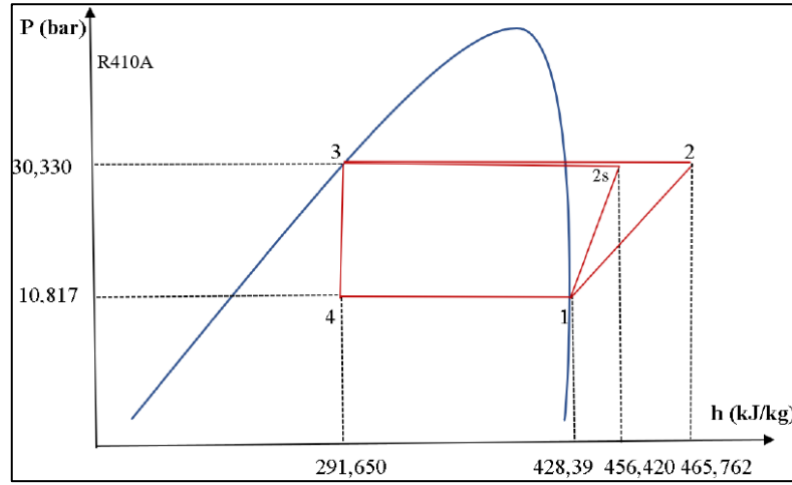
Tablo 2. Analiz sonuçları

Analiz	Değer	Birim
Isı pompası performans katsayısı, COP _{IP}	4,65	-
Kompresör gücü, W_{giren}	3,87	kW
Evaporatör kapasitesi, Q_e	14,13	kW
Kompresör izantropik verimi, $\eta_{izen.}$	83,61	%
Gerekli toplam PV/T panel alanı, $A_{PV/T}$	35,5	m ²
Gerekli PV/T panel sayısı	19	adet
Kompresörün aylık enerji tüketimi, E_{giren}	532,89	kWh
Ek ısıtıcının devrede olma süresi	7	h/gün
Ek ısıtıcı devrede iken aylık toplam enerji tüketimi	812,98	kWh
Tasarım öncesi aylık ortalama doğalgaz ihtiyacı	150,00	m ³
Isı pompası entegresi sonrası aylık ortalama doğalgaz ihtiyacı	89,09	m ³
Tasarım ile yıllık doğalgaz tasarrufu	40,60	%
Tasarım ile yıllık doğalgaz tasarrufu	426,37	m ³
Yıllık doğalgaz tasarruf bedeli, $\text{₺}_{tasarruf}$	2.579,41	₺
Yıllık engellenen karbon salınımı miktarı	0,861	ton CO ₂ /yıl

Isıtma sezonunda, PV/T destekli ısı pompası sisteminin devrede olduğu zamanlarda gerçekleştirilen hesaplamalarda, mahalın aylık doğalgaz ihtiyacının 89,09 m³ olduğu, yenilikçi tasarım öncesi şartlarda ise mahalın aylık doğalgaz ihtiyacının ortalama 150 m³ olduğu hesaplanmıştır. Eko tasarım yaklaşımıyla ortaya konulan bu çalışma neticesinde mahalde kullanılan doğalgazdan aylık ortalama %40,60 tasarruf sağlanmaktadır. Aylık bazda, yaklaşık 60,91 m³ azalan bu tüketim ile de mali yönden gerçekleşen tasarrufun yansira tek bir mahal özelinde 0,861 ton CO₂/yıl karbon salımı engellenmesi sağlanarak çevresel hassasiyetlere ilişkin de olumlu çıktılar elde edilmiştir.

Sisteme entegre edilen PV/T destekli ısı pompası ekipman ve kurulum maliyeti, ısıtma sezonunda sağlanan yıllık doğalgaz tasarruf bedeli ve ısıtma sezonu dışında PV/T panel ile şebekeye elektrik satılmasıyla elde edilecek gelir gibi hususlar dikkate alındığında, sistemin geri ödeme süresi yaklaşık 8,50 yıl olarak hesaplanmıştır.

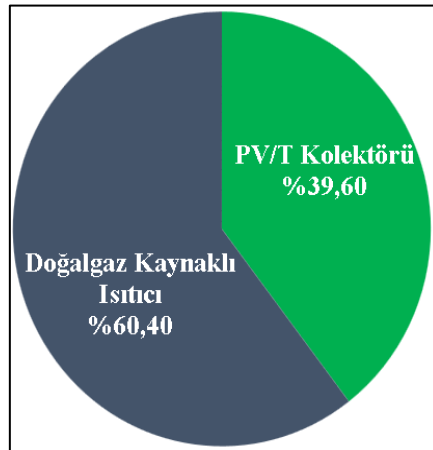
Tablo 1.'de verilen parametreler ve Tablo 2.'de sunulan analiz sonuçları dahilinde PV/T panel desteği ile tasarlanan ve R410A soğutucu akışkanıyla çalışan ısı pompası sistemine ait taslak log P-h diyagramı Şekil 2.'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Isı pompası sistemi taslak log P-h diyagramı

Şekil 2.'de yer alan diyagramda görüleceği üzere, 1-2 noktaları arasında kompresörün sıkıştırma oranı 2,80'dir. Bu sıkıştırma yapılırken kompresörde, öncelikli olarak PV/T panellerde üretilen elektrik enerjisi kullanılmaktadır. Güneşin yeterli olduğu zamanlarda PV/T panellerden elde edilebilir toplam elektrik enerjisi 3,94 kWh olup bu değer, kompresörün tüketim ihtiyacı olan 3,87 kWh elektrik enerjisi ihtiyacını karşılayabilmektedir. Tasarım sonucunda elde edilen veriler dahilinde sistemin COP değeri 4,65 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca PV/T panellerle üretilen elektrik enerjisi miktarının yaklaşık 4,15 katı kadar termal enerji elde edilerek güneş enerjisinden maksimum fayda sağlamaya yönelik bir tasarım ortaya konulmuştur. Bu anlamda özellikle konutlar başta olmak üzere, fosil temelli yakıtların tüketiminin azaltılması ve buna bağlı olarak da karbon salınımı miktarının azaltılması amaçları dahilinde sonuçlar elde edilmiştir.

Gerçekleştirilen bu çalışma ile doğalgaz kaynaklı ısıtıcının çalışma periyodu önemli oranda azalmış ve bunun sonucunda doğalgaz kullanımında da ciddi oranda düşüş yaşanmıştır. Isıtma sezonunda, villanın enerji tüketimine sistemlerin yüzdelik katkısı Şekil 3.'te gösterilmiştir.



Şekil 3. Villanın toplam enerji tüketiminde sistemlerin yüzdelik katkı grafiği

Literatüde PV/T destekli ısı pompası sistemiyle ısıtma yapılan bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Altınkaynak ve arkadaşları (2021), güneş enerjisi destekli ısı pompası sistemi ile yapmış oldukları çalışmada, ısı pompası kompresörünü çalıştırmak için dokuz adet, toplamda 1422 W elektriksel ve 4397 W ısı güç aldıkları, PV/T panelleri kullanmışlardır. Çalışmada, güneş ışınım şiddeti arttıkça panelden elde edilen toplam elektriksel ve ısı gücün arttığı, ortam sıcaklığı artışının, elektriksel verimi düşürdüğü ısı verimi ise arttırdığı sonuçlarına ulaşılmıştır. Son olarak çalışmada yer alan ısı pompası sisteminin COP değeri 4,41 olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca bu çalışmada ortaya konulan tasarımın yaratmış olduğu ekonomik, çevresel ve diğer sonuçlar bir sonraki bölümde açıklanarak çeşitli öneriler sunulmuştur.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Tasarımı gerçekleştirilen PV/T destekli ısı pompası sistemi doğalgaz kaynaklı ek ısıtıcıya alternatif yeni nesil bir ısıtma sistemi olarak ortaya konulmuş olup bu tasarımla birlikte mesken mahalın ısıtılması ve sıcak su ihtiyacı karşılanmıştır.

R410A soğutucu akışkanı ile çalışan güneş enerjisi destekli ısı pompası sisteminin COP değeri 4,65 olarak hesaplanmıştır. Villanın enerji ihtiyacını karşılamak için ortalama doğalgaz ihtiyacı ısıtma sezonunda aylık ortalama 60,91 m³ azalmıştır. Bu tasarrufun ekonomik karşılığının 2.579,41₺ olduğu saptanmıştır. Çevresel olarak ise, doğalgaz tüketiminde yaşanan %40'lık azalmanın karbon salınımına etkisi araştırılmış ve yıllık doğalgaz tüketimindeki azalma ile ısıtma amaçlı doğalgaz yakıtı baz alınarak yılda 0,861 ton karbon salınımının önüne geçildiği hesap edilmiştir. Ekonomik ve çevresel olarak ortaya konan veriler bir adet mesken özelinde olup Türkiye'deki konut sayısının yaklaşık 39 milyon olduğu göz önüne alındığında hem mali tasarruf hem de çevresel olarak karbon salınımının azaltılması yönünden tasarımın büyük bir potansiyel barındırdığı görülmektedir. Bu potansiyel değerlendirilebildiği takdirde, ülke cari açığının en büyük kalemi olan doğalgaz kullanımındaki azalmayı da tetikleyeceğinden T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın ortaya koymuş olduğu "Milli Enerji" vizyonu ile de örtüşmektedir.

Bu çalışma, nSEB kapsamında ortaya koyulması gereken; TS 825 ile binaların enerji performansının iyileştirilmesi ve binalarda yenilenebilir enerji payının bulunması gibi kriterleri de barındırdığından inşaat sektörü için örnek bir uygulama mahiyeti de taşımaktadır.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

Simgeler ve Kısaltmalar

Simgeler

$A_{PV/T}$	PV/T kolektör yüzeyi toplam alanı, [m ²]
E_{giren}	Kompresörün elektrik enerjisi tüketimi, [kWh]
$E_{tüketim}$	Villada ısıtma amacıyla tüketilen toplam enerji, [kWh]
H_a	Doğalgaz alt ısı değer, [kWh/Nm ³]
h	Entalpi, [kJ/kg]
P	Basınç, [bar]
P_2	Kompresör çıkış basıncı, [bar]
P_1	Kompresör giriş basıncı, [bar]
\dot{Q}_c	Kondenser kapasitesi, [kW]
\dot{Q}_e	Evaporatör kapasitesi, [kW]
t	Zaman, [s]
T_H	Yoğuşma sıcaklığı, [K]
T_L	Buharlaşma sıcaklığı, [K]
V	Sarf edilmesi gereken saatlik doğalgaz miktarı, [Nm ³ /h]
\dot{W}_{giren}	Kompresör gücü, [kW]
$\eta_{eşanjör}$	Sistem eşanjörlerinin verimi, [%]
η_{yanma}	Gaz yakıcı cihaz yanma verimi, [%]
$\eta_{invertör}$	İnvertör verimi, [%]
$\eta_{izent.}$	Kompresör izantropik verimi, [%]
$\eta_{PV/T, elektrik}$	PV/T elektriksel verimi, [%]
$\eta_{PV/T, termal}$	PV/T termal verimi, [%]
$\dot{E}_{tasarruf}$	Yıllık doğalgaz tasarruf bedeli, [₺]
α	PV/T kolektörün güneş ışınımı yutma katsayısı, [%]

Kısaltmalar

AÖRA	Atmosfer öncesi güneş radyasyonu değeri, [kJ/m ² gün]
BUF	Bulanıklık faktörü
CO₂	Karbondioksit
COP	Performans katsayısı
COP_{IP}	Isı pompası performans katsayısı
DİFAF	Difüz radyasyon açısı faktörü

DİR	Direkt radyasyon miktarı, [kJ/m ² gün]
DİRAF	Direkt radyasyon açısı faktörü
DİF	Difüz radyasyon miktarı, [kJ/m ² gün]
EKTE	Isı pompası evaporatörüne aktarılan termal enerji, [kJ/m ² gün]
IP	Isı pompası
KOE	PV/T panelde üretilip kompresörde kullanılacak elektrik enerjisi miktarı, [kWh]
nSEB	Neredeyse sıfır enerjili bina
PV/T	Fotovoltaik termal
TGRM	Kolektörlere düşen toplam güneş enerjisi radyasyon miktarı, [kJ/gün]
TRA	Birim kolektör yüzeyine düşen ışıma miktarı, [kJ/m ² gün]
TS	Türk Standartları
YAF	Yansıtılmış açısı faktörü
YAO	Yansıtma oranı
YYRA	Yeryüzü radyasyonu, [kJ/m ² gün]

Kaynaklar

- Altınkaynak, M., Demirekin, R. and Yakut, A.K. (2021). Energy and exergy analysis of a PV-T collector welded heat pump system. *Niğde Ömer Halisdemir University Journal of Engineering Sciences*, 10(2), 753-762.
- Chen, J. and Jianlin Y. (2018). Energy and exergy analysis of a new directexpansion solar assisted vapor injection heat pump cycle with subcooler for water heater. *Solar Energy*, 171,613-620.
- Chow, T.T., Tiwari, G.N. and Ménézo, C. (2012). Hybrid solar technology for power polygeneration and energy saving. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- Dehwah, A. H. A., and Asif, M. (2017). Assessment of net energy contribution to buildings by rooftop photovoltaic systems in hot-humid climates. *Renewable Energy*, 131, 1288-1299.
- Elhuveydi, A. and Oral, F. (2022). Evaluation of structural problems that cause heat loss in buildings with thermal camera imaging technique. *Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal of Engineering Sciences*, 25(3), 370-380.
- Ertürk, M. ve Okuyan, C. (2005). Geliştirilen bilgisayar programıyla ülkemizdeki illere göre güneş kolektörü yüzeyinin hesaplanması ve seçilmesi. *4th International Advanced Technologies Symposium* (s. 157-161). Konya, Türkiye.
- Gül, M. ve Akyüz, E. (2019). Fotovoltaik-termal (PV/T) bir sistemin deneysel performansının incelenmesi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(1), 444-458.
- Irulegi, O., Pardo, A.R., Serra, A., Salmerón, J.M., and Vega, R. (2017). Retrofit strategies towards net zero energy educational buildings: A case study at the University of the Basque Country. *Energy and Buildings*, 144, 387-400.
- Jain, M. and Pathak, K. (2018). Thermal modelling of insulator for energy saving in existing residential building. *Journal of Building Engineering*, 19, 62-68.
- Jaysawal, K.R., Chakraborty, S., Elangovan, D., and Padmanaban S. (2022). Concept of net zero energy buildings (NZEB)- a literature review. *Cleaner Engineering and Technology*, 11(3), 100582.
- Lazzarin, R. (2020). Heat pumps and solar energy: A review with some insights in the future. *International Journal of Refrigeration*, 116(2), 146-160.
- Li, H. and Sun, Y. (2018). Operational performance study on a photovoltaic loop heat pipe/solar assisted heat pump water heating system. *Energy and Buildings*, 158, 861-872.
- Mermer, M. (2019). *Bina ısı yalıtım sistemlerinin incelenmesi ve optimizasyonu*. Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Öztürk, M. (2021). *PV/T destekli ısı pompalı sıcak su üretim sisteminin enerji, ekserji ve ekonomik analizi*. Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.

- Rüßen, S.E., Topçu, M.A., Celep, G.K., Çeltek, S.A. ve Rüßen, A. (2018). Üniversite kampüs binaları için enerji etüdü: Örnek çalışma. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(2), 83-92.
- Şensoy, B. (2019). *Güneş enerjisi destekli ısı pompası sistemlerinin performans analizi*. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- URL-1: <https://www.baskentdogalgaz.com.tr/tr/page/Satis-Tarifeleri-ve-Fiyatlari/31> , (Erişim Tarihi: 25 Ağustos 2023).
- Wang, G., Zhao, Y., Quan, Z. and Tong, J. (2018). Application of a multi-function solar-heat pump system in residential buildings. *Applied Thermal Engineering*, 130: 922-937.
- Wang, Z., Haung, D., Wang, P., Shen, Q., Zhang, Q. and Sun, Y. (2015). An analysis of solar heating system assisted by ground-source heat pumps in office building. *Procedia Engineering*, 121, 1406-1412.
- Zhang, P., Rong, X., Yang, X. and Zhang, D., (2019). Design and performance simulation of a novel hybrid PV/T-air dual source heat pump system based on a three-fluid heat exchanger. *Solar Energy*, 191(8), 505-517.
- Zho, J., Ma, X., Zhao, X., Yuan, Y., Yu, M., and Li, J. (2020). Numerical simulation and experimental validation of a micro-channel PV/T modules based direct-expansion solar heat pump system. *Renewable Energy*, 145(5), 1992-2004.

An Experimental Examination on the Determination of γ -ray Shielding Parameters of Some Dielectric Materials

Salih Zeki ERZENEÖĞLU¹ , Burcu AKÇA^{2*} , Sevil GASİMOVA YENİÇERİ³ 

Abstract

In this study, γ -ray shielding parameters (transmission factors (TF), linear attenuation coefficients (μ), mass attenuation coefficients (μ/ρ), mean free path (λ), radiation protection efficiency (RPE), half-value layer (HVL), and tenth value layer (TVL)) were measured of some dielectric materials (amber, plexiglass, organic glass, quartz, bakelite, NaCl, porcelain, and marble). The absorption measurements were done by EDXRFS (Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer). The study aims to create new areas of use thanks to the measurements and calculations to be made on these technologically important dielectric materials. According to the results obtained, amber is the best gamma ray shielding material, while quartz is not suitable for gamma ray shielding.

Keywords: Dielectric, EDXRFS, RPE, HVL, TVL.

Bazı Dielektrik Malzemelerin Gama Işını Zırhlama Parametrelerinin Belirlenmesi Üzerine Deneysel Bir Çalışma

Öz

Bu çalışmada, bazı dielektrik malzemelerin (kehribar, pleksiglas, organik cam, kuvars, bakalit, NaCl, porselen ve mermer) transmisyon faktörleri (TF), lineer soğurma katsayıları (μ), kütle soğurma katsayıları (μ/ρ), ortalama serbest yol (λ), radyasyondan korunma verimliliği (RPE), yarı kalınlık değeri (HVL) ve onda bir kalınlık değeri (TVL) ölçülmüştür. Soğurma ölçümü EDXRFS (Enerji Ayrımlı X-ışını Flöresans Spektrometresi) ile yapılmıştır. Çalışmanın amacı, teknolojik öneme sahip bu dielektrik malzemeler üzerinde yapılacak ölçümler ve hesaplamalar sayesinde yeni kullanım alanları oluşturulmasıdır. Elde edilen sonuçlara göre kehribar en iyi gama ışını zırhlama malzemesiyken, kuvars gama ışını zırhlaması için uygun değildir.

Anahtar Kelimeler: Dielektrik, EDXRFS, RPE, HVL, TVL.

^{1,3}Atatürk University, Department of Physics, Faculty of Sciences, Erzurum, Turkey, salih@atauni.edu.tr, sesiqasimova@gmail.com
²Ardahan University, Department of Medical Services and Techniques, Ardahan Health Services Vocational School, Ardahan, Turkey, burcuakca@ardahan.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 28.08.2023

Kabul/Accepted: 19.02.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Introduction

Many applications in science, medicine, and engineering use transmission factors and attenuation coefficients. Therefore, it is important to measure and calculate them. New materials also need to be found to protect different radiation energy ranges. There are many studies in the literature for this purpose. Subedi and Lamichhane (2023) investigated radiation shielding efficiencies of bulk metallic glasses (BMGs) with various physical and chemical features. Özkan et al. (2023) have analyzed aluminum alloy AA6082 + (0–40%) B4C materials by PSD software. They have computed some shielding parameters. Abualroos et al. (2023) evaluated the effectiveness of lead-free polymer-based radiation shielding bricks in attenuating gamma radiation by using an open-mold casting technique. Tüysüz and Dizman (2022) have determined the radiation absorption capacity of some ceramics for low-energy gamma. Kurtuluş et al. (2021) investigated the effect of Nb₂O₅ on waste soda-lime glass in gamma-ray shielding applications. Ali et al. (2020) have investigated electronic polarizability, dielectric, and gamma-ray shielding features of PbO–P₂O₅–Na₂O–Al₂O₃ glasses doped with MoO₃. Öztürk et al. (2020) have investigated the mechanical properties electromagnetic, and shielding effectiveness of concrete samples containing boron. Donya and Sulami (2019) investigated the shielding effectiveness of a modified titania-bismuth-boro tellurite glass system. Higgins et al. (2019) have prepared composites containing WO₃ or HfO₂ nanoparticles and investigated them as alternative shielding materials using radioactive sources. Pomaro et al. (2019) investigated the shielding properties of two types of heavyweight concretes experimentally and numerically. They have also numerically analyzed shielding characteristics. Reda (2016) has calculated the attenuation coefficients of a shielding material containing Al, Fe, Cu, and Pb by using MCNP5 computer code.

When the literature is examined, it is seen that determining shielding parameters for different samples is very popular. This study aims to measure gamma shielding properties for some dielectric materials. Moreover, the study aims to investigate whether dielectric constants change with gamma shielding parameters and, if so, how they change. When the literature was examined, no such study was found. This work is very important as it contains the first experimental data on this subject.

2. Materials and Methods

2.1. Theoretical Basis

The interaction of the photon with matter and its absorption are related to the law of Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (1)$$

$$\mu = - \left[\frac{\ln(I/I_0)}{t} \right] \quad (2)$$

Where I_0 is the initial photon intensity, and I is the reduced photon intensity after traveling through the thickness t (cm) of the sample and linear attenuation coefficient μ (cm^{-1}). The linear attenuation coefficient depends on the thickness of the sample and expresses the energy absorption fraction per unit thickness.

TF (Transmission factor) for the sample is determined as follows [Turhan et al. (2020)]:

$$TF = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (3)$$

The transmission factor is a parameter used in many applications such as medical, and industrial applications, and shows how permeable the substance is.

μ/ρ (Mass attenuation coefficient) (cm^2/g) for a multi-element material constituting the sample can be obtained from the coefficients for the constituent elements that are assumed to be additive according to the weighted average,

$$\mu/\rho = \sum_i w_i (\mu/\rho)_i \quad (4)$$

where w_i is the proportion by weight of the i th constituent element and ρ (g/cm^3) is the density of the sample. The mass attenuation coefficient does not depend on the material thickness and is a measure of how much the material interacts with radiation. λ (cm) is the average distance between two successive interactions. It has been measured using the following equation [Singh et al. (2008); El-Khayatt et al. (2014); Shams Iss (2016)].

$$\lambda = \frac{1}{\mu} \quad (5)$$

RPE (Radiation protection efficiency) of shielding material is defined as [Harjinder et al. (2016)]:

$$RPE = \left(1 - \frac{I}{I_0} \right) \times 100 \quad (6)$$

The radiation protection efficiency provides information about the absorption percentage of the sample.

HVL (Half-value layer) (cm) (the thickness of radiation shielding material needed to reduce the incident intensity of the gamma-ray to its half) can be calculated from the μ as:

$$HVL = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (7)$$

TVL (Tenth value layer) (cm) is defined as the thickness of the shield required for attenuating a radiation beam to 10% of its radiation level and is calculated by,

$$TVL = \frac{\ln 10}{\mu} \quad (8)$$

2.2. Experimental Basis

In the study, first of all, a source-sample-detector system was created. The experiment positioned the source, sample, and detector on the same plane. In the system, cylindrical collimators with different hole diameters are used to obtain sufficient photon flux to create a narrow beam geometry. To eliminate the effects of air scattering, measurements without samples were taken under the same experimental conditions, and these counts were subtracted from the measurements with the samples. A sample spectrum for the marble sample, showing the counts with and without samples, is given in Figure 1. The experimental geometry used in this study is given in Figure 2. In the study, transmission factors, linear attenuation coefficients, mass attenuation coefficients, mean free path, radiation protection efficiency, half-value layer, and tenth value layer for amber, plexiglass, organic glass, quartz, bakelite, NaCl, porcelain, and marble samples showing dielectric properties were determined using EDXRFS, and a point source of Am-241 of intensity 100 mCi which emits 59.54 keV gamma rays. This study used a semiconductor detector (Si(Li)) with an active diameter of 3.91 mm, an active area of 12 mm², and an FWHM of 160 eV at 5.9 keV. During the experiment, the counter crystal and the FET were kept at liquid nitrogen temperature, and connected to a 30-liter liquid nitrogen container. The detector has a 0.025 mm thick beryllium window to prevent surface contamination from the outside environment. Care was taken not to change the environmental conditions as much as possible during the measurement process. The analyzer used in the study is the Canberra DSA-1000 multi-channel pulse height (MCPHA) analyzer. The analyzer was set at 4096 channels, and the counting times were 600 s. In the study first, the calibration process was carried out using test sources. The energies corresponding to the channels in the analyzer are calculated and determined with the help of test sources (Am-241, Ba-133 vb.), and a linear graph is obtained. This indicates that the calibration is correct. For accurate measurement, calibration must be done precisely and accurately.

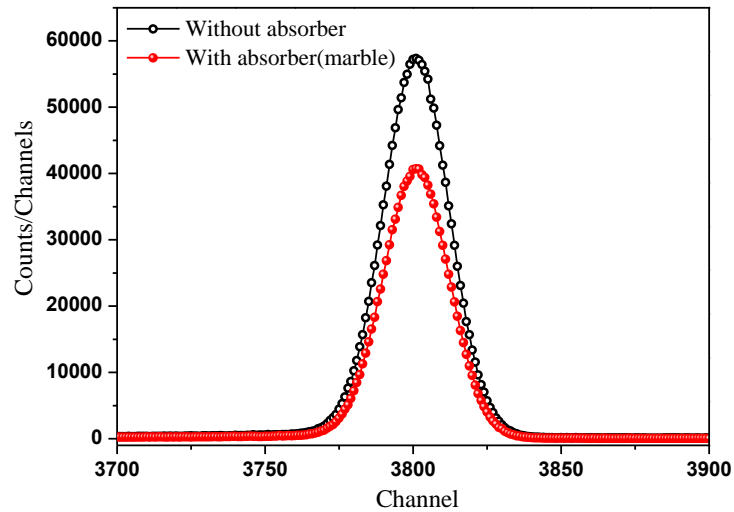


Figure 1. A sample spectrum for Marble.

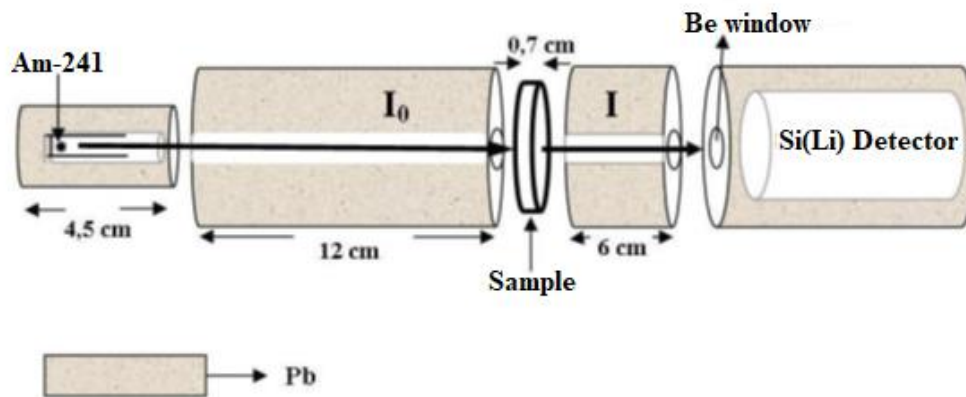


Figure 2. Narrow beam geometry to be used in the experiment.

Obtained measurements were converted into spectra by selecting 4096 channels in the Genie-2000 program, and then the recorded data was converted to a text file. Peaks with Matlab 7.0 software intensities were determined from the fields of the spectra by transferring them to the OriginPro 8 program.

3. Findings and Discussion

The γ -ray shielding parameters of amber, plexiglass, organic glass, quartz, bakelite, NaCl, porcelain, and marble are given in Table 1. Additionally, previous studies and this study are compared for 59.54 keV gamma energy in Table 1. The γ -ray shielding parameters versus the dielectric constant are shown in Figure 3-9. An insulating material (dielectric) is a body or substance that has no free

electrons capable of carrying an electric current, is polarized by an electric field, and has zero or very weak electrical conductivity. This study discussed how the γ -ray shielding parameters change with the dielectric constant (κ). A study could not be found for these samples in the literature review, this study is very important in terms of initial experimental data. Measuring γ -ray-shielding parameters is very important in terms of determining the degree of γ -ray shielding of the material. The transmission factor shows how permeable the material is, the linear attenuation coefficient shows how much γ -ray it absorbs according to its physical state and thickness, and the mass attenuation coefficient shows how much the material interacts with the γ -ray regardless of its physical state and how much it absorbs. The mean free path is how far the γ -ray can travel in the sample, radiation protection efficiency is how efficient the γ -ray protection is, the half value layer is the thickness of the sample where the intensity of the γ -ray is halved, and the tenth value layer is the material thickness that reduces the intensity of the γ -ray to 1/10. Examining these parameters to determine a good shielding material is very important half value layer, tenth value layer, and mean free path are important indicators of how deeply a photon with a given energy will penetrate a sample. Radiation protection efficiency is an important parameter in predicting the effectiveness of radiation protection material. A good shielding material should have a low mean free path, half value layer and tenth value layer, and a large mass attenuation coefficient and radiation protection efficiency. This situation shows the strong interaction of radiation with matter. That is, it means a good shielding material that absorbs radiation well.

Table 1. γ -ray shielding parameters of Amber, Plexiglass, Organic glass, Quartz, Bakelite, NaCl, Porcelain, and Marble.

Samples	Dielectric Constant (κ) _(Average)	ρ (g/cm ³)	TF	μ (cm ⁻¹)	μ/ρ (cm ² /g)	λ (cm)	RPE	HVL (cm)	TVL (cm)
Amber	2.7	0.96-1.3	10.022	7.798	6.901	0.128	89.978	0.089	0.295
Plexiglass	3.4	1.11-1.19	94.320	0.195 ^a 0.227 ^d	0.170 ^a 0.193 ^b	5.128	5.680	3.555	11.808
Organic Glass	3.5	1.17-1.20	95.930	0.157	0.132	6.386	4.070	4.426	14.704
Quartz	4.3	2.650	99.933	0.004	0.001	263.158	0.067	182.407	605.943
Bakelite	4.9	1.450	8.840	2.635	1.817 ^a 0.192 ^b >0.190 ^c	0.379	91.160	0.263	0.874
NaCl	5.9	2.170	79.514	0.834	0.384 ^a 0.343 ^e	1.200	20.486	0.832	2.763
Porcelain	6.0	2.2-2.5	56.670	1.420	0.604	0.704	43.330	0.488	1.622
Marble	7.0	1.95-2.80	70.766	0.875 ^a 0.786-1.084 ^f	0.368 ^a 0.324-0.419 ^f 0.398 ^g	1.142 ^a 0.922-1.273 ^f	29.234	0.792 ^a 0.639-0.882 ^f	2.630

^aThis work., ^b[Shivaramu et al. (2001)]., ^c[Abdel-Rahman et al. (2000)]., ^d[Manoj et al. (2015)]., ^e[Akça and Erzenoğlu (2014)]., ^f[Büyükyıldız et al. (2020)]., ^g[Akça et al. (2022)].

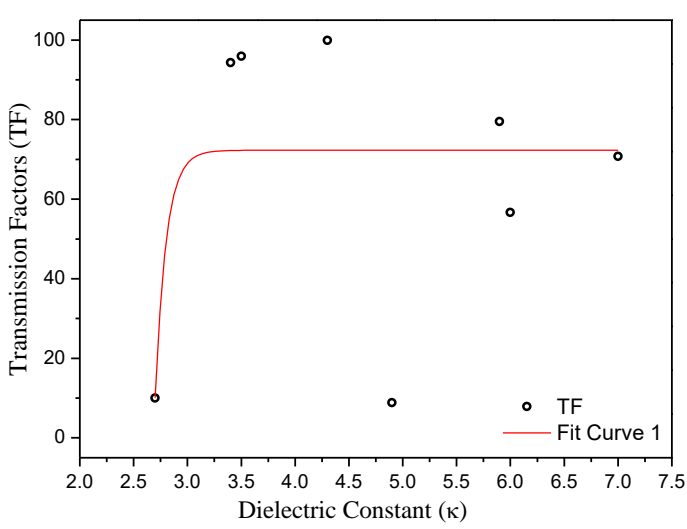


Figure 3. TF versus dielectric constant

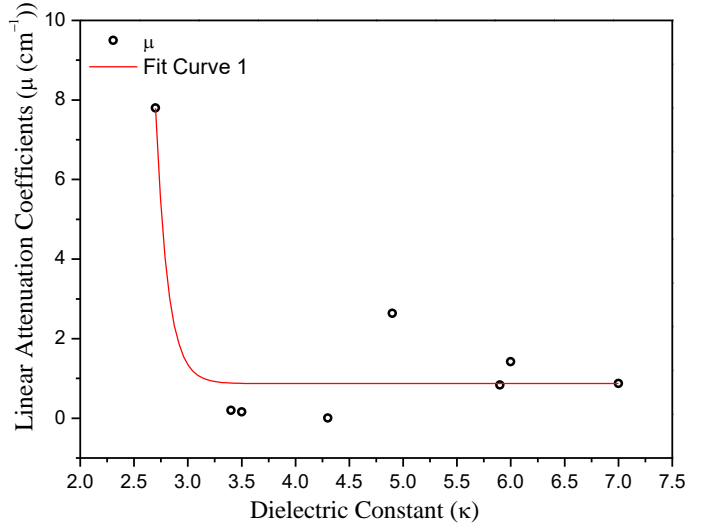


Figure 4. μ versus dielectric constant

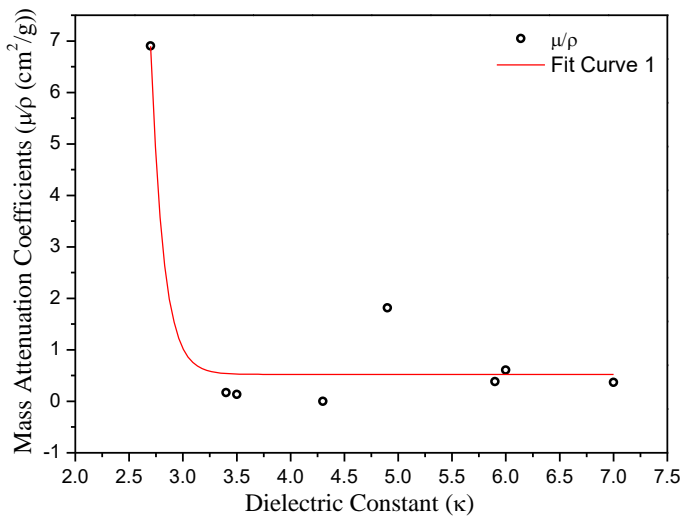


Figure 5. μ/ρ versus dielectric constant

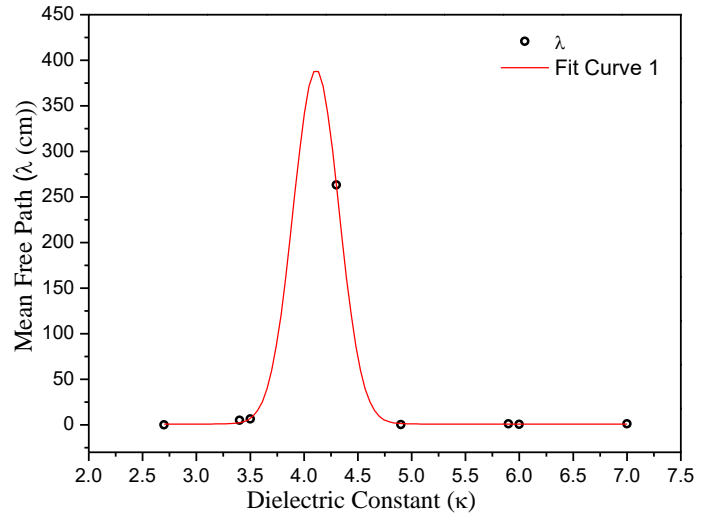


Figure 6. λ versus dielectric constant

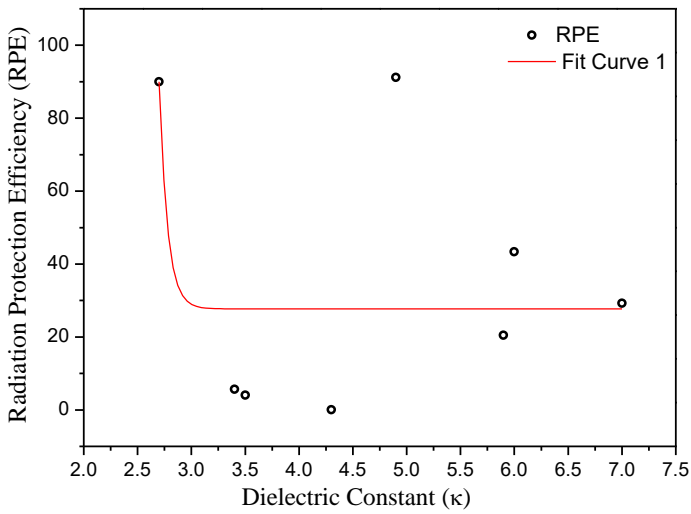


Figure 7. RPE versus dielectric constant

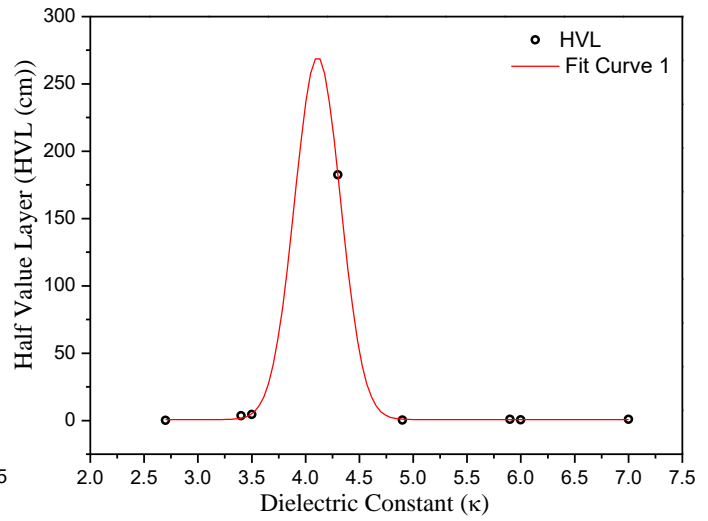


Figure 8. HVL versus dielectric constant

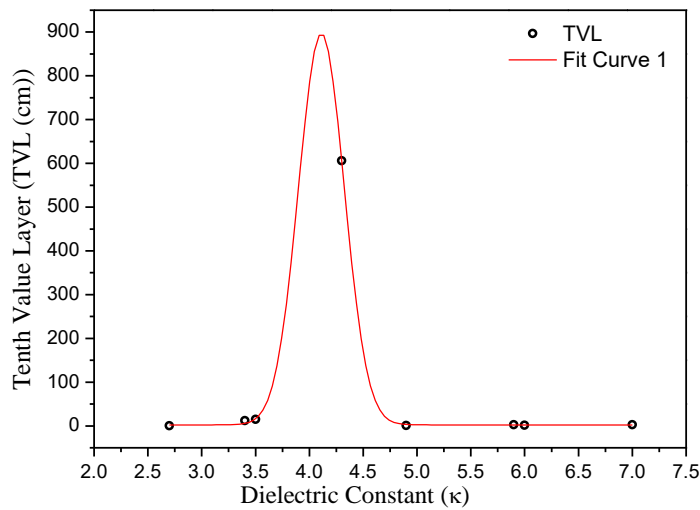


Figure 9. TVL versus dielectric constant

From Table 1, it can be seen that while marble has the biggest dielectric constant, amber has the smallest dielectric constant. When Table 1 and Figure 3 are examined, quartz has the largest transmission factor value, while bakelite has the smallest transmission factor value. In looking at Table 1 and Figure 4, it can be seen that amber has the biggest linear attenuation coefficient, while quartz has the smallest linear attenuation coefficient. In Table 1 and Figure 5, amber has the biggest mass attenuation coefficient, while quartz has the smallest mass attenuation coefficient. In looking at Table 1 and Figure 6, it is seen that quartz has the biggest mean free path, while amber has the smallest

mean free path. In Table 1 and Figure 7, while bakelite has the biggest radiation protection efficiency, quartz has the smallest radiation protection efficiency. When Table 1 and Figure 8 are examined, quartz has the biggest half-value layer, while amber has the smallest half-value layer. When Table 1 and Figure 9 are examined, while quartz has the biggest tenth-value layer, amber has the smallest tenth-value layer. When the results obtained are evaluated, amber with the lowest mean free path, half value layer, and tenth value layer, and the highest mass attenuation coefficient and radiation protection efficiency value are seen as the best gamma shielding material. In Figures 4, 5, and 7, linear, mass attenuation coefficients and radiation protection efficiency showed similar changes with the dielectric constant. When Figures 6, 8, and 9 are examined, it is clear that the mean free path, half value layer, and tenth value layer show similar changes with the dielectric constant. When Table 1 is examined, it is seen that there is a good agreement with the values found experimentally and in previous studies. It is thought that the small differences between the results are due to the content, thickness, and density differences of the material used. Accordingly, if sorted, amber > bakelite is the best γ -ray shielding material, while quartz is very bad. Amber and bakelite are very absorbing materials for gamma rays. The dielectric constant of bakelite is approximately twice that of amber. It can be seen from Figure 4-5 that as the dielectric constant increases, the mass attenuation coefficients, linear attenuation coefficients, and radiation protection efficiency generally decrease. It has been observed that the dielectric constant changes depending on the atomic parameters. The increase of the dielectric constant decreased the interaction of the material and the γ -ray. Abouhaswa et al. (2020) calculated optical and gamma-ray shielding properties of lanthanum lead-borate glasses ((50B₂O₃ – 10ZnO – (40-x)PbO) + x La₂O₃) wt% where (x=0, 0.25, 0.5, 1, 1.75 and 2.5)) at 0.015-15 MeV energies. In the study, it was observed that as the dielectric constant increases, the photoelectric interaction decreases for 0.356, 0.511, 0.662, 1.173, and 1.330 MeV energies. It is known that the photoelectric effect is more dominant below 100 keV energy. So the photoelectric effect is dominant in this study energy. Although the photoelectric effect is dominant in this study, it is seen that increasing the dielectric coefficient generally reduces the interaction with gamma rays. Mariselvam, (2021) investigated the gamma-ray shielding of ytterbium ions doped BLFB glasses at 15 KeV–15 MeV. The results showed that 2YbBLFB glass, which has the biggest dielectric constant, has the maximum mass and linear attenuation coefficient, while 0.05YbBLFB glass, which has the smallest dielectric constant, has the minimum mass and linear attenuation coefficient. This result is the exact opposite of our study. When this situation is evaluated, we can say that the structure, composition, and energy of the material are important for the change of the dielectric constant. The results are not the same for every dielectric material and different changes occur.

A highly valued gem since ancient times, amber has been used in pharmacy and medicine [Ragazzi (2016)]. It is used in alternative medicine because it is believed that it reduces bad energy

and stress and is good for some diseases [Kılıç (2011)]. With this study, it is seen that amber is a very good material not only for therapeutic purposes but also for radiation protection. The results of this study showed that amber could be used not only in medicine but also in many other areas as a radiation protection material.

4. Conclusions and Recommendations

In this study, the γ -ray shielding properties of some dielectric materials are discussed at an energy of 59.54 keV. The atomic parameters for the dielectric materials whose gamma shielding properties were investigated showed changes with the dielectric constant. The mass attenuation coefficients, linear attenuation coefficients, and radiation protection efficiency generally have a decreasing change with increasing dielectric constant. In other words, as the dielectric constant increases, the interaction between gamma rays and dielectric material decreases. Amber has a low mean free path, half-value layer and tenth value layer, high mass attenuation coefficient, and radiation protection efficiency values. In this case, Amber interacts with gamma rays more than the other dielectric materials in the study. The best shielding material was determined as amber according to the results obtained. On the contrary, quartz interacts the least with gamma rays and is not suitable as a gamma shielding material. This study is very important as it contains the first experimental data on this subject. Similar studies can be done for various energies, different dielectric materials, and with different methods in the future.

Authors' Contributions

S. E: Writing, review, editing, investigation, supervision, project, administration, conceptualization, methodology, **B. A:** Writing, review, editing, investigation, data curation, original draft, conceptualization, methodology, **S. G. Y:** Review, investigation, data curation.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that all the rules required to be followed within the scope of "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" have been complied with

in all processes of the article, that The Black Sea Journal of Science and the editorial board have no responsibility for any ethical violations that may be encountered, and that this study has not been evaluated in any academic publication environment other than The Black Sea Journal of Science.

References

- Akça, B., Erzeneoğlu, S. Z. (2014). The Mass Attenuation Coefficients, Electronic, Atomic, and Molecular Cross Sections, Effective Atomic Numbers, and Electron Densities for Compounds of Some Biomedically Important Elements at 59.5 keV. *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2014, 901465.
- Akça, B., Ulusoy, Ö., Erzeneoğlu, S. Z. (2022). Total Mass Attenuation Coefficients, Total Photon Interaction Cross Sections, Effective Atomic Numbers, and Effective Electron Densities for Some Construction Materials Available in Turkey. *Arab J Sci Eng*, 47, 7479–7486.
- Abdel-Rahman, M. A., Badawi, E. A., Abdel-Hady, Y. L., Kamel, N. (2000) Effect of sample thickness on the measured mass attenuation coefficients of some compounds and elements for 59.54, 661.6 and 1332.5 keV γ -rays. *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, 447, 432–436.
- Abualroos, N. J., Khatijah, A. Y. K. A., Rafidah, Z. R. (2023). Radiation attenuation effectiveness of polymer-based radiation shielding materials for gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 222, 11070.
- Abouhaswa, A. S., El-Mallawany, R., Ramma, Y. S. (2020). Direct influence of La on structure, optical, and gamma-ray shielding properties of lead borate glasses. *Radiation Physics and Chemistry*, 177, 109085.
- Ali, A. M., Sayyed, M. I., Somaily, H. H., Algarni, H., Rashad, M., Alshehri, A. M., Rammah, S. (2020). Electronic polarizability, dielectric, and gamma-ray shielding features of PbO–P₂O₅–Na₂O–Al₂O₃ glasses doped with MoO₃. *J Mater Sci: Mater Electron*, 31, 22075–22084.
- Büyükyıldız, M. A., Kılıç, D., Yılmaz, D. (2020). White and some colored marbles as alternative radiation shielding materials for applications. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 175(7-8), 657-671.
- Donya, H., & Sulami S. (2019). Photon shielding characterization of a modified titania-bismuth-borotellurite glass system for medical applications. *Journal of the Korean Physical Society*, 75(11), 871-877.
- El-Khayatt, A. M., Ali, A. M., Vishwanath, P. S. (2014). Photon attenuation coefficients of Heavy-Metal Oxide glasses by MCNP code, XCOM program, and experimental data: A comparison study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 735, 207-212.
- Harjinder, S. M., Brar, G. S., Mudahar, G. S. (2016). Gamma-ray shielding effectiveness of novel light-weight clay-flyash bricks. *Radiation Physics and Chemistry*, 127, 97-101.
- Higgins, M. C. M., Radcliffe, N. A., Toro-Gonzalez, M., Rojas, J. V. (2019). Gamma-ray attenuation of hafnium dioxide- and tungsten trioxide-epoxy resin composites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 322(2), 707-716.
- Kurtuluş, R., Kavas, T., Mahmoud, K., A., Akkurt, I., Gunoglu, K., Sayyed, M. I. (2021). The effect of Nb₂O₅ on waste soda-lime glass in gamma-rays shielding applications. *J Mater Sci: Mater Electron*. 32, 4903–4915.
- Kılıç, S. (2011). Takılarda Kullanılan Organik ve Mineral Taşların İnsan Üzerine Etkileri. *Karadeniz Araştırmaları*, 29, 119-132.
- Mariselvam, K. (2021). Gamma-ray interactions with ytterbium ions doped BLFB glasses for shielding applications. *Optic- International Journal for Light and Electron Optics*, 240, 166808.
- Manoj, K. G., Dhaliwal, A. S., Kahlon, K. S. (2015). Effect of external magnetic field on attenuation coefficient for magnetic substances. *Applied Radiation and Isotopes*, 95, 188–192.
- Özkan, Z., Gökmen, U., Ocak, S. B. (2023). Analyses of gamma and neutron attenuation properties of the AA6082 composite material doped with boron carbide (B₄C). *Radiation Physics and Chemistry*, 206, 110810.
- Öztürk, M., Sevim, U. K., Akgöl, O., Ünal, E., Karaaslan, M. (2020). Investigation of the mechanic, electromagnetic characteristics, and shielding effectiveness of concrete with boron ores and boron containing wastes. *Construction and Building Materials* 252.

- Pomaro, B., Gramegna, F., Cherubini, R., De Nadal, V., Valentina, S., Faleschini, F. (2019). Gamma-ray shielding properties of heavyweight concrete with Electric Arc Furnace slag as aggregate: An experimental and numerical study. *Construction and Building Materials*, 200, 188-197.
- Ragazzi, E. (2016). Amber, a Stone of Sun for Ancient Medicines. *Acta medico-historica Rigensia X*:208-234.
- Reda, S. M. (2016). Gamma-ray shielding by a new combination of aluminum, iron, copper, and lead using MCNP5. *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*, 49(4), 211-217.
- Shams Issa, A. M. (2016). Effective atomic number and mass attenuation coefficient of PbO–BaO–B₂O₃ glass system. *Radiation Physics and Chemistry*, 120, 33-3.
- Shivaramu, Vijayakumar, R., Rajasekaran, L., Ramamurthy, N. (2001). Effective atomic numbers for photon energy absorption of some low-Z substances of dosimetric interest. *Radiation Physics and Chemistry*, 62, 371–377.
- Singh, S. Kumar, A., Devinder, S., Kulwant, S. T., Gurmel, S. M. (2008). MudaharBarium–borate–flyash glasses: As radiation shielding materials. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 266, 140-146.
- Subedi, B. & Lamichhane, T. R. (2023). Radiation shielding properties of low-density Ti-based bulk metallic glass composites: a computational study. *Physica Scripta*, 98(3).
- Turhan, M. F., Akman, F., Polat, H., Kaçal, M. R., Demirkol, I. (2020). Gamma-ray attenuation behaviors of hematite doped polymer composites. *Progress in Nuclear Energy*, 129, 103504.
- Tüysüz, B., & Dizman, S. (2022). Bazı Seramiklerin Düşük Enerjili Gamalar için Radyasyon Soğurma Kapasitelerinin Belirlenmesi. *El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9(2), 522-531.

Asiklovirin Spektrofotometrik Yöntemle İyonlaşma ve Protonasyon Sabiti Tayininde İki Farklı Yaklaşımın Kullanılması

Y. Doğan DALDAL^{1*} 

Öz

Bu çalışmada herpes simpleks ve varicella zoster virüslerine karşı güçlü antiviral etkiye sahip bir guanin türevi olan asiklovirin iyonlaşma ve protonasyon sabiti tayini (pK_a), UV-Vis spektrofotometrik yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada asiklovirin suda zayıf çözünürlüğünden dolayı, farklı derişimlerdeki asetonitril-su ikili karışımlarında çalışılmıştır. İyonlaşma ve protonasyon sabiti için spektrofotometrik yöntemden belirlenen verilerin değerlendirilmesinde STAR programı ve $\log [A_{HA}-A_i]/(A_i-A_A)$ -pH ilişkisi kullanılmış ve bu hesaplama yöntemleriyle farklı asetonitril-su derişimleri için hesaplanan pK_a değerlerinin birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir. Bileşimin sudaki pK_a değerlerinin tayini için asetonitril-su ikili karışımlarında belirlenmiş pK_a değerleri ve çalışılan asetonitril-su ikili karışımlarının makroskopik özellikleri arasındaki ilişkiden yararlanılmıştır. Hesaplama sonucunda, asiklovirin bu çalışmada belirlenen sudaki pK_a değerleri ile literatürdeki değerlerin uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Asiklovir, İyonlaşma ve protonasyon sabiti, pK_a , Herpes Simpleks, UV-Vis Spektrofotometri.

Use of Two Different Approaches to Determine The Ionization and Protonation Constants of Aciclovir by Spectrophotometric Method

Abstract

In this study, the determination of the ionization and protonation constant (pK_a) of aciclovir, a guanine derivative with potent antiviral activity against herpes simplex and varicella zoster viruses, was performed using the UV-Vis spectrophotometric method. In the study, due to the poor water solubility of aciclovir, it was studied in binary acetonitrile-water mixtures at different concentrations. The program STAR and the $\log [A_{HA}-A_i]/(A_i-A_A)$ -pH relationship were used to evaluate the data obtained by the spectrophotometric method for the ionization and protonation constants, and it was found that the pK_a values determined by these calculation methods were very close for different acetonitrile-water concentrations. To determine the pK_a values of the compound in water, the relationship between the pK_a values determined in binary acetonitrile-water mixtures and the macroscopic properties of the binary acetonitrile-water mixtures studied was used. As a result of the calculation, it was found that the pK_a values of acyclovir in water determined in this study are compatible with the values in the literature.

Keywords: Aciclovir, Ionization and protonation constant, pK_a , Herpes Simplex, UV-Vis Spectrophotometry.

¹Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi, Elbistan Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu, Kahramanmaraş, Türkiye, daldal.dogan@gmail.com

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 12.09.2023

Kabul/Accepted: 14.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Asiklovir virüslerde bulunan fakat insanlarda bulunmayan timidin kinaz enzimini seçici olarak inhibe ederek viral replikasyonu durduran bir DNA polimeraz inhibitörüdür (Laurence, 2011; Kayaalp, 2018; Dar, 2019). Asiklovir, DNA sentezinin inhibe eden valasiklovir, valgansiklovir ve gansiklovir gibi diğer antiviral ilaçlar için bir prototiptir ve yapısal olarak asiklik guaninin bir türevidir. Bu ilacın oral biyoyararlanımı oldukça düşüktür ve bu nedenle, asiklovirin oral biyoyararlanımını artırabilmek için alındıktan sonra tamamen asiklovire dönüşen valasiklovir geliştirilmiştir. Bu sayede asiklovirin oral biyoyararlanımı yaklaşık %60'lara kadar geliştirilebilmiştir (Katzung, 2011). Asiklovirin herpes simpleks ve varicella zoster virüslerine karşı güçlü antiviral etki gösterdiği bilinmektedir ve bu ilacın kullanımı ABD Gıda ve İlaç dairesi (FDA) tarafından genital herpes simpleks ve herpes simpleks ensefalit tedavisi için onaylanmıştır (Arnal ve ark., 2008; Alqahtani ve ark., 2022). Ayrıca günümüzde, herpes simpleks ensefalit tedavisi için uygulanan başka bir ilaç bulunmamaktadır (Alqahtani ve ark., 2022).

Tıbbi ve biyolojik öneme sahip guanin türevleri, birçok farmasötik bileşiklerde fonksiyonel grup olarak bulunmaktadır. Bu nedenle, başta antiviral ve anti kanser ilaçları olmak üzere, bu fonksiyonel gruba sahip ilaç ya da aday ilaçların fizikokimyasal, fizyolojik ve farmakokinetik özelliklerinin belirlenmesi önemlidir (Singh ve ark., 2020). Bundan dolayı, bu çalışma antiviral ilaçların prototipi olan asiklovirin önemli fizikokimyasal parametrelerinden biri olan iyonlaşma ve protonasyon sabitlerinin tayinine odaklanmıştır. İyonlaşma ve/veya protonasyon sabiti (pK_a) bileşiklerin istenilen bir pH değeri için iyonlaşma durumunu belirlemede kullanılan bir parametre olduğundan ilaç analizleri için önemi uzun yıllardır bilinmektedir (Avdeef, 2003; Manallack, 2007; Kazakevich ve Lobrutto, 2007). Bir ilacın iyonlaşma bilgisi önemlidir çünkü, kan-beyin bariyeri ve çeşitli biyolojik membranlar gibi fizyolojik sistemlerden ilaçların geçişi ve çözünürlüğü, onların iyonlaşma durumuyla çok yakın ilişkilidir (Avdeef, 2003). Ayrıca bileşiklerin farmakokinetik özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan adsorbsiyon (biyoyararlanım), dağılım, metabolizma, ekskresyon (atılım) ve toksikolojik (ADMET) özellikleri de iyonlaşmayla doğrudan bağlantılıdır (Manallack, 2007).

Bileşiklerin pK_a değerlerinin belirlenmesi için literatürde birçok analitik yöntem mevcut olsa da günümüzde bu yöntemler içerisinde, ilaç endüstrisi tarafından yüksek doğruluk, kesinlik ve tekrarlanabilirlik gibi önemli özelliklerinden dolayı ters faz sıvı kromatografi (RPLC) ve UV-Vis spektrofotometrik yöntemler çoğunlukla tercih edilmektedir (Kazakevich ve Lobrutto, 2007; Reijenga ve ark., 2013; Daldal ve ark., 2014; Daldal ve Demiralay, 2020). Bu tercihli yöntemlerden RPLC metotta, çok polar bileşiklerin tayininde yeterli alıkonma davranışının elde edilememesi, amfoterik bileşiklerin tayininde ise çok düşük ve yüksek pH değerleriyle çalışmak gerektiğinde,

sıvı kromatografik kolonun çalışma pH aralığının yetmemesi gibi zorluklarla karşılaşılabilir. Böyle durumlarda, sıvı kromatografik yöntemle pK_a tayinine en iyi alternatif metot, UV-Vis spektrofotometrik yöntemdir (Albert, 1984). Ayrıca bu yöntem, uygulama kolaylığından dolayı RPLC yöntemle pK_a tayinine ön bilgi sağladığı için de önemlidir (Daldal ve ark., 2014; Daldal ve ark., 2017; Daldal ve Demiralay, 2020). Polar ve/veya amfoterik bileşiklerin pK_a tayinine bu yöntemle alternatif olarak potansiyometrik yöntemler de düşünülebilir ancak, potansiyometrik yöntemlerin pratik olmasına rağmen uygulanmasında gerekli olan aşırı örnek kullanımı, bu yöntemin kullanılabilirliğini önemli ölçüde sınırlamaktadır (Kazakevich ve Lobrutto, 2007). UV-Vis spektrofotometrik yöntemle pK_a tayini, spektrofotometrik titrasyon ile gerçekleştirilir ve farklı pH değerlerinde farklı ışık absorpsiyonuna sahip bileşiklerin moleküler ve iyonik formları arasındaki oranının doğrudan tayin edilmesi temeline dayanır (Albert, 1984).

Herhangi bir analitik yöntemle bileşiklerin pK_a değerlerinin tayini için ilk olarak bileşiğin uygun bir çözücüde çözülmüş olması gereklidir. Bilindiği gibi, birçok araştırmacı tarafından ilk tercih edilen çözücü sudur. Ancak, bileşiğin sudaki çözünürlüğünün yetersiz olduğu durumlarda, bu tayinleri gerçekleştirmek oldukça zorlaşmaktadır. Böyle durumlarda sudaki çözünürlüğü yetersiz bileşiklerin pK_a tayinlerini su-organik çözücülerde ($^s pK_a$) gerçekleştirmek iyi bir alternatiftir (Narasimhan ve Barhate, 2011; Canbay ve ark., 2011; Sanli ve ark., 2011). Ayrıca, bileşiklerin su ortamındaki pK_a değerlerinin ($^w pK_a$) tayini için bileşiklerin $^s pK_a$ değerleriyle su-organik çözücü karışımlarının mol kesri (X), dielektrik sabiti (ϵ) gibi makroskopik sabitlerle doğrusal ilişkisini temel alan birçok ekstrapolasyon yöntemi literatürde sunulmuştur (Yasuda, 1959; Shedlovsky, 1962; Takács-Novák ve Box, 1997; Avdeef, 2003; Daldal ve Demiralay, 2020). Aday ilaç ya da ilaç bileşikleri canlı vücudunda su ortamıyla etkileşim halinde olduğundan dolayı, onların su ortamındaki iyonlaşma/protonasyon sabiti değerlerinin belirlenmesi, ilaç araştırma ve geliştirme basamaklarında kaçınılmaz bir gerekliliktir (Kazakevich ve Lobrutto, 2007).

Virüslerin koronavirus örneğinde olduğu gibi sahip oldukları potansiyel riskler göz önüne alındığında, antiviral ilaçlar üzerine gerçekleştirilen tüm çalışmalar önemlidir. Ancak, asiklovir için literatürde sunulan klinik çalışmalar haricinde, literatürde bulunan çalışmaların çoğunluğu bu ilacın sıvı kromatografik yöntemler kullanılarak ilaç formülasyonunda veya biyolojik sıvılarda tayiniyle alakalıdır (Sayed ve ark., 2018; Malik ve ark., 2019; Mulabagal ve ark., 2019; Urinovska ve ark., 2021; Alqahtani ve ark., 2022). Gerçekleştirilen bu çalışmaların çoğunda, bileşiğin sudaki çözünürlüğünün zayıflığı ve de polar özellikte oluşunun olumsuz etkileri açıkça görülmektedir. Şöyle ki, bu çalışmaların çoğunluğunda bileşiğin çözünürlüğünü sağlamak için yüksek organik çözücü derişimlerde çalışılmıştır. Ayrıca, çalışmalarda bileşiğin polar özelliğinden dolayı da yeterli alıkonma değerleri elde edilemediğinden (alıkonma faktörü (k) ≥ 1) asiklovir pikinin çözücü pikinden ayrılması tam sağlanamamıştır. Asiklovirin fizikokimyasal ve farmakokinetik özellikleriyle ilgili çalışma ise

literatürde yetersizdir. Asiklovirin iyonlaşma ve protonasyon sabitlerinin tayiniyle alakalı literatürde sadece bir çalışma vardır (Soleimani ve ark., 2016). Bu çalışmada, asiklovirin pK_a değerleri tayini spektrofotometrik titrasyon yöntemiyle, bileşiğin çözünürlük sorunundan dolayı bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, bileşiğin farklı iyonik şiddet ve sıcaklık değerlerinin Termodinamik pK_a değerlerine etkisi incelenmiştir.

Literatürdeki asiklovirin pK_a değerleri için veri eksikliğini gidermek amacıyla gerçekleştirilen bu mevcut çalışmada, suda çözünürlüğü yetersiz olan asiklovirin iyonlaşma ve protonasyon sabiti tayini asetonitril-su ikili karışımlarında UV-Vis spektrofotometrik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışma, asetonitril-su ikili karışımlarında bileşiğin $^s pK_a$ değerleri üzerine etkisini belirten ilk çalışma; elde edilen veriler ise ilk verilerdir. Bu çalışmada UV-Vis spektrofotometrik yöntemle elde edilen veriler iki farklı hesaplama yöntemi kullanılarak değerlendirilmiş ve hesaplanan $^s pK_a$ değerleri birbiriyle kıyaslanabilmiştir. Sonrasında, asiklovirin asetonitril-su ortamları için belirlenen $^s pK_a$ değerleri kullanılarak çeşitli ekstrapolasyon yöntemleriyle asiklovirin $^w pK_a$ değerleri hesaplanmış ve literatür değerleriyle kıyaslanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada kullanılan 59277-89-3 CAS numarasına sahip sudaki çözünürlüğü zayıf bir bileşik olan asiklovir, Sigma- Aldrich (St. Louis, USA)'den tedarik edilmiştir. Çalışmada titrisol olarak kullanılan potasyum hidroksit (KOH), iyonik şiddet ayarlamada kullanılan potasyum klorür (KCl), elektrot kalibrasyonunda primer standart madde olarak kullanılan potasyum hidrojen fitalat (KHP) ve organik çözücü olarak kullanılan asetonitril (ACN) (HPLC grade) Merck (Darmstadt, Germany)'den tedarik edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan her kimyasal, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

2.2. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada spektrofotometrik titrasyon ölçümleri için asiklovirin absorbans değerlerinin ölçümleri Perkin-Elmer LAMBDA 25 spektrofotometresi ile (Waltham, MA, USA) ölçülmüştür. Titrasyonlar 70 mL kapasiteye sahip çift cidarlı hücrede ve sabit $25 \pm 0,1$ °C'de sirkülasyonlu su banyosunda (HETO CBN 8-30 ve HETO HMT 200 sıcaklık kontrol ünitesi) gerçekleştirilmiştir.

Spektrofotometrik titrasyonlarda çalışılan ACN-su ikili karışımları için Mettler Toledo pH/iyon metre ve Mettler Toledo InLab 413 Ag/AgCl kombine cam elektrot kullanılmıştır (Switzerland). ACN-su ortamları için elektrot kalibrasyonunda primer standart madde olarak KHP seçilmiştir (0,05 mol.kg⁻¹). Çalışmada kullanılan tüm çözeltilerde kullanılan saf su Direct-Q®3 UV su saflaştırma cihazından elde edilmiştir. (Millipore, Bedford, MA, USA).

2.3. Metot

Asiklovirin iyonlaşma ve protonasyon sabiti tayini %40, %45 ve %50 (h/h) asetonitril içeren ACN-su ikili karışımlarında spektrofotometrik titrasyon ile gerçekleştirilmiştir. Titrasyonlar, sıcaklığı 25 °C'de sabitlenmiş çift cidarlı hücrede ve sabit 0,1 mol.L⁻¹ KCl çözeltisi (iyonik şiddet ayarlayıcı) içeren su-asetonitril ikili karışımlarında gerçekleştirilmiştir. Her titrasyon için sabit 1x10⁻⁵ mol.L⁻¹ asiklovir çözeltisi titrasyon hücresine eklenmiş ve 1 mol.L⁻¹ HCl çözeltisi ile pH 1'e kadar protonlanmıştır. Titrasyon hücresindeki çözelti, ölçülebilir bir değişim elde edilinceye kadar (yaklaşık 0,2 pH birimi) ayarlı titrant çözeltisi KOH ile titre edilmiştir. Bu titrasyonlar ile mV değerlerinden pH değerlerine geçebilmek için E° standart potansiyeli belirlenmiştir. Bu amaçla kuvvetli asitlere özgü Gran fonksiyonu kullanılmıştır. Her titrant ilavesinden sonra elektrotun dengeye gelmesi için bir süre beklenmiş ve sonrasında 1,0-11,6 pH aralığında alınan çözelti örneklerinin 190-400 nm aralığında UV-Vis spektrum taraması tek tek alınarak kaydedilmiştir.

Elde edilen spektrofotometrik veriler, iki farklı hesaplama yöntemiyle değerlendirilmiştir. Bu hesaplama yöntemlerinden ilki, STAR programıdır. Bu program bileşiğin iyonlaşma/protonasyon sabitini hesaplayabilmek için çoklu dalga boyunda elde edilen spektrofotometrik verilerden yararlanır. Bir doğrusal olmayan regresyon programı olan bu program, deneysel olarak elde edilen absorbans değerleriyle teorik olarak hesaplanan absorbans değerleri arasındaki farkı minimum yapana kadar Gauss-Newton algoritmasını kullanarak bileşiğin iyonlaşma/protonasyon sabitini hesaplamaktadır (Beltrán ve ark., 1993) (Denklem (1)).

$$U = \sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_w} (A_{i,j,den} - A_{i,j,hes})^2 \quad (1)$$

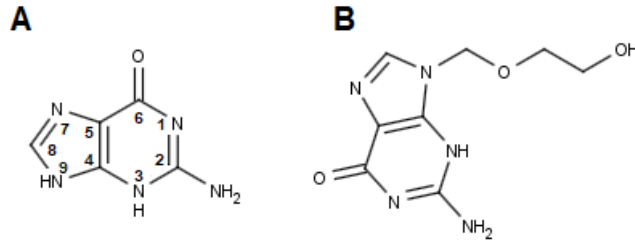
Burada n_s ve n_w sırasıyla spektrum ve dalga boyunun sayısını, $A_{i,j,den}$ ve $A_{i,j,hes}$, spektrum i 'deki j dalga boyu için deneysel ve hesaplanan absorbans değerlerini gösterir. Hesaplanan absorbans değerleri üç basamakla elde edilir: Program önce tahmin edilen iyonlaşma/protonasyon sabiti ve deneysel şartlara göre her bir spektrum için kütle denkliklerini çözer. Sonra çoklu lineer regresyon prosedürü, her bir bilinmeyen türün molar absorbansını tayin eder ve son olarak da absorbans

değerleri, tahmin edilen türlerin derişimi ve ilgili olan molar absorpsanslardan tekrar hesaplanır (Beltrán ve ark., 1993)

Çalışmada kullanılan bir diğer yöntem, $\log [A_{HA-A_i}]/(A_i-A_A)$ -pH yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda bileşiğin maksimum absorpsans gösterdiği dalga boyunda $\log [A_{HA-A_i}]/(A_i-A_A)$ 'ın pH ile gösterdiği doğrusal ilişkidir. Bu doğrusal ilişkidir elde edilen eşitliğin kesim noktasının eğim noktasına oranlanmasıyla bileşiğin pK_a değeri belirlenir. Bu ilişkide A_{HA} bileşiğin moleküler formunun absorpsans değerini, A_i bileşiğin iyonik formunun absorpsans değerini, A_A ise çalışılan pH değerinde bileşiğin absorpsans değerini ifade etmektedir (Salgado ve Vargas-Hernández, 2014). Bu çalışmada, asiklovirin spektral verilerinden 250 nm'de maksimum absorpsans gösterdiği belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Guanin (2-amino-1H-purin-6(9H)-one) DNA ve RNA nükleik asitlerinde bulunan bir moleküldür ve yapısal olarak iki halkaya sahip pürin sınıfı azotlu bir bazdır. Guaninin yapısındaki pürin halka yapısı, beşgen imidazol halkasının altıgen piridin halkasına bağlanmasıyla oluşur. Guanin halkasından türetilen asiklovir, kimyasal yapısındaki asidik ve bazik fonksiyonel gruplardan dolayı amfoterik özellik göstermektedir (Şekil 1).



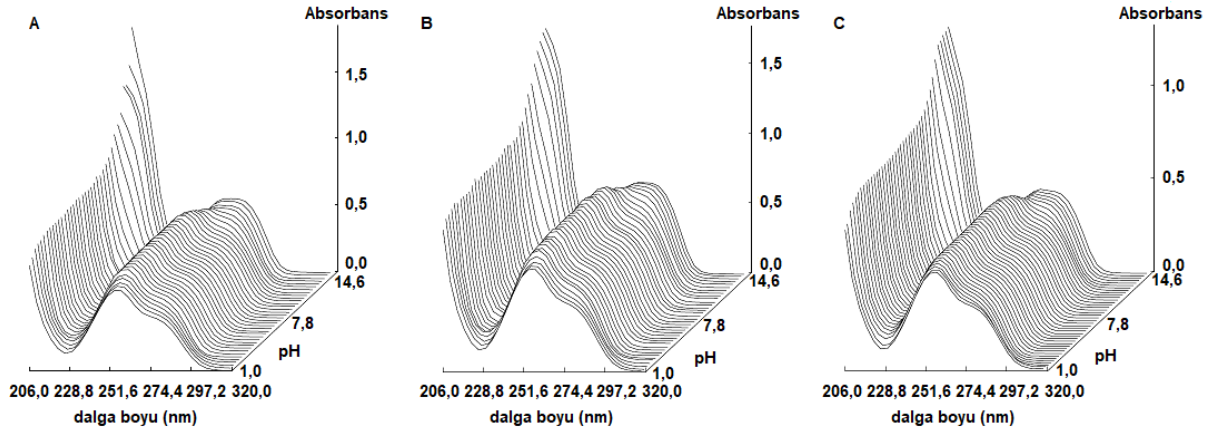
Şekil 1. Bileşiklerin kimyasal yapısı: A) guanin, B) asiklovir.

Asiklovir polar bir bileşik olmasına rağmen (logP: -1,57), farklı farmakopelerde suda çözünürlüğü zayıf olarak belirtilmektedir (Arnal ve ark., 2008; Alqahtani ve ark., 2022). Asiklovir, genellikle yapısında yaklaşık %5 su olan hidrate formunda bulunmaktadır. Ancak çözünürlük çalışmalarında, asiklovir genellikle 150 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda kurutulmuş susuz formunda kullanılır. Asiklovirin bu iki formunun çözünürlüğünde çok bir fark olmamasına rağmen susuz formunun çözünürlüğü daha zayıftır (Arnal ve ark., 2008).

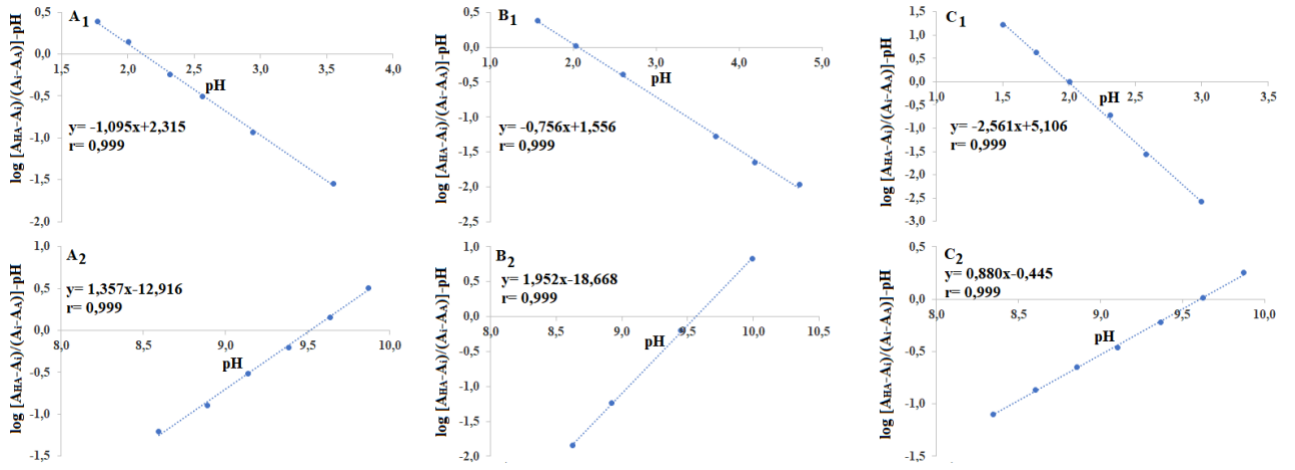
Asiklovirin suda çözünürlüğünün zayıf olmasından dolayı su-organik çözücü karışımlarında çalışılması gereklidir. Sıvı kromatografik yöntemde, asiklovirin çözünmesi için kullanılan yüksek hacimde (% , h/h) organik çözücü ve de bileşiğin polar özellikte olması, onun iyonlaşma ve

protonasyon sabiti tayini için bileşiğin iyonlaşmasından kaynaklanan gerekli sıvı kromatografik davranışın elde edilememesine sebep olmaktadır. Ayrıca, bileşiğin amfoterik özellikte olmasından dolayı da pK_a tayinlerinde sıvı kromatografik kolonlarının birçoğunun çalışma sınırlarının üzerindeki pH'larda çalışmak gereklidir. Böyle durumlarda sıvı kromatografik yöntemlere alternatif olarak kullanılabilen en iyi yöntem, UV-Vis spektrofotometrik yöntemlerdir (Albert, 1984; Daldal ve ark., 2017; Daldal ve ark., 2014; Daldal ve Demiralay, 2020). Bundan dolayı bu çalışmada, asiklovirin iyonlaşma ve protonasyon sabiti tayininde UV-Vis spektrofotometrik yöntem tercih edilmiştir.

Asiklovirin UV-Vis spektrofotometrik olarak pK_a tayininde %40, %45 ve %50 (h/h) asetonitril içeren ACN-su ikili karışımlarında çalışılmıştır. Asiklovir pH 1,0-11,6 aralığında spektrofotometrik olarak titre edilmiş ve her 0,2 pH biriminde bir ölçüm alınarak yaklaşık 50 spektrum taraması yapılmıştır. Elde edilen veriler her pH değeri için 199-400 nm aralığında ve 4 nm hassasiyetle kaydedilmiştir. Spektrofotometrik verilerin değerlendirilmesinde STAR programı ve $\log [A_{HA}-A_i]/(A_i-A_A)$ -pH ilişkisi kullanılmıştır. Bu sayede elde edilen verilerden hesaplanan s_pK_a değerleri kıyaslanabilmiştir. STAR programıyla çalışılan ACN-su ikili karışımında elde edilen spektral davranış Şekil 2'de verilmiştir. Ayrıca asiklovirin maksimum absorbans gösterdiği 250 nm'deki $\log [A_{HA}-A_i]/(A_i-A_A)$ -pH ilişkisinden elde edilen doğrusal grafikler eşitlikleriyle birlikte Şekil 3'de verilmiştir. Bu yöntemler kullanılarak hesaplanan asiklovirin s_pK_a değerleri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 2. Asiklovirin spektral grafikleri: A) %40 ACN-su (h/h), B) %45 ACN-su (h/h), C) %50 ACN-su (h/h)



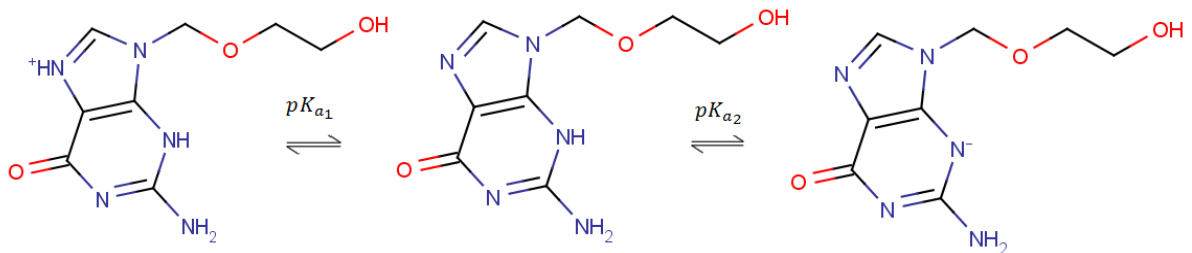
Şekil 3. $\log [(A_{HA}-A_i)/(A_i-A_A)]-pH$ ilişkisinden elde edilen doğrusal grafikler: A) %40 ACN-su (h/h), B) %45 ACN-su (h/h), C) %50 ACN-su (h/h); 1) $s_pK_{a_1}$, 2) $s_pK_{a_2}$

Tablo 1. Asiklovirin çalışılan ACN-su ikili karışımlarında hesaplanan $s_pK_{a_1}$ ve $s_pK_{a_2}$ değerleri.

PARAMETRE	STAR			$\log [(A_{HA}-A_i)/(A_i-A_A)]-pH$		
	%40 ACN (h/h)	%45 ACN (h/h)	%50 ACN (h/h)	%40 ACN (h/h)	%45 ACN (h/h)	%50 ACN (h/h)
$s_pK_{a_1}$	2,115	2,059	1,997	2,114	2,059	1,994
$s_pK_{a_2}$	9,519	9,562	9,605	9,517	9,562	9,602

Tablo 1'deki veriler incelendiğinde ACN-su ikili karışımlarındaki ACN hacimce yüzdesinin (% , h/h) değişmesiyle asiklovirin her iki yöntemle de hesaplanan s_pK_a değerlerinde çok az bir kayma olduğu görülmektedir. Bu durum, yapısında guanin halkası bulunduran bileşiklerden beklenen bir durumdur (Jang ve ark., 2003; Gonzáles-Olvera ve ark., 2015; Daldal ve Demiralay, 2020) ve ACN-su ortamlarındaki ACN'nin hacimce yüzdesinin değişimiyle asiklovirin hidro-organik çözücüdeki solvasyonunun değişmesinden kaynaklanmaktadır (Kazakevich ve Lobrutto, 2009). Ayrıca, her iki yöntemle hesaplanan s_pK_a değerleri arasındaki uyum dikkat çekicidir.

Tablo 1'de verilen $s_pK_{a_1}$ değeri asiklovirin guanin halkasında 7 konumunda bulunan azotun protonasyonundan, $s_pK_{a_2}$ değeri ise asiklovirin guanin halkasında 3 konumunda bulunan azotun iyonlaşmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 1). Bu durum asiklovirin iyonlaşma dengesinde açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4).



Şekil 4. Asiklovirin iyonlaşma davranışı.

Bu çalışmada, asiklovirin sudaki çözünürlüğünün yetersiz olmasından dolayı bileşiğin ${}^w pK_a$ değerlerinin belirlenmesi için mol kesri (X_{ACN})- ${}^s pK_a$ ve Yasuda-Shedlovsky yaklaşımlarından yararlanılmıştır (Yasuda, 1959; Shedlovsky, 1962; Takács-Novák ve Box, 1997; Avdeef, 2003; Daldal ve Demiralay, 2020). Bu yöntemlerin uygulanabilmesi için en az üç en fazla altı farklı organik çözücü-su ortamlarında belirlenmiş ${}^s pK_a$ değerlerine ihtiyaç duyulur (Herrero-Martínez ve ark., 2008; Daldal ve ark., 2017).

X_{ACN} - ${}^s pK_a$ yönteminde, çalışılan su-organik çözücü karışımlarındaki asetonitrilin mol kesri değerleri (X_{ACN}) ile bu ortamlarda elde edilen ${}^s pK_a$ değerleri arasındaki doğrusal ilişkiden yararlanılır (Takács-Novák ve Box, 1997; Daldal ve ark., 2014; Daldal ve ark., 2017; Daldal ve Demiralay, 2020). Bu doğrusal ilişkiden elde edilen eşitliğin kesim noktası, bileşiğin ${}^w pK_a$ değerini vermektedir. Asiklovirin her iki ${}^s pK_a$ tayin yönteminden elde edilen veriler kullanılarak belirlenen eşitlikler standart sapma değerleriyle birlikte Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Asiklovirin X_{ACN} - ${}^s pK_a$ ilişkisinden elde edilen eşitlikler

Yöntem	${}^w pK_a$	Eşitlik	r
STAR	${}^w pK_{a_1}$	${}^s pK_{a_1} = -1,957(0,024)X + 2,460(0,005)$	0,999
	${}^w pK_{a_2}$	${}^s pK_{a_2} = 1,439(0,035)X + 9,266(0,007)$	0,999
$\log [A_{HA}-A_i]/(A_i-A_A)$ -pH	${}^w pK_{a_1}$	${}^s pK_{a_1} = -2,004(0,048)X + 2,468(0,010)$	0,999
	${}^w pK_{a_2}$	${}^s pK_{a_2} = 1,412(0,062)X + 9,270(0,013)$	0,999

Tablo 2’de görülen pozitif eğim X_{ACN} değeri arttıkça asiklovirin ${}^s pK_a$ değerinin arttığını, negatif eğim ise X_{ACN} değeri arttıkça asiklovirin ${}^s pK_a$ değerinin azaldığını ifade etmektedir.

Asiklovirin ${}^w pK_a$ değerlerinin hesaplanmasında kullanılan bir diğer yöntem olan Yasuda-Shedlovsky yaklaşımında, çalışılan ACN-su ikili karışımlarının dielektrik sabitlerinin tersi ($1/\epsilon$), çalışılan ACN-su ikili karışımlarında elde edilen bileşiğin ${}^s pK_a$ değeri ve suyun molar konsantrasyonunun logaritması (${}^s pK_a + \log [H_2O]$)’sıyla ilişkilendirilir. Bu yaklaşımda ${}^s pK_a + \log [H_2O]$ değerleri $1/\epsilon$ değerlerine karşı grafiğe geçirildiğinde, doğrusal bir ilişki elde edilir ve bu eşitlikte ilgili yere saf suyun molar konsantrasyonunun logaritmasının ilave edilmesiyle, bileşiğin ${}^w pK_a$ değeri hesaplanır (Denklem (2)) (Yasuda, 1959; Shedlovsky, 1962). Asiklovir için Yasuda-Shedlovsky yaklaşımından elde edilen eşitlikler Tablo 3’de verilmiştir.

$$pK_a + \log[H_2O] = a\epsilon^{-1} + b \quad (2)$$

Tablo 3. Asiklovir için Yasuda-Shedlovsky yaklaşımına göre elde edilen eşitlikler

Yöntem	ACN (h/h)	ε	${}^w pK_a$	${}^s pK_a + \log[H_2O] = a_e \varepsilon^{-1} + b_e$		r	N
				a (eğim)	b (kesim)		
STAR	40	62,331	${}^w pK_{a_1}$	-99,691	5,441	0,999	3
	45	60,109	${}^w pK_{a_1}$				
	50	57,914	${}^w pK_{a_2}$	66,871	10,173	0,999	
log $[A_{HA}-A_i]/(A_i-A_A)$ - pH	40	62,331	${}^w pK_{a_1}$	-102,0	5,479	0,999	3
	45	60,109	${}^w pK_{a_1}$				
	50	57,914	${}^w pK_{a_2}$	65,540	10,194	0,999	

STAR programı ve log $[A_{HA}-A_i]/(A_i-A_A)$ -pH ilişkisi ile hesaplanan ${}^s pK_a$ değerleri kullanılarak X_{ACN} - ${}^s pK_a$ ve Yasuda-Shedlovsky yaklaşımlarıyla hesaplanan ${}^w pK_a$ değerleri Tablo 4’de literatür değerleriyle birlikte verilmiştir. Buna göre, Tablo 4’deki veriler incelendiğinde, her iki yöntem için her iki yaklaşımdan hesaplanan sonuçların hem birbiriyle hem de literatür değerleriyle uyumu görülmektedir.

Tablo 4. Asiklovirin X_{ACN} - ${}^s pK_a$ ve Yasuda-Shedlovsky yaklaşımlarıyla hesaplanan ${}^w pK_a$ değerleri

Yöntem	${}^w pK_a$	X_{ACN} - ${}^s pK_a$	Yasuda-Shedlovsky	Literatür
STAR	${}^w pK_{a_1}$	2,460	2,424	
	${}^w pK_{a_2}$	9,266	9,283	2,27*
log $[A_{HA}-A_i]/(A_i-A_A)$ - pH	${}^w pK_{a_1}$	2,468	2,432	9,27*
	${}^w pK_{a_2}$	9,270	9,287	

*(Soleimani ve ark., 2016)

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada Herpes simpeks ve varicella zoster virüslerine karşı güçlü antiviral etki gösteren asiklovirin iyonlaşma ve protonasyon sabiti tayini, UV-Vis spektrofotometrik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometrik yöntemde elde edilen verilerin ${}^s pK_a$ tayini için değerlendirilmesinde iki farklı yöntem kullanılmış böylece, hesaplanan ${}^s pK_a$ değerlerinin tutarlılığı değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, çalışılan ACN-su ikili karışımları için hesaplanan ${}^s pK_a$ değerlerinin birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir. Bu durum ${}^s pK_a$ değerlerinin güvenilirliğini kanıtlamaktadır. Ayrıca, bu çalışmada belirlenen ${}^s pK_a$ değerleri asiklovirin organik çözücü-su ortamları için elde edilen literatürdeki ilk verilerdir. Çalışmada asiklovirin yetersiz çözünürlüğünden dolayı ACN-su ikili karışımlarında belirlenen ${}^s pK_a$ değerleri kullanarak Yasuda-Shedlovsky ve X_{ACN} - ${}^s pK_a$ yaklaşımlarıyla, bileşiğin ${}^w pK_a$ değerleri belirlenmiştir. Her iki yöntemden hesaplanan ${}^w pK_a$ değerlerinin birbiriyle ve literatürdeki değerlerle uyumu dikkat çekicidir. Bu çalışmadan elde edilen veriler, virüslerin sahip olduğu potansiyel riskler göz önüne

alındığında literatürdeki veri eksikliğini gidermek adına, hem ters faz sıvı kromatografik analitik prosedürlerin optimizasyonu çalışmaları için hem de var olan bileşiğin geliştirilmesi veya yeni bileşiklerin sentezlenmesi için gerekli çözünürlük, absorpsiyon, dağılım, metabolizma ve atılım gibi fizikokimyasal davranışlar hakkında çalışmacılara önemli bilgiler sağlayacaktır.

Teşekkür

Yazar, bu çalışmada kullanılan STAR programının tedarigi için Barselona Üniversitesinden Dr. Jose L. Beltrán'a teşekkür eder.

Yazarların Katkısı

Çalışmaya başka bir yazarın katkısı bulunmamaktadır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

Kaynaklar

- Albert, A., and Serjeant, E. P. (1984). *The determination of ionization constants a laboratory manual* (1st ed.). USA: Chapman and Hall.
- Alqahtani, S. M., Altharawi, A., Altamimi, M. A., Alossaimi, M. A., Mahdi, W. A., Ramzan, M., and Hussain, A. (2022). Method development, stability, and pharmacokinetic studies of acyclovir-loaded topical formulation in spiked rat plasma. *Processes*, 10(10), 1-17.
- Arnal, J., Gonzalez-Alvarez, I., Bermejo, M., Amidon, G. L., Junginger, H. E., Kopp, S., Midha, K. K., Shah, V. P., Stavchansky, S., Dressman, J. B., and Barends, D.M. (2008). Biowaiver monographs for immediate release solid oral dosage forms: Aciclovir. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97(12), 5061-5072.
- Avdeef, A. (2003). *Absorption and drug development solubility, permeability, and charge state* (1st ed.). Canada: John Wiley & Sons Inc.

- Beltrán, J. L., Codony, R., and Prat, M. D. (1993). Evaluation of stability constants from multiwavelength absorbance data: program STAR. *Analytica Chimica Acta*, 276, 441–454.
- Canbay, H. S., Demiralay, E. C., Alsancak, G., and Ozkan, S. A. (2011). Chromatographic determination of pKa values of some water-insoluble arylpropionic acids and arylacetic acids in acetonitrile + water media. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 2071-2076.
- Daldal, Y. D., and Demiralay, E. Ç. (2020). Chromatographic and UV–visible spectrophotometric pKa determination of some purine antimetabolites. *Journal of Molecular Liquids*, 317, 1-8.
- Daldal, Y. D., Çakır, C., Yılmaz, H., Demiralay, E. Ç. Özkan, S. A., and Alsancak G. (2014). Liquid chromatographic, spectrophotometric and potentiometric pka determination of ranitidine and famotidine. *Current Drug Therapy*, 9, 277-284 .
- Daldal, Y. D., Demiralay, E. Ç., and Alsancak, G. (2017). Determination of spectrophotometric protonation constant of cholinesterase inhibitors. *International Journal of Chemistry and Technology*, 1, 7-13.
- Dar, B. P. W., Öksüz, Z., ve Algül, Ö. (2019). Antiviral ilaçlardaki gelişmeler ve değerlendirilmesi. *Lokman Hekim Dergisi*, 9(2),160-170.
- González-Olvera, J. C., Martínez-Reyes, J., González-Jasso, E., and Pless, R. C. (2015). Determination of pKa values for deprotonable nucleobases in short model oligonucleotides. *Biophysical Chemistry*, 206, 58-65.
- Herrero-Martínez, J., Repollés, C., Bosch, E., Rosés, M., and Ràfols, C. (2008). Potentiometric determination of aqueous dissociation constants of flavonols sparingly soluble in water. *Talanta*, 74, 1008–1013.
- Jang, Y. H., Goddard, W. A., Noyes, K. T., Sowers, L. C., Hwang, S., and Chung, D. S. (2003). pKa values of guanine in water: density functional theory calculations combined with poisson–boltzmann continuum–solvation model, *Journal of Physical Chemistry B*, 107(1), 344–357.
- Katzung, B. G. (2011). *Basic & clinical pharmacology* (12th ed.). San Francisco: The McGraw-Hill Companies.
- Kayaalp, O. (2000). *Rasyonel tedavi yönünden tıbbi farmakoloji* (9th ed.). Ankara: Hacettepe-Taş Kitapçılık Ltd. Şti.
- Kazakevich, Y., and Lobrutto, R. (2007). *HPLC for pharmaceutical scientists* (1st ed.). New Jersey: John Wiley & Sons.
- Laurence, L. B. (2011). *Goodman & Gilman's the pharmacological basis of therapeutics* (12th ed.). New York: McGraw Companies.
- Malik N. S., Ahmad, M., Minhas, M. U., and Khalid, Q. (2019). Determination of acyclovir in rabbit plasma by high performance liquid chromatographic (HPLC) technique. *Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research*, 76(3), 421-429.
- Manallack, D. T. (2007). The pKa distribution of drugs: application to drug discovery. *Perspectives in Medicinal Chemistry*, 1, 25–38.
- Mulabagal, V., Annaji, M., Kurapati, S., Dash, R. P., Srinivas, N. R., Tiwari, A. K., and Babu, R. J. (2020). Stability-indicating HPLC method for acyclovir and lidocaine in topical formulations. *Biomedical Chromatography*, 34(e4751), 1-9.
- Narasimham, L., and Dnyandeo Barhate, V. (2011). Physico-chemical characterization of some beta blockers and anti-diabetic drugs - potentiometric and spectrophotometric pKa determination in different co-solvents. *European Journal of Chemistry*, 2(1), 36-46.
- Reijenga, J., van Hoof, A., van Loon, A., and Teunissen, B. (2013). Development of methods for the determination of pKa Values. *Analytical Chemistry Insights*, 8, 53–71.
- Salgado, L. E., and Vargas-Hernández, V. C. (2014). Spectrophotometric determination of the pKa, isosbestic point and equation of absorbance vs. pH for a universal pH indicator. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5, 1290-1301.
- Sanli, N., Sanli, S., Sizir, U., Gümüştas, M., and Özkan, S. A. (2011). Determination of pK(a) values of cefdinir and cefixime by lc and spectrophotometric methods and their analysis in pharmaceutical dosage forms. *Chromatographia*, 73(11-12), 1171-1176.
- Sayed, R., El-Masry, M., Hassan, W., El-Mammlı, M., Shalaby, A., and Aboul-Enein, H. Y. (2018). Validated HPLC Method for the simultaneous determination of acyclovir and co-administered vitamin B3 and gabapentin in spiked human plasma. *Separation Science Plus*, 1, 475–482.
- Shedlovsky, T. (1962). *The behavior of carboxylic acids in mixed solvents* (1st ed.). London: Pergamon Press.
- Singh, P., Gupta, E., Mishra, N., and Mishra, P. (2020). *Phytochemicals as lead compounds for new drug discovery* (1st ed.). USA: Elsevier.
- Soleimani, F., Karimi, R., and Gharib, F. (2016). Thermodynamic studies on protonation constant of acyclovir at different ionic strengths. *Journal of Solution Chemistry*, 45, 920–931.

- Takács-Novák, K., Box, K. S., and Avdeef, A. (1997). Potentiometric pKa determination of water-insoluble compounds. Validation study in methanol/water mixtures. *International Journal of Pharmaceutics*, 151, 235-248.
- Urinovska, R., Kacirova, I., and Sagan, J. (2021). Determination of acyclovir and its metabolite 9-carboxymethoxymethylguanide in human serum by ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, 44, 3080–3088.
- Yasuda, M. (1959). Dissociation constants of some carboxylic acids in mixed aqueous solvents. *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 32(5), 429-432.

Makine Öğrenme Yöntemleri ile EEG Sinyallerinden Alzheimer Hastalığı Tanısı

Yeliz ŞENKAYA^{1*}, Çetin KURNAZ²

Öz

Alzheimer bilişsel ve nörolojik işlevlerin ilerleyici kaybı olan, insan yaşamını olumsuz yönde etkileyen, geri dönüşümü mümkün olmayan bir tür nörodejeneratif hastalıktır. Hastalığın tedavisi mümkün olmadığından, erken tanı ile ilerleyişi yavaşlatmak büyük önem taşımaktadır. Tanı aşamasının uzun sürmesi tedavinin gecikmesine ve bilişsel, nörolojik kayıpların artmasına sebep olmaktadır. Bu çalışmanın amacı, kayıpların en aza indirgenmesi için Elektroensefalogram (EEG) sinyallerinden Alzheimer hastalığının (AH) tanısını makine öğrenme yöntemleri ile gerçekleştirmektir. Yapılan çalışmada AH'lı 24 kişi ve sağlıklı 24 kişinin EEG sinyalleri %50 örtüşme ile 4 saniyelik epoklara ayrılmıştır. Sinyallerin Bağımsız Bileşen Analizi (ICA) değerleri hesaplanmış ve EEG kanallarından ICA değerlerine göre otomatik gürültü temizleme işlemi yapılmıştır. Her bir sinyalin zaman alanından spektral alana geçişi Welch metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1-30 Hz aralığında Welch Spektral analizi ile Güç Spektral Yoğunluğu (PSD) elde edilen sinyallerden 20 adet istatistiksel ve spektral özellik çıkarımı yapılmış ve öznelik vektörü oluşturulmuştur. Spearman korelasyon katsayısı ile her özelliğin etiket ile korelasyon ilişkisine bakılmış ve eşik değerine göre 9 özellik seçimi yapılarak yeni öznelik vektörü oluşturulmuştur. Elde edilen öznelik vektörlerinin %70'i eğitim, %30'u test olarak ayrılmıştır. Makine öğrenme (ML) yöntemlerinden Destek Vektör Makineleri (SVM) ve k-En Yakın Komşu (kNN) yöntemleri 10 kat çapraz doğrulama ile eğitim ve test işlemleri Temel Bileşen Analizi (PCA) uygulanmadan ve uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Çıkan sonuçlar doğruluk, duyarlılık, özgüllük, hassasiyet ve F-Skor değerlerine göre karşılaştırılmıştır. AH tanısında en iyi doğruluk oranı 20 özellikten oluşan öznelik vektörüne PCA uygulanmasıyla %96.59 SVM ile elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: EEG, Alzheimer Hastalığı, Makine Öğrenimi, SVM, kNN.

Diagnosis of Alzheimer's Disease from EEG Signals with Machine Learning Methods

Abstract

Alzheimer's is an irreversible neurodegenerative disease with progressive loss of cognitive and neurological functions that negatively affects human life. Since the disease is incurable, early diagnosis and slowing down the progression is of great importance. Prolonged diagnosis leads to delayed treatment and increased cognitive and neurological deficits. The aim of this study is to diagnose Alzheimer's disease (AD) from Electroencephalogram (EEG) signals using machine learning methods to minimize these losses. In this study, EEG signals of 24 people with AD and 24 healthy people were divided into 4-second epochs with 50% overlap. Independent Component Analysis (ICA) values of the signals were calculated and automatic noise removal was performed from the EEG channels according to the ICA values. The transition of each signal from the time domain to the spectral domain was performed using the Welch method. In the range of 1-30 Hz, 20 statistical and spectral features were extracted from the signals whose Power Spectral Density (PSD) was obtained by Welch Spectral analysis and a feature vector was created. Spearman correlation coefficient was used to correlate each feature with the label and 9 features were selected according to the threshold value and a new feature vector was created. Of the feature vectors obtained, 70% of the feature vectors were allocated as training and 30% as test. Machine learning (ML) methods Support Vector Machines (SVM) and k-Nearest Neighbor (kNN) methods were trained and tested with 10-fold cross validation without and with Principal Component Analysis (PCA). The results were compared according to accuracy, sensitivity, specificity, precision and F-Score values. The best accuracy rate for AD diagnosis was 96.59% with SVM by applying PCA to a feature vector consisting of 20 features.

Keywords: EEG, Alzheimer's Disease, Machine Learning, SVM, kNN

¹Ordu Üniversitesi, Bilgisayar Kullanımı Bölümü / Akkuş Meslek Yüksekokulu, Ordu, Türkiye, yelizsenkaya@odu.edu.tr

²Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği / Mühendislik Fakültesi, Samsun, Türkiye, ckurnaz@omu.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 12.09.2023

Kabul/Accepted: 25.12.2023

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Sağlık alanında gelişen teknoloji ve yöntemler ile insan yaşam süresi uzamakta ve dünya yaşlı nüfusu artış göstermektedir. Bu durum beraberinde çoğunlukla yaşlılık sürecinde ortaya çıkan bunamanın artmasına sebep olmaktadır. Türk Dil Kurumu (2023) “bunama” ‘yı “yaşlanma veya bazı sinir hastalıklarına bağlı olarak başta bellekte olmak üzere zihinsel işlevlerde bozulma” şeklinde tanımlarken, tıp literatüründeki karşılığı ise “demans” ‘tır. 2018 yılında yayınlanan “Dünya Alzheimer Raporu” ‘na göre dünya çapında 50 milyon kişi demans hastalığına sahiptir. 2050 yılında ise demans hastalarının 152 milyondan fazla olması beklenmektedir (Patterson, 2018). Demans vakalarının %60-70 gibi büyük bir kısmını ise AH oluşturmaktadır (Durongbhan ve ark., 2019). AH duygu, davranış, hafıza, dil ve yargılamadaki değişiklikler de dahil olmak üzere nörolojik, zihinsel ve bilişsel işlevlerin ilerleyici kaybı olan, geri dönüşümsüz bir tür nörodejeneratif hastalıktır (Fonteijn ve ark.,2012; Ghanemi, 2015; AlSharabi ve ark., 2022). Mevcut tedavi yöntemleri AH’ni iyileştiremezken, erken tanı hastalığın ilerleme sürecini yavaşlatılabildiğinden büyük önem taşımaktadır. Üniversite hastanelerinde deneyimli profesyonellerin uzun seansları sonucunda AH tanı doğruluk oranı ise %85-93 arasında değişmektedir (Miltiadous ve ark., 2023). Bu bilgiler doğrultusunda hem AH tanı doğruluk oranını arttırmak, hem de iş yükünü azaltmak için yeni araştırmalar yapılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

AH’nın beyin sinyallerinden otomatik olarak tespit edilmesi için son yıllarda birçok çalışma yapılmıştır. Beyin sinyallerini elde etmenin en etkili yöntemlerinden birisi kafa derisinden alınan ve noninvaziv olan EEG yöntemidir. EEG yöntemi zaman ve maliyet açısından diğer yöntemler göre çok daha uygundur. Bu sebeple EEG sinyalinden AH tanısı üzerine sıkça araştırma yapılan bir konu olmuştur.

AlSharabi ve arkadaşları AH tanısı için EEG veri setinden gürültüleri temizledikten sonra veriye Ayrık Dalgacık Dönüşümü (DWT) tekniği uygulayarak sinyali alt frekans bantlarına ayırmışlardır. EEG öznitelik vektörünü oluşturmak için logaritmik bant gücü, standart sapma, varyans, basıklık, ortalama enerji, kök ortalama kare ve Norm sinyal özelliklerini hesaplamışlardır. Elde edilen öznitelik vektörleri 9 farklı sınıflandırma algoritması ile sınıflandırılmış ve en iyi doğruluk KNN sınıflandırıcı ile %99,98 olarak bulunmuştur (AlSharabi ve ark., 2022)

Miltiadous ve arkadaşları kendi oluşturdukları 88 denekten oluşan EEG veri seti üzerinde çalışma yapmışlardır. Elde ettikleri EEG’yi Butterworth filtresi kullanarak 1-45 Hz aralığında sınırlandırarak gürültü temizleme, özellik çıkarma işleminden sonra AH EEG sınıflandırması için yeni bir yaklaşım olarak Çift Girişli Evrişim Kodlayıcı Ağı (DICE-net) önermişlerdir. DICE-net ile %83,28’lük doğruluk oranı elde etmişlerdir (Miltiadous ve ark., 2023).

Safi ve arkadaşı erken AH tanısı için EEG'ye ön işlem yaptıktan sonra sinyali DWT ve ampirik mod ayrıştırma gibi farklı sinyal ayrıştırma yöntemleri kullanarak sinyali alt frekans bantlarına ayırarak öznitelik vektörünü oluşturmuşlardır. Oluşturdukları öznitelik vektörünü Hjorth parametreleri ile birleştirmeden ve birleştirdikten sonra sınıflandırma yapmışlardır. En iyi doğruluk oranını Hjorth parametreleri ile birleştirilen öznitelik vektörünün kNN ile sınıflandırılması ile %97,64 olarak elde etmişlerdir (Safi ve Safi, 2021).

Bairagi çalışmasında erken tanı için spektral ve Dalgacık Dönüşümlü (WT) öznitelik vektörlerini kullanarak sınıflandırma yapmıştır. En iyi doğruluk oranını spektral öznitelik vektörünün SVM sınıflandırılması ile %94 olarak bulmuştur (Bairagi, 2018).

Durongbhan ve arkadaşları AH erken tanısı için 40 kişiden oluşan 12 saniyelik EEG kayıtlarını kullanmışlardır. Kullandıkları veri setinin az olmasından dolayı 12 sn'lik kayıtları epoklara ayırarak veri setini büyütmüşler ve işlem yapmışlardır. Öznitelik vektörünü oluşturmadan önce verilere Kısa Zamanlı Fourier Dönüşümü (FFT) ve Sürekli Dalgacık Dönüşümü (CWT) uygulayarak verileri 5 alt banda ayırtmışlardır. Öznitelik vektörünü oluşturduktan sonra kNN sınıflandırıcısını uygulayarak doğruluk oranlarını elde etmişlerdir. Bazı EEG kanalları için FFT öznitelikleri için %97'ye ve CWT öznitelikleri için %99'a varan sınıflandırma doğruluğuna ulaşmışlardır (Durongbhan ve ark, 2019).

Vecchio ve arkadaşları toplam 295 denek üzerinde yaptıkları çalışmada sinyali alt frekanslarına ayırarak SVM sınıflandırıcısını kullanmış ve %95 ±%3 doğruluk oranına ve AUC 0.97±0.03 değerine ulaşmışlardır (Vecchio ve ark., 2020).

Morabito ve arkadaşları yaptıkları çalışmada EEG sinyalini 5 saniyelik epoklara ayırarak özellik çıkarımı yapmışlardır. Her kanal için 12 özellik olmak üzere toplamda 228 özellik çıkararak Evrişimsel Sinir Ağları (CNN) ile sınıflandırma yapmışlardır ve ortalama %80 doğruluk oranına ulaşmışlardır (Morabito ve ark., 2016).

Aslan, EEG sinyallerinden AH tanısı yapmak için, EEG sinyallerine ön işlem yaparak gürültüleri temizledikten sonra her bir kanaldan alınan sinyallere WT uygulamış ve istatistiksel özellikleri hesaplamıştır. kNN sınıflandırıcısı ile öznitelik vektörünü sınıflandırmış ve %91.12 doğruluk ile Alzheimer ve sağlıklı kişileri ayırt etmiştir (Aslan, 2022).

Fiscon ve arkadaşları, EEG sinyallerine ön işlem uyguladıktan sonra FFT ve DWT uygulayarak sınıflandırma başarımlarını karşılaştırmışlardır. DWT uygulanan sinyallerin FFT uygulanan sinyallere göre daha iyi sonuçlar verdiği sonucunu elde etmişlerdir (Fiscon ve ark., 2018).

Sadık, EEG sinyallerinin PSD'nu elde etmek için Welch metodunu kullanmıştır. Her kanaldan spektral ve istatistiksel 28 öznitelik çıkarmış ve bu öznitelikleri karar ağacı öznitelik önem algoritmasına göre 5'e indirgeyerek sınıflandırma yapmıştır. En iyi sınıflandırma performansını Gradyan Artırma Sınıflandırıcısı (GBC) algoritması ile %96.43 olarak elde etmiştir (Sadık, 2022).

Göker, EEG sinyallerinin 1-49 Hz arasındaki frekansların PSD'nu kullanarak 49 öznitelik çıkarmış ve topluluk öğrenme algoritmaları ile sınıflandırma yapmıştır. Kullandığı farklı topluluk öğrenme algoritmaları arasından en iyi performansı %93.04 doğruluk ile Logit Boost algoritması elde etmiştir (Göker, 2023).

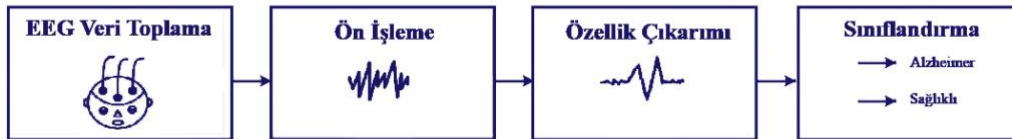
Göker, EEG sinyallerinin 1-49 Hz arasındaki frekansların PSD'nu kullanarak öznitelik çıkarmış ve çıkarılan öznitelikler ML ve Derin Öğrenme (DL) yöntemleri kullanarak sınıflandırmıştır. En iyi sınıflandırma doğruluğu %98.85 ile DL yöntemlerinden çift yönlü uzun-kısa süreli bellek algoritması (BiLSTM) ile bulunmuştur (Göker, 2023).

AH insan yaşamını olumsuz yönde etkileyen bir tür nörodejeneratif hastalıktır. Bu hastalığın geri dönüşümü mümkün olmadığından erken tanı ile hastalığın ilerleyişini yavaşlatmak büyük önem arz etmektedir. Klinik testlerin çok uzun bir süreç olması erken tanı aşamasını olumsuz yönde etkilemektedir.

Bu çalışmada, Dr. Dennis Duke ve Florida Eyalet Üniversitesi araştırmacıları tarafından kaydedilmiş olan açık kaynaklı EEG veri seti kullanılmıştır. EEG sinyalleri üzerinde sinyal işleme yöntemleri ile AH erken tanısı yapılması amaçlanmıştır. Kullanılan veri seti ile ilgili daha önce birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmanın diğer çalışmalardan en önemli farkı sinyalin 4 saniyelik bölütlere ayrılırken %50 örtüşme kullanılarak ayrılmasıdır. Yapılan çalışmanın, AH erken tanısı gerçekleştirilmek istenen bilimsel çalışmalara katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

2. Materyal ve Metot

Beyinde yer alan sinir hücrelerinin elektriksel aktiviteleri sonucu oluşan sinyale EEG denir [9]. EEG sinyali beyin hakkında önemli bilgileri içinde barındırdığından sinyalin doğru şekilde yorumlanması için uygun yöntemlerle işlenmesi gerekmektedir. Sinyal işleme uygulamaları genellikle ön işleme, özellik çıkarma ve sınıflandırma olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır (Garcés ve Orosco, 2008).



Şekil 1. Önerilen modelin aşamaları

Bu bölümde AH otomatik tanısı için önerilen ML modelinin aşamaları Şekil 1'de sunulmuştur. Önerilen modelde ilk aşamada ham EEG verileri %50 örtüşme ile 4 sn epoklara ayrılarak gürültülerden temizlenmiştir. İkinci aşamada 1-30 Hz aralığındaki sinyalin her kanalı Welch Spektral analizi kullanılarak PSD elde edilmiştir. PSD'dan istatistiksel ve spektral özellikler çıkarılarak

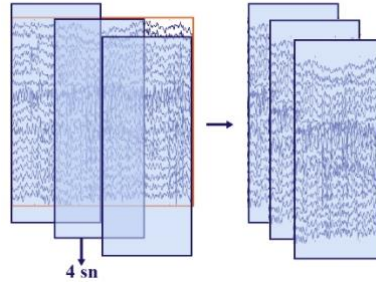
öznitelik vektörü oluşturulmuştur. Son aşamada ise öznitelik vektörlerinden oluşan EEG veri setinin %70'i eğitim, %30'u test olmak üzere ikiye ayrılmış ve iki farklı ML yöntemi olan SVM ve kNN ile sınıflandırılmıştır.

2.1. Veri Seti

Bu çalışmada, Dr. Dennis Duke ve Florida Eyalet Üniversitesi araştırmacıları tarafından 48 denekten kaydedilmiş olan açık kaynaklı EEG veri seti kullanılmıştır. Bu kayıtlar Biologic Systems Brain Atlas III Plus iş istasyonu kullanılarak uluslararası 10-20 sistemine göre 19 elektrot (Fp1, Fp2, Fz, F3, F4, F7, F8, Cz, C3, C4, T3, T4, Pz, P3, P4, T5, T6, O1 ve O2) kullanılarak kaydedilmiştir. Kayıtlar 1-30 Hz aralığında bant sınırlı, 8 sn süreli ve 128 Hz örnekleme frekansına sahiptir. 48 EEG kaydı her biri 12 denek olmak üzere A, B, C ve D gruplarından oluşmaktadır. A ve B grupları nörolojik veya psikiyatrik bozukluğu bulunmayan 24 sağlıklı yaşlıdan (ortalama yaş 72, aralık 61-83) oluşurken, C ve D grupları ise "Ulusal Nörolojik ve İletişimsel Bozukluklar ve İnme Enstitüsü ve Alzheimer Hastalığı ve İlişkili Bozukluklar Derneği" (NINCDS-ADRDA) ve "Mental Bozuklukların Tanısal ve İstatistiksel El Kitabı" (DSM)-III-R kriterlerine göre tanı konmuş 24 olası Alzheimer hastasından (ortalama yaş 69, aralık 53-85) oluşmaktadır. Deneklerin EEG kayıtları alınırken A ve C setlerinde gözler açık, B ve D setlerinde ise gözler kapalıdır (Pineda ve ark, 2020).

2.2. Ön İşleme

Sinyal ön işleme, toplanan EEG sinyalindeki gürültüyü temizleyerek veya azaltarak güvenilir özellikler elde etmek için sinyalin işlemlerden geçirilmesidir (Büyüköze, 2019). Beyin sinyalleri çok düşük genliğe sahip olduğundan kaydedilirken kişi ve çevre kaynaklı sinyaller de EEG sinyaline eklenerek sinyalde bozulmaya sebep olmaktadır. Bu sebeple EEG sinyallerinden özellik çıkarmadan önce, toplanan sinyallerin bir takım ön işlemlerden geçirilerek daha temiz ve belirgin bir duruma getirilmesi gerekir. Bu çalışmada ön işlem adımı olarak öncelikle 8 sn uzunluğundaki sinyal epoklara ayrılmak istenmiştir. Literatür incelendiğinde EEG kayıtlarının 2 ile 30 sn arasında epoklara bölünebildiği ve örtüşme yapılabildiği görülmüştür (Miltiadous ve ark., 2023; Vecchio ve ark, 2020; Smith ve ark., 2017). Buradan hareketle EEG kayıtları Şekil 2'de gösterildiği gibi Matlab uygulaması EEGLAB platformu kullanılarak %50 örtüşme ile 4 saniyelik epoklara ayrılmıştır. Bu şekilde sinyal bölümlere ayrılırken sinyaldeki kayıplar en aza indirgenmeye çalışılmıştır. Ardından EEGLAB üzerinde "RunICA" algoritması çalıştırılarak EEG sinyalinin her kanalı için Bağımsız Bileşen Analizi (ICA) hesaplanmıştır. EEGLAB "Adjust" eklentisi ICA'yı kullanarak sinyal kanallarında bulunan gürültüler sinyalden otomatik olarak temizlenmiştir (Smith ve ark., 2017).



Şekil 2. 8 saniyelik EEG sinyalinin %50 örtüşme ile 4 saniyelik epoklara ayrılmasının gösterimi

2.3. Özellik Çıkarımı

Özellik çıkarmanın temel amacı, sinyallerin barındırdığı ayırt edici özelliklerin çıkarılıp öznitelik vektörünün oluşturulması işlemidir. Ancak sinyallerin barındırdığı ayırt edici özelliklerin hepsi zaman alanında ortaya çıkmayabilir. Bu sebeple sıklıkla spektral alana geçiş yapılmaktadır. Spektral alan, sinyalleri ayırt etmek ve ilgili verilerden bilgi çıkarmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Parhi ve Ayinala, 2013). Ön işlemden geçirilen EEG sinyalinin her bir kanalı için 1-30 Hz aralığı zaman alanından spektral alana geçiş yapmak için Welch Spektral analizi kullanılmıştır. Welch Spektral analizinde giriş sinyali örtüşen segmentlere ayrılır. Seçilen pencere fonksiyonu her segmente uygulanır. Pencerelemiş segmentlere FFT uygulanarak her pencerelemiş segmentin periyodogramı hesaplanır ve Pencerelemiş segmentlerin periyodogramının ortalaması alınarak PSD Denklem (1)'de gösterildiği gibi hesaplanır (Parhi ve Ayinala, 2013). Bu çalışmada pencere fonksiyonu olarak “Hamming” penceresi seçilmiştir ve örtüşme oranı %75 (Smith ve ark., 2017) olarak belirlenmiştir ve PSD elde edilmiştir.

$$S(w) = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L \phi_l(w) \quad (1)$$

L pencerelemiş bölümlerin toplam sayısı, $\phi_l(w)$ pencerelemiş bölümlerin periyodogramı, $S(w)$ ise pencerelemiş bölümlerin periyodogramının ortalamasıdır.

EEG sinyalinin her kanalı için spektral alanda istatistiksel ve spektral 20 özellik çıkarılarak öznitelik vektörü oluşturulmuştur. Öznitelik vektörü oluşturulurken belirlenen özellikler Alzheimer ve Kontrol gruplarının EEG sinyallerinin farklılıklarının ortaya çıkarılması amaçlanmıştır. Buradan hareketle sinyalin spektral alanda istatistiksel olarak Kurtosis (basıklık), Mean (ortalama), RMS (kök ortalama kare), Skewness (çarpıklık), Std (standart sapma), Variance(varyans) ve Norm değerleri hesaplanmıştır. Spektral özellikler olarak sinyalin PeakAmp1(en yüksek genlik), PeakFreq1(en yüksek frekans), BandPower (bant gücü), DeltaBandPower (delta bant gücü), ThetaBandPower (theta

band gücü), AlphaBandPower(alpha bant gücü), BetaBandPower(beta bant gücü) ve bu 4 alt bandın birbirine oranları hesaplanarak 6 özellik daha belirlenmiştir. Alt bantların frekans aralıkları; Delta 1-4 Hz, Theta 4-8 Hz, Alpha 8-13 Hz, Beta 13-25 Hz'tir.

Öznitelik vektöründeki her özelliğin etiket ile korelasyon ilişkisi Spearman korelasyon katsayısı ve Pearson korelasyon katsayısı ile hesaplanarak en iyi özelliklerin seçimi yapılmıştır. Spearman korelasyon katsayısı Denklem (2)'de (Xiao ve ark., 2016), Pearson korelasyon katsayısı Denklem (3)'te (Benesty ve ark., 2008) gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum d_i^2}{N(N^2-1)} \quad (2)$$

r_s Spearman korelasyon katsayısı, d_i sıralanan değişkenlerin her bir çifti arasındaki fark, N ise toplam örnek sayısıdır.

$$p(x, y) = \frac{\sum[xy]}{\sigma_x \sigma_y} \quad (3)$$

$p(x, y)$ x ve y değişkenlerinin Pearson korelasyon katsayısını, $\sum[xy]$ x ve y arasındaki çapraz korelasyonu, σ_x ve σ_y sırasıyla x ve y sinyallerinin varyanslarıdır. Özelliklerin Spearman ve Pearson korelasyon katsayıları Tablo1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Spearman ve Pearson korelasyon katsayılarına göre özelliklerin etiket ile ilişkisi

Özellik No ve Adı	Spearman Korelasyon Katsayısı	Pearson Korelasyon Katsayısı	Özellik No ve Adı	Spearman Korelasyon Katsayısı	Pearson Korelasyon Katsayısı
1- Kurtosis	0.7152	-0.6427	11- DeltaBandPower	0.6316	-0.5368
2- Mean	0.3718	-0.3229	12- ThetaBandPower	-0.1655	0.0866
3- RMS	0.4927	-0.3248	13- AlphaBandPower	0.0939	-0.2135
4- Skewness	0.7020	-0.6782	14- BetaBandPower	0.2929	-0.2476
5- Std	0.5259	-0.3245	15- Delta_theta	-0.7673	0.6451
6- Variance	0.5259	-0.1149	16- Delta_alpha	-0.3950	0.0848
7- Norm	0.4927	-0.3248	17- Delta_beta	-0.3362	0.2063
8- PeakAmp1	-0.0800	-0.1619	18- Theta_alpha	0.3177	-0.2573
9- PeakFreq1	0.2884	-0.2421	19- Theta_beta	0.4341	-0.1322
10- BandPower	0.3216	-0.2978	20- Alpha_beta	0.1249	-0.0633

Negatif değerli korelasyon katsayıları ilişkinin ters yönde olduğunu gösterdiğinden bu değerlerin mutlak değerleri alınarak etiket ile en iyi korelasyona sahip özelliklerin seçimi için Denklem (4)'te verildiği şekilde katsayıların ortalaması $R_{esik_spearman} = 0.4038$ ve $R_{esik_pearson} = 0.2954$ olarak bulunmuştur.

$$R_{esik} = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K r_k \quad (4)$$

R_{esik} korelasyon katsayılarının ortalamasını, K özellik sayısını, r_k ise k numaralı özelliğin korelasyon katsayısını göstermektedir. Her iki korelasyon katsayısı yönteminde $R_{esik_spearman}$ ve $R_{esik_pearson}$ değerlerine bakılmış ve korelasyon katsayısı ve eşik değeri daha yüksek olan Spearman yöntemi ile özellik seçimi yapılmıştır. $R_{esik_spearman}$ değerinin üzerinde korelasyon katsayısına sahip olan özellikler Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Spearman korelasyon katsayısının eşik değerine göre belirlenen özellikler

Özellik no	Korelasyon Katsayısı
15	0.7673
1	0.7152
4	0.7020
11	0.6316
5	0.5259
6	0.5259
3	0.4927
7	0.4927
19	0.4341

Öznitelik matrislerinin %70'i ML sınıflandırıcısının eğitimi, %30'u ise testte kullanılmak için sistematik örnekleme ile belirlenmiştir.

2.4. Sınıflandırma

ML, açık talimatlar veya insan müdahalesi olmaksızın verilerden ve deneyimlerden otomatik olarak öğrenebilen ve uyarlanabilen bilgisayar modelleri ve algoritmalar olarak tanımlanabilir. Sınıflandırma, bilinmeyen bir örüntüye ait öznitelik vektörünün hangi sınıfa ait olduğunun karar mekanizması yardımıyla belirlenmesidir (Günel, 2001). Bu çalışmada denetimli ML yönteminde yer alan ve EEG AH erken tanısında sıklıkla kullanılan SVM ve kNN sınıflandırıcıları kullanılmıştır. SVM ve kNN sınıflandırıcıları, hangi sınıfa (çıktı) ait olduğu önceden bilinen öznitelik vektöründeki girdileri kullanarak öğrenme modeli oluştururlar. Oluşturulan modeller, eğitim ve deneyimlerden yola çıkarak sisteme yeni eklenen öznitelik vektörlerinin hangi sınıflara ait olabileceğine karar verirler.

SVM sınıflandırıcısı, öznitelik uzayında bulunan iki sınıfı birbirinden ayırmak için en uygun ayırıcı hiper düzlemi bulmayı amaçlayan bir öğrenme algoritmasıdır (Safi ve Safi, 2021). kNN

sınıflandırıcı ise öznitelik uzayındaki en yakın eğitim örneklerine dayanarak nesnelere sınıflandırmayı amaçlayan öğrenme algoritmasıdır (Safi ve Safi, 2021). Bu çalışmada eğitim veri setleri SVM ve kNN sınıflandırıcı algoritmaları ile eğitilirken 10 kat çapraz doğrulama kullanılmıştır. SVM algoritmasında çekirdek fonksiyon olarak Kuadratik (Quadratic) kullanılırken, kNN de ise Ağırlıklı (Weighted) yöntem kullanılmıştır. Her iki sınıflandırmada da en iyi doğruluk oranlarının elde edilmesi için öznitelik vektörlerine PCA uygulanmıştır. PCA öznitelik vektörlerinin (veri setinin) en anlamlı temelini belirleyerek yeniden ifade etmek için kullanılmaktadır (Kurita, 2019). 20 özellikten oluşan öznitelik vektöründe PCA sayısal bileşen sayısı "14", 9 özellikten oluşan öznitelik vektöründe PCA sayısal bileşen sayısı "8" olarak belirlenmiştir. Eğitilen modelin en iyi sonucu vermesi için Bayes optimizasyon yöntemi kullanılarak hiperparametreler belirlenmiştir. Bayes optimizasyon modeli ile eğitilen modelde SVM sınıflandırmasının en iyi eğitim sonucu olan %96.0 değerini veren çekirdek ölçeği "1", kutu kısıtlama seviyesi "3.9615" olan parametreler seçilmiştir. 20 özellikten oluşan eğitim veri seti üzerinde PCA uygulanmadan SVM sınıflandırma parametrelerinin analizlerinin bir bölümü Tablo 3'te ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Tablo 3. SVM sınıflandırma parametrelerinin analizinin bir bölümü

Özellik Sayısı	PCA	Çekirdek Ölçeği	Kutu Kısıtlama Seviyesi	Eğitim %
20	Auto		1	94.5
			2	94.9
			3	95.1
			3.9615	95.1
			1	95.4
			2	95.6
	Hayır	1	3	95.9
			3.9615	96.0
			1	94.6
			2	94.9
			3	95.1
			3.9615	95.1

Bayes optimizasyon modeli ile eğitilen modelde kNN sınıflandırmasının en iyi eğitim sonucu olan %95.0 değerini mesafe metriği "Mahalanobis", komşu sayısı "1" ve mesafe ağırlığı "squared inverse" olan parametreler seçilmiştir. 20 özellikten oluşan eğitim veri seti üzerinde PCA uygulanmadan kNN sınıflandırma parametrelerinin analizlerinin bir kısmı Tablo 4'te ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Eğitilen sınıflandırma modellerinin performanslarını değerlendirmek için %30'luk test verisi kullanılmış ve değerlendirme performansları olarak doğruluk, duyarlılık, özgüllük, hassasiyet ve F-Skor değerleri aşağıdaki Denklemler ile hesaplanmıştır:

$$Doğruluk = \frac{TP+TN}{TP+FN+TN+FP} \times 100 \quad (5)$$

$$Duyarluluk = \frac{TP}{TP+FN} \quad (6)$$

$$\text{Özgüllük} = \frac{TN}{TN+FP} \quad (7)$$

$$Hassasiyet = \frac{TP}{TP+FP} \quad (8)$$

$$F - Skor = \frac{2 * Duyarluluk * Hassasiyet}{Duyarluluk + Hassasiyet} \quad (9)$$

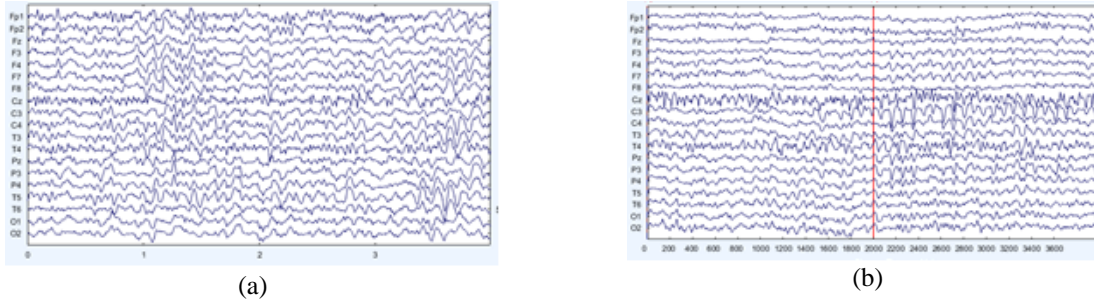
Burada TP , FP , TN ve FN sırasıyla doğru pozitif, yanlış pozitif, doğru negatif ve yanlış negatiftir.

Tablo 4. kNN sınıflandırma parametrelerinin analizinin bir bölümü

Özellik Sayısı	PCA	Mesafe Metriği	Komşu Sayısı	Eğitim %
20	Hayır	Euclidean	1	94.2
			2	94.2
		City Block	1	93.7
			2	93.7
		Chebyshev	1	93.4
			2	93.5
		Minkowski(cubic)	1	93.7
			2	93.7
		Mahalanobis	1	95.0
			2	95.0
		Cosine	1	93.4
			2	93.4
		Correlation	1	93.1
			2	93.1
		Spearman	1	93.0
			2	93.1
		Hamming	1	49.9
			2	49.8
		Jaccard	1	49.9
			2	49.8

3. Bulgular ve Tartışma

Toplamda 24'ü sağlıklı, 24'ü AH olan 48 denekten 8 sn olarak kaydedilen EEG verileri, veri setinin büyütülmesi için her bir kayıt %50 örtüşme ile 4 sn'lik epoklara ayrılarak ICA değerleri hesaplanmış ve otomatik gürültü temizleme işlemi yapılmıştır. Şekil 3'te 25 numaralı AH'nın ön işlemden önceki ve sonraki ilk 4 sn'nin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3. 25 numaralı AH'nın EEG ham verisinin gürültü temizlemeden önceki (a) ve sonraki (b) ilk 4 saniyesi

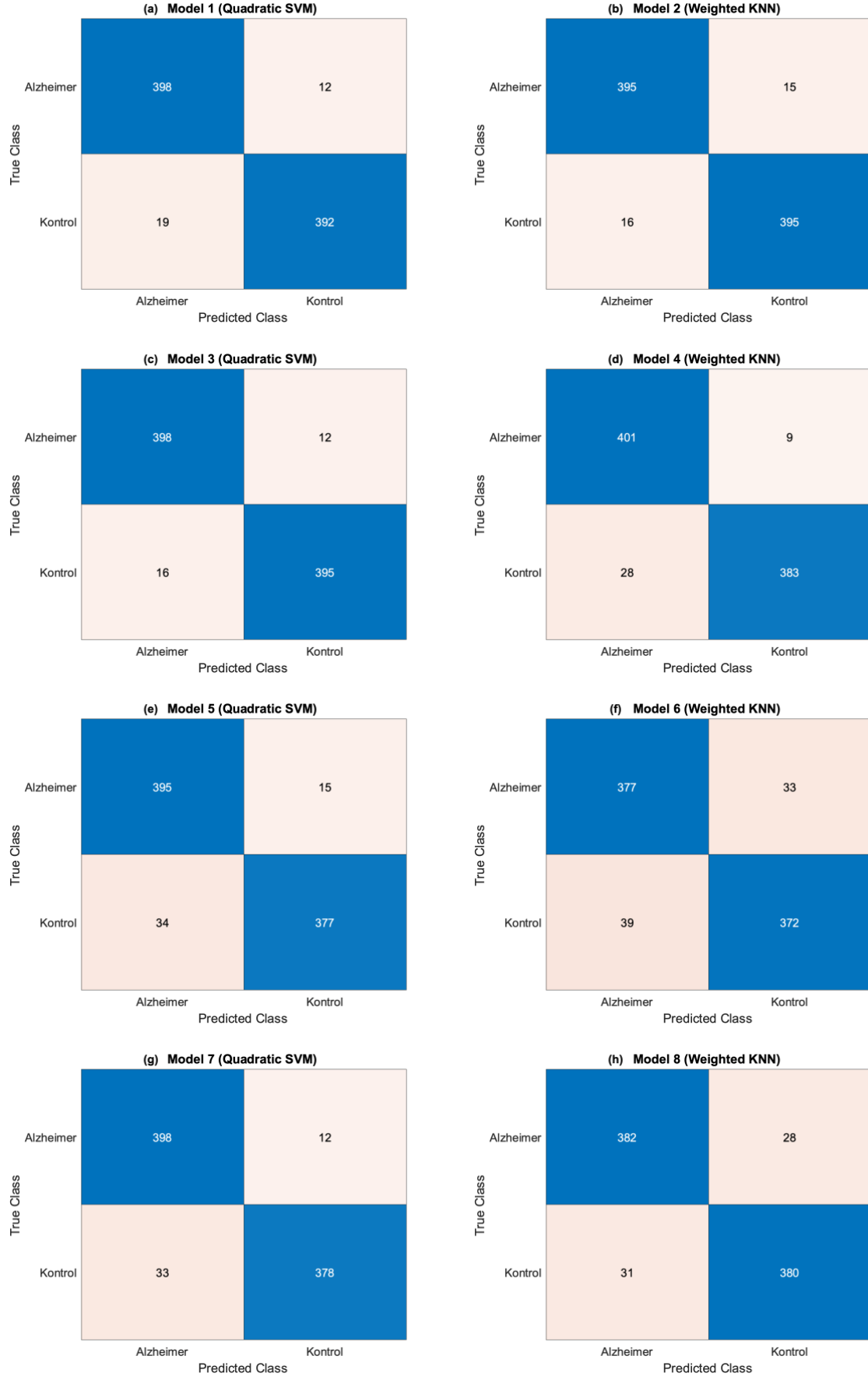
Gürültülerden temizlenen ve epoklara ayrılan EEG verilerinin 19 kanalı 19 farklı sinyal olarak ayrılmış ve toplamda $48 \times 3 \times 19$ sinyal elde edilmiştir. 1-30 Hz aralığında sinyallerin öznitelik vektörlerinin oluşturulması için Welch Spektral analizi ile PSD hesaplanan sinyallerden istatistiksel ve spektral 20 özellik çıkarımı yapılmıştır. Toplamda 2736×20 'lik öznitelik vektörü elde edilmiştir. Öznitelik vektöründe özelliklerin etiket ile olan ilişkisi Spearman korelasyon katsayısı ile hesaplanarak eşik değer üzerinde olan 9 özellikten 2736×9 'lık yeni öznitelik vektörü oluşturulmuştur. Öznitelik vektörlerinin eğitim ve test dağılımları sistematik olarak gerçekleştirilmiş ve Tablo 5'de ayrıntılı şekilde verilmiştir.

Tablo 5. Öznitelik vektörlerinin eğitim ve test dağılımları

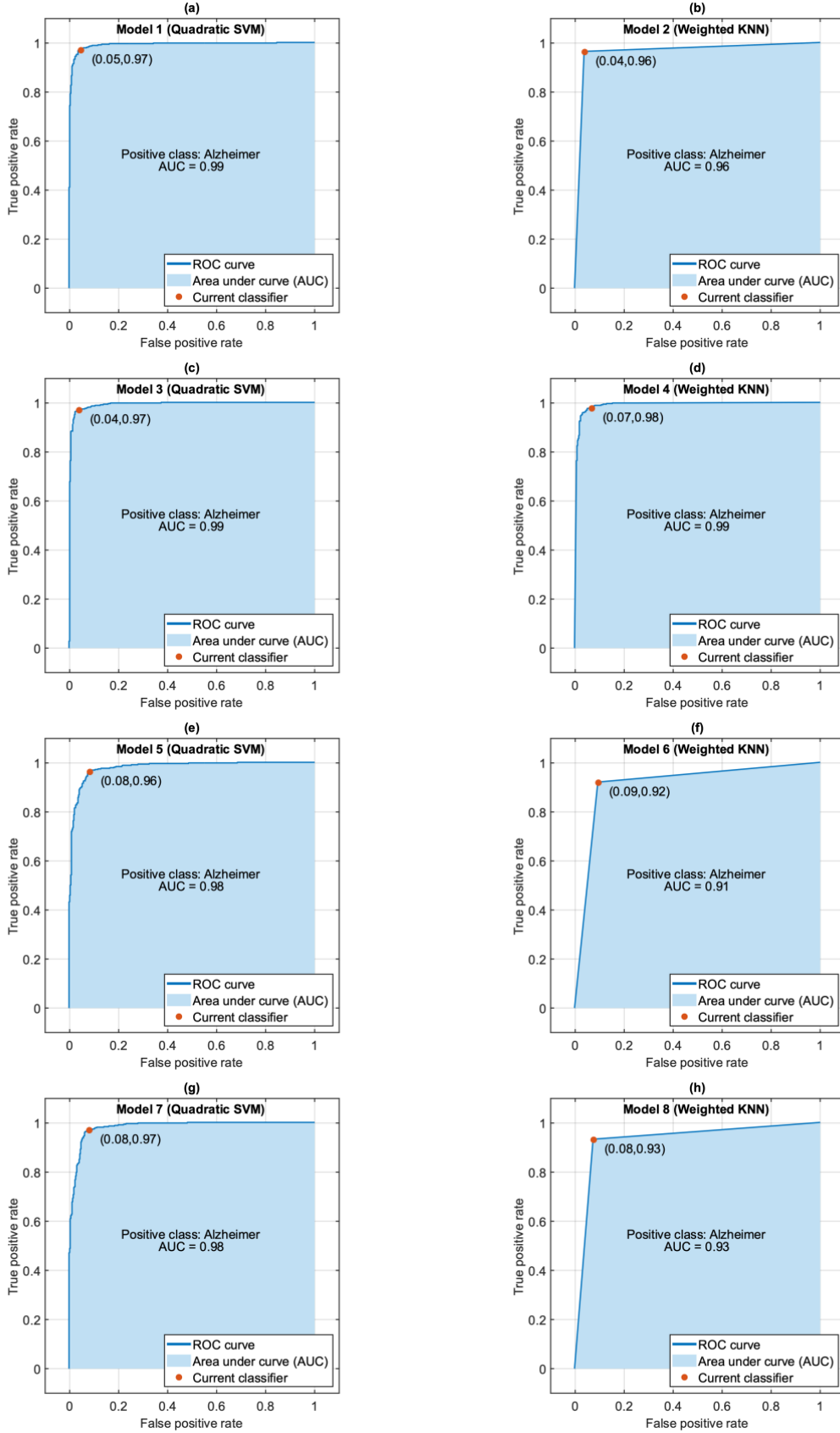
Veri Seti	Etiket	Veri Sayısı	Yüzelik Oran	Toplam Veri Sayısı	Toplam Oran %
Eğitim	Alzheimer	958	%50.03	1915	%70
	Sağlıklı	957	%49.97		
Test	Alzheimer	410	%49.94	821	%30
	Sağlıklı	411	%50.06		

20 özellikten oluşan öznitelik vektörü ve 9 özellikten oluşan öznitelik vektörünün PCA uygulanmadan ve uygulanarak eğitilen SVM ve kNN ML modellerinin test karmaşıklık matrisleri Şekil 4'te, Eğri altında kalan alan (AUC)'ın da hesaplandığı ROC eğrileri ise Şekil 5'te verilmiştir.

Eğitilen modellerin Şekil 4'te ki test karmaşıklık matrislerine ve Şekil 5'te ki ROC eğrilerine bakıldığında en iyi sonucun 20 özellikten oluşan öznitelik vektörünün PCA uygulanarak SVM ile sınıflandırıldığında elde edildiği görülmektedir. Öznitelik vektöründeki özellik sayılarına göre eğitilen SVM ve kNN modellerinin doğruluk, duyarlılık, özgüllük, hassasiyet ve F-Skor performansları Tablo 6'da sunulmuştur. En iyi doğruluk oranı %96.59 ile 20 özellikten oluşan öznitelik vektörünün PCA uygulanarak SVM modeli ile eğitilip test edilmesinden elde edilmiştir. Bu modelin Şekil 4 c)'da verilen test karmaşık matrisi daha ayrıntılı incelendiğinde AH doğruluk tahmini %97.07 elde edilirken, kontrol grubu doğruluk tahmini %96.10'dur. Yanlış tahmin oranları ise AH grubunda %2.93 iken, kontrol grubunda %3.90 olarak bulunmuştur. Buradan hareketle AH denekleri sınıflandırması kontrol grubuna oranla daha iyi sonuç vermiştir.



Şekil 4. Karmaşıklik matrisleri; a) 20 özellik ile eğitilen SVM modeli, b)20 Özellik ile eğitilen kNN modeli, c)20 özellik ile PCA uygulanarak eğitilen SVM modeli, d)20 Özellik ile PCA uygulanarak eğitilen kNN modeli, e)9 özellik ile eğitilen SVM modeli f) 9 özellik ile eğitilen kNN modeli g)9 özellik ile PCA uygulanarak eğitilen SVM modeli ve h) 9 özellik ile PCA uygulanarak eğitilen kNN modeli



Şekil 5. ROC Eğrileri; a) 20 özellik ile eğitilen SVM modeli, b) 20 Özellik ile eğitilen kNN modeli, c) 20 özellik ile PCA uygulanarak eğitilen SVM modeli, d) 20 Özellik ile PCA uygulanarak eğitilen kNN modeli, e) 9 özellik ile eğitilen SVM modeli f) 9 özellik ile eğitilen kNN modeli g) 9 özellik ile PCA uygulanarak eğitilen SVM modeli ve h) 9 özellik ile PCA uygulanarak eğitilen kNN model

Tablo 6. Modellerin doğruluk, duyarlılık, özgüllük, hassasiyet, F-Skor performansları

Özellik Sayısı	PCA	Sınıflandırma	Doğruluk %	Duyarlılık	Özgüllük	Hassasiyet	F-Skor
20	Hayır	SVM	96.22	0.95	0.97	0.97	0.96
		kNN	96.22	0.96	0.96	0.96	0.96
	Evet	SVM	96.59	0.96	0.97	0.97	0.97
		kNN	95.49	0.93	0.98	0.98	0.96
9	Hayır	SVM	94.03	0.92	0.96	0.96	0.94
		kNN	91.23	0.91	0.92	0.92	0.91
	Evet	SVM	94.52	0.92	0.97	0.97	0.95
		kNN	92.81	0.92	0.93	0.93	0.93

Deneysel sonuçlarda iki farklı özellik sayısından oluşan (20 ve 9) öznitelik vektörlerinin sınıflandırılmasında SVM modellerinin kNN modellerinden küçük farkla da olsa daha iyi sınıflandırma yaptığı Tablo 6'da açıkça görülmektedir. SVM modellerinin ve kNN modellerinin iki farklı özellik sayısındaki (20 ve 9) doğruluk oranlarına bakıldığında daha fazla özellikle PCA uygulanarak eğitilip test edilen SVM modeli %96.59 doğruluk oranını yakalarken, kNN modelinde ise daha fazla özellikle PCA uygulanmadan en iyi doğruluk oranı %96.22 elde edilmiştir. PCA ile eğitilen modellerin bu sonuç dışındaki doğruluk oranlarına bakıldığında uygulanmamış halinden daha iyi sonuçlar verdiği açıkça görülmektedir.

Tablo 7. Önerilen çalışmanın ve diğer çalışmaların sunumu

Araştırmacı	EEG Veri seti	Özellik Çıkarımı	Sinyal Aralığı	Sınıflandırıcı	Doğruluk Oranı
(Alsharabi ve ark., 2022)	35 Sağlıklı, 31 Hafif AD, 22 Orta derece AH	DWT	0.1-60 Hz	Doğrusal Ayrım Analizi (LDA), Kuadratik Ayrım Analizi (QDA), kNN, SVM, Naïve Bayes (NB), Karar Ağacı (DT), Ekstrem Öğrenme Makinesi (ELM), Yapay Sinir Ağı (ANN), Rastgele Ağaç (RF)	%99.98
(Miltiadous ve ark., 2023)	36 AD, 23 Frontotemporal Demans, 29 Sağlıklı	Bağlı Bant Gücü (RBP), Spektral Tutarlılık Bağlantısı (SCC)	0.5-45 Hz	DICE-net	%83.28
(Bairagi, 2018)	20 AH, 25 Sağlıklı	PSD ve DWT	0.5-30 Hz	DT, kNN, SVM, Naïve Bayes, ve Sinir Ağı (NN)	%94
(Morabito ve ark. 2016)	63 AD, 56 Hafif AH, 23 Sağlıklı	CWT	0.1-30 Hz	CNN	%82
(Aslan, 2022)	24 AH, 24 Kontrol	WT ve Hjorth parametreleri	1-30 Hz	kNN	%91.12
(Sadık, 2022)	24 AH, 24 Kontrol	PSD		SVM, kNN, Torbalama Sınıflandırıcısı (BC), GBC	%96.43
(Göker, 2023)	24 AH, 24 Kontrol	PSD	1-49 Hz	Logit Boost	%93.04
(Göker, 2023)	24 AH, 24 Kontrol	PSD	1-49 Hz	RF, kNN, SVM, BİLSTM	%98.85
Önerilen Yöntem	24 AH, 24 Kontrol	PSD	1-30 Hz	SVM, kNN	%96.59

EEG sinyallerinden AH tanısı için Tablo 7’de gösterildiği gibi DWT, CWT, FFT ve PSD gibi farklı özellik çıkarımı yöntemleri ile birçok çalışma yapılmıştır. Çalışmamızda herkese açık bir veri seti kullanıldığından veri setinin kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur. Aslan , aynı veri seti üzerinde gürültü temizleme işleminden sonra WT kullanarak frekansları alt bantlarına ayırmış ve Hjorth parametrelerini kullanarak özellik çıkarımı yapmıştır. Elde ettiği öznitelik vektörünü kNN yöntemi ile sınıflandırmış ve %91.12 doğruluk sonucuna ulaştırmıştır (Aslan, 2022). Sadık, aynı veri setinde PSD’nu kullanarak özellik çıkarımı yapmış ve en iyi doğruluk oranını %96.43 olarak GBC ile elde etmiştir (Sadık,2022). Aynı veri seti üzerinde Göker, iki farklı çalışma gerçekleştirmiştir. Her iki çalışmada da 1-49 Hz aralığında PSD ‘nu kullanarak 49 özellikten oluşan öznitelik vektörleri elde etmiştir. Göker, Logit Boost sınıflandırması ile %93.04 doğruluk oranı elde etmiştir (Göker, 2023). Diğer çalışmada ise ML ve DL yöntemlerini kullanarak sınıflandırma gerçekleştirmiş ve doğruluk oranlarını karşılaştırmıştır. ML SVM sınıflandırmasında %90.13, kNN sınıflandırmasında %92.27 sonuçlarını elde etmiştir. DL RF yönteminde %97.04, BİLSTM yönteminde ise %98.85 doğruluk oranına ulaşmıştır (Göker, 2023). Önerilen çalışmanın, diğer çalışmalardan en önemli farkı EEG sinyali 4 sn ‘lik epoklara ayrılırken %50 üst üste örtüşme uygulanmış olmasıdır. Epoklara ayrılan sinyallerde gürültü temizleme işlemi yapılmıştır. Welch metodu ile PSD’u elde edilmiş ve özellik çıkarımı yapılarak öznitelik vektörleri elde edilmiştir. Elde edilen öznitelik vektörüne Spearman korelasyon katsayısı yöntemi uygulanarak özellik seçimi yapılmış, sınıflandırma işlemleri ML yöntemlerinden SVM ve kNN ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen en iyi doğruluk oranı PCA uygulanan SVM ile %96.59 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuç aynı veri seti üzerinde AH tanısı gerçekleştiren diğer ML sınıflandırmaları ile karşılaştırıldığında en iyi doğruluk oranının elde edildiği görülmektedir. Sonuç olarak önerilen yöntem performansı AH tanısında umut verici olmuştur.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada EEG sinyallerinden Alzheimer hastalığının tanısı makine öğrenme yöntemleri ile belirlenmiştir. Çalışmada, Alzheimer hastalığı olan 24 kişi ile sağlıklı 24 kişinin EEG sinyalleri kullanılmıştır. EEG kanallarındaki veriler, Bağımsız Bileşen Analizi (ICA) değerleri kullanılarak otomatik olarak gürültüden arındırılmış ve her bir sinyalin zaman alanından spektral alana geçişi Welch yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Welch Spektral analizi sayesinde elde edilen Güç Spektral Yoğunluğu verilerinden, 20 farklı istatistiksel ve spektral özellik çıkarılmıştır. Her bir özelliğin hastalık durumu ile Spearman korelasyon katsayısı hesaplanarak, bu özelliklerden seçilecek olanları belirlemek üzere bir eşik değeri belirlenmiştir. Sonuç olarak, 9 önemli özellik seçilmiş ve yeni bir öznitelik vektörü oluşturulmuştur. Makine öğrenimi yöntemleri olarak Destek Vektör Makineleri (SVM) ve k-En Yakın Komşu (kNN) kullanılarak, bu yeni öznitelik vektörleri üzerinde eğitim ve test

işlemleri Temel Bileşen Analizi (PCA) uygulanmadan ve uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, doğruluk, duyarlılık, özgüllük, hassasiyet ve F-Skor gibi metrikler kullanılarak değerlendirilmiştir. Çalışmanın sonuçları, PCA uygulanan SVM yönteminin Alzheimer hastalığının teşhisinde en yüksek doğruluğu (%96.59) sağladığını göstermektedir. Bu sonuçlar, deneyimli uzmanların hastalık teşhisinde %85-93 arasında bir doğruluk elde ettiği ve bu sürecin uzun zaman aldığı düşünüldüğünde, önerilen yöntemin hem yüksek doğruluk oranına sahip olması hem de kısa sürede sonuç üretebilmesi sayesinde deneyimli profesyonellere yardımcı olabilecek potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

Kaynaklar

- AlSharabi, K., Salamah, Y. B., Abdurraqeeb, A. M., Aljalal, M., and Alturki, F. A. (2022). EEG signal processing for Alzheimer's disorders using discrete wavelet transform and machine learning approaches. *IEEE Access*, 10, 89781-89797.
- Aslan, Z. (2022). EEG sinyallerini kullanarak Alzheimer hastalığının otomatik tespiti için bilgisayar destekli tanı sistemi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 13(2), 213-220.
- Bairagi, V. (2018). EEG signal analysis for early diagnosis of Alzheimer disease using spectral and wavelet based features. *International Journal of Information Technology*, 10(3), 403-412.
- Benesty, J., Chen, J., and Huang, Y. (2008). On the importance of the Pearson correlation coefficient in noise reduction. *IEEE Transactions on Audio, Speech, and Language Processing*, 16(4), 757-765.
- Büyükgoze, S. (2019). Beyin Bilgisayar Arayüzleri ve Uygulama Alanları. Mühendislik Alanında Araştırma Makaleleri. Gece Kitaplığı. ISBN: 978-625-7958-40-0.

- Durongbhan, P., Zhao, Y., Chen, L., Zis, P., De Marco, M., Unwin, Z. C., ... and Sarrigiannis, P. G. (2019). A dementia classification framework using frequency and time-frequency features based on EEG signals. *IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering*, 27(5), 826-835.
- Falk, T. H., Fraga, F. J., Trambaiolli, L., and Anghinah, R. (2012). EEG amplitude modulation analysis for semi-automated diagnosis of Alzheimer's disease. *EURASIP Journal on Advances in Signal Processing*, 2012, 1-9.
- Fiscon, G., Weitschek, E., Cialini, A., Felici, G., Bertolazzi, P., De Salvo, S., ... and De Cola, M. C. (2018). Combining EEG signal processing with supervised methods for Alzheimer's patients classification. *BMC medical informatics and decision making*, 18(1), 1-10.
- Fontejn, H. M., Modat, M., Clarkson, M. J., Barnes, J., Lehmann, M., Hobbs, N. Z., ... and Alexander, D. C. (2012). An event-based model for disease progression and its application in familial Alzheimer's disease and Huntington's disease. *NeuroImage*, 60(3), 1880-1889.
- Garcés, M. A., and Orosco, L. L. (2008). EEG signal processing in brain-computer interface. In *Smart wheelchairs and brain-computer interfaces* (pp. 95-110). Academic Press.
- Ghanemi, A. (2015). Alzheimer's disease therapies: Selected advances and future perspectives. *Alexandria Journal of Medicine*, 51(1), 1-3.
- Göker, H. (2023). Detection of alzheimer's disease from electroencephalography (EEG) signals using multitaper and ensemble learning methods. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 28(1), 141-152.
- Göker, H. (2023). Welch Spectral Analysis and Deep Learning Approach for Diagnosing Alzheimer's Disease from Resting-State EEG Recordings. *Traitement du Signal*, 40(1).
- Günel, S. (2001). *Örüntü tanıma uygulamalarında alt uzay analiziyle öznitelik seçimi ve sınıflandırma*. Doktora tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kurita, T. (2019). Principal component analysis (PCA). *Computer Vision: A Reference Guide*, 1-4.
- Miltiadous, A., Gionanidis, E., Tzamourta, K. D., Giannakeas, N., and Tzallas, A. T. (2023). DICE-net: A Novel Convolution-Transformer Architecture for Alzheimer Detection in EEG Signals. *IEEE Access*.
- Morabito, F. C., Campolo, M., Ieracitano, C., Ebadi, J. M., Bonanno, L., Bramanti, A., ... and Bramanti, P. (2016, September). Deep convolutional neural networks for classification of mild cognitive impaired and Alzheimer's disease patients from scalp EEG recordings. In *2016 IEEE 2nd International Forum on Research and Technologies for Society and Industry Leveraging a better tomorrow (RTSI)* (pp. 1-6). IEEE.
- Parhi, K. K., and Ayinala, M. (2013). Low-complexity Welch power spectral density computation. *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, 61(1), 172-182.
- Patterson, C. (2018). World Alzheimer report 2018: the state of the art of dementia research: new frontiers. *Alzheimer's Disease International (ADI): London, UK*, 2(4), 14-20.
- Pineda, A. M., Ramos, F. M., Betting, L. E., and Campanharo, A. S. (2020). Quantile graphs for EEG-based diagnosis of Alzheimer's disease. *Plos one*, 15(6), e0231169.
- Sadık, E. Ş. (2022). Comparison Of Machine Learning Algorithms In The Detection Of Alzheimer's Disease. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (42), 1-5.
- Safi, M. S., and Safi, S. M. M. (2021). Early detection of Alzheimer's disease from EEG signals using Hjorth parameters. *Biomedical Signal Processing and Control*, 65, 102338.
- Smith, E. E., Reznik, S. J., Stewart, J. L., and Allen, J. J. (2017). Assessing and conceptualizing frontal EEG asymmetry: An updated primer on recording, processing, analyzing, and interpreting frontal alpha asymmetry. *International Journal of Psychophysiology*, 111, 98-114.
- Vecchio, F., Miraglia, F., Alù, F., Menna, M., Judica, E., Cotelli, M., and Rossini, P. M. (2020). Classification of Alzheimer's disease with respect to physiological aging with innovative EEG biomarkers in a machine learning implementation. *Journal of Alzheimer's Disease*, 75(4), 1253-1261.
- Xiao, C., Ye, J., Esteves, R. M., and Rong, C. (2016). Using Spearman's correlation coefficients for exploratory data analysis on big dataset. *Concurrency and Computation: Practice and Experience*, 28(14), 3866-3878.

Studying Optimum Values of Statistical Model Ingredients for (α,γ) and (γ,α) Reactions

Halim BÜYÜKUSLU^{1*} 

Abstract

In order to further develop nuclear models/functions, it is important to test various models and functions included in cross-section calculations based on different reaction types, energy ranges, and masses. In this study, the dependence of nuclear ingredients such as level density, α -nucleus optical model and γ -ray strength function on the cross-section were illustrated by making systematic calculations in the statistical model window. Reaction cross-section calculations were systematically performed for (α,γ) and (γ,α) reactions, which hold significant importance in astrophysics, on various target nuclei. Theoretical model calculations were compared with experimental data. For each set of experimental and calculated cross sections, the average deviation factor $\langle F \rangle$ values were determined. The best-fit models and functions for all incoming alpha and gamma energies and for all target nuclei were identified.

Keywords: (α,γ) and (γ,α) reactions, alpha optical models, level densities, strength functions, Talys 1.96

(α,γ) ve (γ,α) Reaksiyonları için İstatistiksel Model Bileşenlerinin Optimum Değerlerinin İncelenmesi

Öz

Tesir kesit hesaplamalarında yer alan çeşitli modellerin/fonksiyonların farklı reaksiyon türlerine, enerji aralıklarına ve kütlelere göre test edilmesi, nükleer modellerin daha fazla geliştirilmesi için önemlidir. Bu çalışmada, nükleer seviye yoğunluğu, α -çekirdek optik modeli ve γ -ray strength fonksiyonu gibi nükleer bileşenlerin tesir kesitine bağımlılığı istatistiksel model penceresinde sistematik hesaplamalar yapılarak gösterildi. Astrofizik reaksiyonlar arasında önemli bir yere sahip olan (α,γ) ve (γ,α) reaksiyonları için, çeşitli hedef çekirdeklerde, reaksiyon tesir kesiti hesaplamaları yapıldı. Teorik model hesaplamaları deneysel verilerle karşılaştırıldı. Deneysel ve hesaplanmış tesir kesitlerin her seti için ortalama sapma faktörü $\langle F \rangle$ değerleri belirlendi. Tüm alfa ve gama ışını gelme enerjileri ve tüm hedef çekirdekler için en uygun modeller/fonksiyonlar belirlendi.

Anahtar Kelimeler: (α,γ) ve (γ,α) reaksiyonları, alfa optik modeli, seviye yoğunluğu, strength fonksiyonları, Talys 1.96

¹ Giresun University, Giresun, Türkiye, halimbuyukuslu@gmail.com

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 24.09.2023

Kabul/Accepted: 08.02.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Introduction

(γ,α) reactions are an important member of the astrophysical reactions called the astrophysical p (or γ process) process. This process, also called the γ process, involves about 32 proton-rich nuclides between Se and Hg (Kiss et al., 2014; Rapp et al., 2002). The obtained data from (γ,α) reactions and the inverse (α,γ) reactions are valuable for solving various unknowns in this field. Despite the lack of experimental data, especially on the (γ,α) reaction, α induced reaction cross-section measurements have been made for many target nuclei by ATOMKI team in recent years (Gyürky et al., 2012; Mohr, 2011, 2013; Mohr et al., 2010, 2020; Szücs et al., 2018; Wilmes et al., 2002). In the mentioned studies, theoretical analyzes of the reactions were also carried out in great detail.

Many nuclear models, functions and their many parameters are taken into account in nuclear cross-section calculations (Büyüksulu, 2019). In order to obtain results that match the experimental data, all these models and parameters must be selected accurately (Kiss et al., 2018; Mohr et al., 2017). The (α,γ) nuclear reactions, which are the subject of astrophysical studies, occur at an incident energy of a few MeV. The compound reaction (CM) mechanism is more dominant in nuclear reactions at medium and low incident energies. Compound-nucleus was successfully formulated with the statistical Hauser–Feshbach (HF) model (Hauser and Feshbach, 1952). HF statistical model calculations, which can give results close to experimental data, are made using the accurate alpha optical model potential and potential parameters. The α -nucleus optical model potential is the essential ingredient for the calculation of α -induced reaction cross-sections at low energies. Also input parameters of level densities, γ -ray strength functions are required for nuclear model calculations. Parameters for various nuclear models can be accessed from the RIPL-3 library (Capote et al., 2009) and can also be offered as an option in nuclear reaction codes, as in our study.

In this study, the best values of the essential components of the nuclear statistical model were determined for the (α,γ) and (γ,α) reactions via the TALYS nuclear code. For this purpose, reaction cross-sections were systematically calculated for target nuclei for which experimental data were available. The models/functions to be explained in the next section were compared individually with the default values of the code, and each component was also calculated together for the most optimal value. Comparison of theoretical and experimental results was made using average deviation factor $\langle F \rangle$.

2. Models and Methods

Nuclear reaction cross sections that can be calculated with nuclear reaction models include the contributions of compound nuclei, pre-equilibrium and direct reaction mechanisms. Experimental

data of the (α,γ) and (γ,α) reactions in the literature consist of data containing nuclear reactions with incident energy that will allow the p process to occur. The effective temperature range for p-nucleus formation is $1.5 \leq T \leq 3.5$ considering the p-process. (Rauscher et al., 2013). The corresponding Gamow window is located at a few MeV for intermediate-mass nuclei like ^{64}Zn (Mohr et al., 2017). This energy values varies for different charge and alpha incident energy (Rauscher et al., 2013). It is expected that the compound nucleus contribution to be higher in the mentioned energy range (low and medium energy region). Therefore, the HF statistical model is preferred especially in p reaction process calculations such as theoretical reaction rates. In this study, all HF calculations were carried out with the TALYS 1.96 nuclear reaction code (Koning et al., 2007). The TALYS code is a very successful and widely used tool that can predict nuclear reactions with an incident energy of 200 MeV and a target nuclei mass greater than 12. HF statistical model components are affected by many different models, functions and their parameters. TALYS code allows users to choose these models and the parameters related to the models. Additionally, the code assigns default values for each parameter after installation.

Level Densities (LD), Alfa-nucleus Optical Models (αOM), γ -ray strength functions (STR) are the ingredients that make an essential contribution to the reaction cross-section calculations for (α,γ) and (γ,α) reactions. In addition, at high energies (above approximately 15-20 MeV) it is necessary to take into account the contributions of the pre-equilibrium reaction mechanism (PRE). In this study, PRE-contribution was also added for the (γ,α) reactions due to the high gamma incident energy. The TALYS 1.96 code provides as many options as possible for all these components, ensuring the best calculation result is achieved. The model options offered by the TALYS code for the three components mentioned are listed in Table 1. Details of each alternative model and functions are given in the corresponding reference.

Table 1. References and Talys input parameter keywords of the Models/Functions in the study

<i>The Alpha Optical Model Potentials (αOMP)</i>	<i>Ref.</i>	<i>Talys Keyword</i>
Watanabe folding approach with Koning-Delaroche nucleon potentials	(Koning and Delaroche, 2003; Watanabe, 1958)	alphaomp 1
Alpha potential of McFadden and Satchler	(McFadden and Satchler, 1966)	alphaomp 2
Alpha potential of Demetriou and Goriely, table 1.	(Demetriou et al., 2002)	alphaomp 3
Alpha potential of Demetriou and Goriely, table 2	(Demetriou et al., 2002)	alphaomp 4
Demetriou, Grama and Goriely double folding dispersive potential	(Demetriou et al., 2002)	alphaomp 5
Alpha potential of Avrigeanu et al.	(Avrigeanu et al., 2014)	alphaomp 6*
Alpha potential of Nolte et al.	(Nolte et al., 1987)	alphaomp 7
Alpha potential of Avrigeanu et al.	(Avrigeanu et al., 1994)	alphaomp 8

Phenomenological and Microscopic Level Density Models (LDM)

Constant Temperature + Fermi gas model (CTM)	(Gilbert and Cameron, 1965)	ldmodel 1*
Back-shifted Fermi gas Model (BFM)	(Dilg et al., 1973)	ldmodel 2
Generalised Superfluid Model (GSM)	(Ignatyuk et al., 1993)	ldmodel 3
Skyrme-Hartree-Fock-Bogoluybov level densities from numerical tables	(Goriely et al., 2001)	ldmodel 4
Gogny-Hartree-Fock-Bogoluybov level densities from numerical tables	(Goriely et al., 2008)	ldmodel 5
Temperature-dependent Gogny-Hartree-Fock-Bogoluybov level densities from numerical tables	(Hilaire et al., 2012)	ldmodel 6

E1 gamma-ray strength functions (γ SF)

Kopecky-Uhl generalized Lorentzian	(Kopecky and Uhl, 1990)	strength 1
Brink-Axel Lorentzian	(Axel, 1962; Brink, 1957)	strength 2*
Hartree-Fock BCS tables	(Goriely and Khan, 2002)	strength 3
Hartree-Fock-Bogoliubov tables	(Goriely et al., 2004)	strength 4
Goriely's hybrid model	(Goriely, 1998)	strength 5
Goriely T-dependent HFB	(Goriely et al., 2004)	strength 6
the temperature-dependent relativistic mean field [32], and	(Daoutidis and Goriely, 2012)	strength 7
the Gogny D1M HFB and quasiparticle random-phase approximation	(Goriely et al., 2018)	strength 8
SMLO	(Goriely and Plujko, 2019)	strength 9

Pre-equilibrium Reaction Models

Exciton model: Analytical transition rates with energy-dependent matrix element	(Gruppelaar et al., 1986; Koning and Duijvestijn, 2004)	preeqmode 1
Exciton model: Numerical transition rates with energy-dependent matrix element	(Gruppelaar et al., 1986; Koning and Duijvestijn, 2004)	preeqmode 2*
Exciton model: Numerical transition rates with optical model for collision probability	(Gruppelaar et al., 1986; Koning and Duijvestijn, 2004)	preeqmode 3

*TALYS default value

Experimental data were compiled from the EXFOR library (Otuka et al., 2014). For the (α, γ) reaction calculations, experimental data from 26 target nuclei with incident energies between 2,7 MeV and 40,7 MeV were used. And for the (γ, α) reaction calculations, experimental data from 7 target nuclei with incident energies between 14 MeV and 27 MeV were used. It can be said that experimental data for the (γ, α) reaction is quite lacking. While experimental data were taken from the EXFOR library, those measured in recent years were preferred. References and incident energy ranges of experimental data taken from the EXFOR library are shown in Table 2.

Table 2. Reaction target nucleus, experimental data EXFOR references, projectile incident energy, best fit combinations of model/function sets and <F> for the sets

Target nuclei for (γ, α) reaction	EXFOR ref. number (SUBENT)	Gamma ray energy range (MeV)	Model/Function Set*	<F>
⁵¹ V	M0894003	15.5-25.1	ldmodel_4/strengthe1_5/preeqmode_2	2.11
⁶⁵ Cu	M0894002	15-24.9	ldmodel_6/strengthe1_7/preeqmode_2	7.22
⁷⁶ Ge	M0894005	16-25	ldmodel_5/strengthe1_5/preeqmode_3	1.88
⁸⁷ Rb	M0273013	15-27	ldmodel_1/strengthe1_3/preeqmode_3	1.73
⁹³ Nb	M0894004	14-24.9	ldmodel_6/strengthe1_5/preeqmode_2	6.17
⁹⁶ Zr	M0894006	16.5-24.9	ldmodel_6/strengthe1_7/preeqmode_3	2.69
¹⁷⁰ Er	M0894007	19.5-24.9	ldmodel_6/strengthe1_1/preeqmode_1	2.36

Target nuclei for (α, γ) reaction	EXFOR ref. number (SUBENT)	Projectile energy range (MeV)	Parameter/Model Set*	<F>
³⁴ S	F0824003	2.7-5.8	ldmodel_6/strengthe1_5/alphaomp_3	1.29
³⁷ Cl	C0669002	2.9-5.2	ldmodel_2/strengthe1_5/alphaomp_5	1.8
⁴² Ca	A0310002	3.3-5.6	ldmodel_4/strengthe1_1/alphaomp_3	1.24
⁵⁸ Ni	P0072002	12.2-33.1	ldmodel_2/strengthe1_2/alphaomp_5	6,15
⁶⁰ Ni	C2181002	5.3-7.3	ldmodel_1/strengthe1_5/alphaomp_3	1.09
⁶² Ni	O1534002	4.9-8.9	ldmodel_3/strengthe1_5/alphaomp_6	1.13
⁶³ Cu	C1050002	5.8-8.6	ldmodel_1/strengthe1_1/alphaomp_7	9.31
⁶⁵ Cu	O1761004	5.1-8	ldmodel_3/strengthe1_2/alphaomp_4	1.23
⁷⁴ Ge	C2196004	8.9-11.4	ldmodel_6/strengthe1_7/alphaomp_1	1.11
⁹⁰ Zr	C2453002	7.8-11.8	ldmodel_1/strengthe1_1/alphaomp_1	4.74
⁹² Mo	O1761002	7.6-10.8	ldmodel_4/strengthe1_9/alphaomp_5	1.2
⁹⁶ Ru	A0451002	7.3-10.9	ldmodel_1/strengthe1_1/alphaomp_1	21.3
¹⁰² Pd	C2453003	9.2-11.9	ldmodel_1/strengthe1_7/alphaomp_1	2.69
¹⁰⁶ Cd	D4169002	8.4-12.5	ldmodel_6/strengthe1_2/alphaomp_4	1.25
¹⁰⁷ Ag	D4328002	8.8-12.9	ldmodel_3/strengthe1_1/alphaomp_8	1.71
¹¹³ In	C1715002	9-14.1	ldmodel_3/strengthe1_6/alphaomp_1	1.15
¹¹⁵ In	D4385002	9.1-16.1	ldmodel_3/strengthe1_7/alphaomp_8	1.12
¹¹⁵ Sn	D0652007	9.5-15.2	ldmodel_3/strengthe1_1/alphaomp_2	36.47
¹²¹ Sb	D4393004	11.4-13.9	ldmodel_3/strengthe1_3/alphaomp_2	1.12
¹²⁴ Xe	D4365002	10.4-14.4	ldmodel_4/strengthe1_1/alphaomp_1	9.34
¹²⁷ I	C0720007	10.2-40.7	ldmodel_6/strengthe1_5/alphaomp_7	3.59
¹³⁰ Ba	D4271002	11.9-16.4	ldmodel_5/strengthe1_8/alphaomp_5	1.27
¹³⁶ Xe	P0072003	13.4-38.6	ldmodel_6/strengthe1_1/alphaomp_5	2.38
¹³⁹ La	P0029002	14.7-34.6	ldmodel_6/strengthe1_7/alphaomp_4	2.38
¹⁶² Er	D4318002	11.4-16.4	ldmodel_3/strengthe1_8/alphaomp_4	1.2
¹⁶⁸ Yb	O2178003	13.4-15	ldmodel_3/strengthe1_2/alphaomp_2	1.2

*Models/Functions were given with their Talys input keywords

Statistical analysis methods such as average deviation factor <F> are used to determine the quality of the comparison of experimental data and theoretical calculations. In order to determine the best model/function set, <F> value was calculated for both reactions for all target nucleus and each incident energy. An average deviation factor is defined by

$$\langle F \rangle = 10^{\sqrt{s}} \quad s = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\log \sigma_{exp} - \log \sigma_{theo})^2 \quad (1)$$

3. Results and Discussion

Calculations to obtain the optimum function and model set are divided into two parts. The first part of the calculations is the calculation of all combinations of the α OM, LD and STR models that the TALYS code gives as options. For the (α,γ) reaction, 432 combinations (8 for α OM, 6 for LD and 9 for STR) were calculated for each 26 target nuclei. On the other hand, for (γ,α) reaction, 162 combinations (3 for PRE, 6 for LD and 9 for STR) were calculated for each 7 target nuclei. The model set in which the lowest $\langle F \rangle$ value is achieved, in other words, the cross-section values that overlap with the experimental data are obtained, is given in Table 2 for each target nuclei.

In the second part of the calculations, while all other models and functions were at default settings, the options for α OM, LD, STR and PRE were calculated separately. In this case, models that gives best agreement with experimental data were identified among 8 α OM, 6 LD and 9 STR models for the (α,γ) reaction and among 2 PRE, 6 LD and 9 STR for the (γ,α) reactions. For this second case, a separate categorization was made according to the target nucleus mass and its incident energy. Their graphics are given in Figure 1-3. The model numbers that give the most compatible calculations with the experimental cross-section according to $\langle F \rangle$ values are shown with histogram graphics.

3.1. (α,γ) reaction calculations

Calculations were carried out with a combination of α OM, LD, STR options to reach the best-fit results. Best-fit combinations and calculated average deviation factors $\langle F \rangle$ were listed in Table 2 for 26 target nuclei. $\langle F \rangle$ factor varies between 1.09-36.47. Best-fit calculation is obtained from a ldmodel_1, strength1_5, alphaomp_3 for the ^{60}Ni nucleus.

The results obtained for the (α,γ) reactions in Fig. 1 are divided into two groups as target nucleus mass number less than 74 (8 nuclei) and larger (18 nuclei). It seems that aomp_2 and aomp_4, among the alpha optical model versions used for $A > 74$ nuclei, are more compatible. Among the γ -ray strength functions, the first and second (strength_1 and strength_2) are clearly the best strength functions, while ldmodel_3 is the most successful model for LD. For $A < 74$ nuclei, there is no model that stands out from the alpha optical models and LD models, but it can be said that the 1st and 7th functions (strength_1 and strength_7) are successful among the γ -ray strength functions.

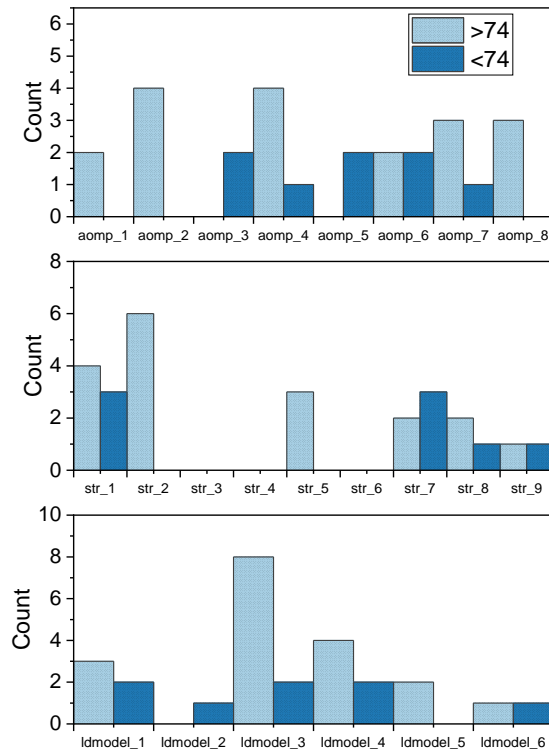


Figure 1. Histogram showing the best fit number of models for the (α, γ) reaction on <74 and >74 target mass number range

A comparison of the models used at different alpha energies for the (α, γ) reaction is given in Fig. 2. In Fig. 2 (a), calculations were made for 26 target nuclei up to incident energies specified in the corresponding reference. We cannot say that the alpha optical models used give very different values from each other. Only 4th model (aomp_4) seems to make slightly more optimal calculations. Among the LD models, third and 4th models have a clear superiority in a wider energy range, while strength_1, strength_2 and strength_7 are successful among the γ -ray strength functions. In the 14-15 MeV energy region (Fig. 2 (b)), all of them are similar except the 9th (aomp_9) alpha optical models. It can be said that 3rd and 5th models in LD and all functions except the 5th and 6th functions in γ -ray strength functions are successful. The histogram graph of the calculations made for the alpha incident energy below 10 MeV in the reaction on 17 target nuclei is given in Fig.2 (c). It is seen that all alpha optical models, except the 1st and 9th models, give similar successful calculation results. 1st, 3rd and 4th LD models were appeared in more successful calculations. Finally, for γ -ray strength functions, the 1st, 7th and 8th functions are more compatible with the experimental data.

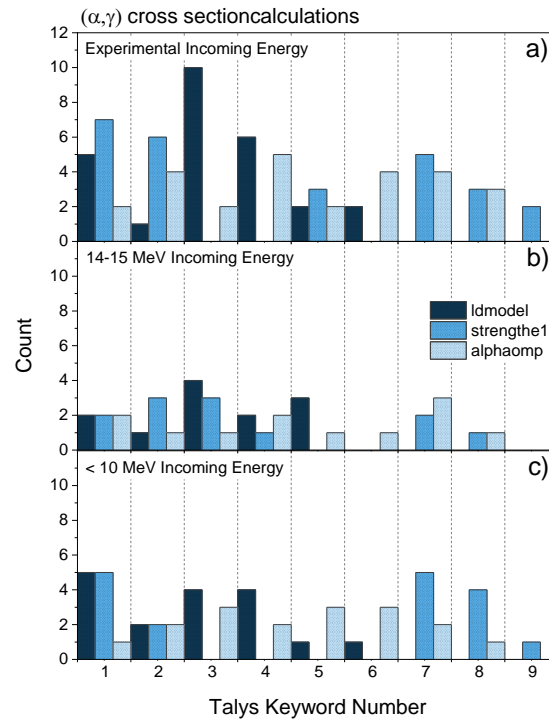


Figure 2. Histogram showing the best fit number of models for the (α,γ) reaction a) up to experimental incoming energy b) at the incoming energy range 14-15 MeV c) below the 10 MeV incoming energy. Horizontal numbers correspond to the models' keywords in the Talys code.

3.2. (γ,α) reaction calculations

Best-fit (γ,α) reaction cross-sections for 7 target nuclei were calculated via combinations of Level density, γ -ray strength functions and pre-equilibrium model options. Due to the high incoming energy value, models of the pre-equilibrium nuclear reaction mechanism were also included in this part of the calculations. Fit combinations and calculated average deviation factors $\langle F \rangle$ were listed in Table 2. $\langle F \rangle$ factor has its lowest value at 1.73 and its highest value at 7.22. Best-fit calculation is obtained from a ldmodel_1, strengthe1_3, preeqmode_3 for the ^{87}Rb nucleus.

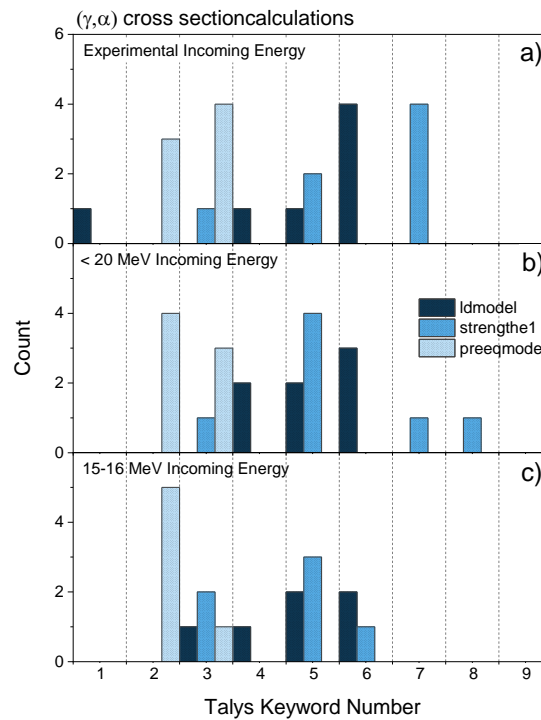


Figure 3. Histogram showing the best fit number of models for the (γ,α) reaction a) up to experimental incoming energy b) below the 20 MeV incoming energy c) at the incoming energy range 15-16 MeV. Horizontal numbers correspond to the models' keywords in the Talys code.

In Fig. 3, a comparison of the models used at different gamma energies for the (γ,α) reaction is given. In Fig. 3 (a), calculations were made for 7 target nuclei up to incident energies specified in the corresponding reference. Although pre-equilibrium model preeqmode_1 was included in the calculations, it did not make it to the success list. Among the pre-equilibrium models used, preeqmode_3 had the smallest $\langle F \rangle$ value, only one more value than preeqmode_2. ldmodel_6 from LD models and strength_7 from γ -ray strength functions are clearly more successful. In Fig3 (b), which shows the incident energy region below 20 MeV, 2th model from pre-equilibrium models and the 6th model among the LD models are as successful as the previous. Among the γ -ray strength functions, strength_5 clearly achieved the highest number of successes. Finally, in the calculations made for 6 nuclei in the 15-16 MeV energy region (Fig.3 (c)), preeqmode_2 is by far superior to the pre-equilibrium models. All LD models have achieved success rates close to each other. Among the γ -ray strength functions, strength_5 achieved more successful calculations.

4. Conclusions

Within the framework of the statistical model, various models/functions that affect the reaction cross-section value were tested for (α,γ) and (γ,α) reactions. For the (α,γ) reactions, 26 experimental data were considered, while for the (γ,α) reaction, fewer experimental data (only 6 target nuclei) were

found. The cross-section calculations were made using the options α +nucleus optical model (for (α,γ) reactions), level density, γ -ray strength function and pre-equilibrium model (for (γ,α) reaction), both together and separately. The best model and model set combinations were determined.

In the calculations made by taking the models into account together, the Temperature-dependent Gogny-Hartree-Fock-Bogoluybov level density model appeared more frequently among the best 162 combinations for the (γ,α) reactions. The pre-equilibrium model and γ -ray strength function options showed a more homogeneous distribution. among the level densities, the Generalized Superfluid Model (GSM) and among the γ -ray strength functions, the Kopecky-Uhl generalized Lorentzian function were more in the best combination for the (α,γ) reactions.

Individual model calculations differed within each mass range and energy range. This result is due to the energy and mass ranges for which the models are valid. For example, while the number of most successful models is approximately equal in the <74 region, the Brink-Axel Lorentzian function and the Generalized Superfluid Model (GSM) model give the best results in the >74 region. In energy ranges, the Generalized Superfluid Model (GSM) model was approximately the best at all energies for the (α,γ) reactions, while Temperature-dependent Gogny-Hartree-Fock-Bogoluybov level densities got the best results for the (γ,α) reaction. In this part of the calculations, the first pre-equilibrium model (Exciton model: Numerical transition rates with optical model for collision probability) could not be found successful for both reaction types.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.

References

- Avriganu, V., Avriganu, M., and Mănăilescu, C. (2014). Further explorations of the α -particle optical model potential at low energies for the mass range $A \approx 45 - 209$. *Physical Review C*, 90(4), 044612.
- Avriganu, V., Hodgson, P. E., and Avriganu, M. (1994). Global optical potentials for emitted alpha particles. *Physical Review C*, 49(4), 2136–2141.
- Axel, P. (1962). Electric Dipole Ground-State Transition Width Strength Function and 7-Mev Photon Interactions. *Physical Review*, 126(2), 671–683.
- Brink, D. M. (1957). Individual particle and collective aspects of the nuclear photoeffect. *Nuclear Physics*, 4(C), 215–220.
- Büyüksulu, H. (2019). Parametrization study for the estimation of light particles (p, d, ^3He , α) induced total reaction cross sections of target mass greater than 9 within the energy range of 10–200 MeV. *Radiation Physics and Chemistry*, 165, 108431.
- Capote, R., Herman, M., Obložinský, P., Young, P. G., Goriely, S., Belgya, T., Ignatyuk, A. V., Koning, A. J., Hilaire, S., Plujko, V. A., Avriganu, M., Bersillon, O., Chadwick, M. B., Fukahori, T., Ge, Z., Han, Y., Kailas, S., Kopecky, J., Maslov, V. M., ... Talou, P. (2009). RIPL – Reference Input Parameter Library

- for Calculation of Nuclear Reactions and Nuclear Data Evaluations. *Nuclear Data Sheets*, 110(12), 3107–3214.
- Daoutidis, I., and Goriely, S. (2012). Large-scale continuum random-phase approximation predictions of dipole strength for astrophysical applications. *Physical Review C*, 86(3), 034328.
- Demetriou, P., Grama, C., and Goriely, S. (2002). Improved global α -optical model potentials at low energies. *Nuclear Physics A*, 707(1–2), 253–276.
- Dilg, W., Schantl, W., Vonach, H., and Uhl, M. (1973). Level density parameters for the back-shifted fermi gas model in the mass range $40 < A < 250$. *Nuclear Physics A*, 217(2), 269–298.
- Gilbert, A., and Cameron, A. G. W. (1965). A composite nuclear-level density formula with shell corrections. *Canadian Journal of Physics*, 43(8), 1446–1496.
- Goriely, S. (1998). Radiative neutron captures by neutron-rich nuclei and the r-process nucleosynthesis. *Physics Letters B*, 436(1–2), 10–18.
- Goriely, S., Hilaire, S., and Koning, A. J. (2008). Improved microscopic nuclear level densities within the Hartree-Fock-Bogoliubov plus combinatorial method. *Physical Review C*, 78(6), 064307.
- Goriely, S., Hilaire, S., Péru, S., and Sieja, K. (2018). Gogny-HFB+QRPA dipole strength function and its application to radiative nucleon capture cross section. *Physical Review C*, 98(1), 014327.
- Goriely, S., and Khan, E. (2002). Large-scale QRPA calculation of E1-strength and its impact on the neutron capture cross section. *Nuclear Physics A*, 706(1–2), 217–232.
- Goriely, S., Khan, E., and Samyn, M. (2004). Microscopic HFB + QRPA predictions of dipole strength for astrophysics applications. *Nuclear Physics A*, 739(3–4), 331–352.
- Goriely, S., and Plujko, V. (2019). Simple empirical E1 and M1 strength functions for practical applications. *Physical Review C*, 99(1), 014303.
- Goriely, S., Tondeur, F., and Pearson, J. M. (2001). A hartree–fock nuclear mass table. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 77(2), 311–381.
- Gruppelaar, H., Nagel, P., and Hodgson, P. E. (1986). Pre-equilibrium processes in nuclear reaction theory. *The state-of-the-art and beyond*. 9:7.
- Gyürky, Gy., Mohr, P., Fülöp, Zs., Halász, Z., Kiss, G. G., Szücs, T., and Somorjai, E. (2012). Relation between total cross sections from elastic scattering and α -induced reactions: The example of ^{64}Zn . *Physical Review C*, 86(4), 041601.
- Hauser, W., and Feshbach, H. (1952). The Inelastic Scattering of Neutrons. *Physical Review*, 87(2), 366–373.
- Hilaire, S., Girod, M., Goriely, S., and Koning, A. J. (2012). Temperature-dependent combinatorial level densities with the DIM Gogny force. *Physical Review C*, 86(6), 064317.
- Ignatyuk, A. V., Weil, J. L., Raman, S., and Kahane, S. (1993). Density of discrete levels in $\text{Sn}116$. *Physical Review C*, 47(4), 1504–1513.
- Kiss, G. G., Szücs, T., Mohr, P., Török, Zs., Huszánk, R., Gyürky, Gy., and Fülöp, Zs. (2018). α -induced reactions on $\text{In}115$: Cross section measurements and statistical model analysis. *Physical Review C*, 97(5), 055803.
- Kiss, G. G., Szücs, T., Rauscher, T., Török, Z., Fülöp, Z., Gyürky, G., Halász, Z., and Somorjai, E. (2014). Alpha induced reaction cross section measurements on ^{162}Er for the astrophysical γ process. *Physics Letters B*, 735, 40–44.
- Koning, A. J., and Delaroche, J. P. (2003). Local and global nucleon optical models from 1 keV to 200 MeV. *Nuclear Physics A*, 713(3–4), 231–310.
- Koning, A. J., and Duijvestijn, M. C. (2004). A global pre-equilibrium analysis from 7 to 200 MeV based on the optical model potential. *Nuclear Physics A*, 744, 15–76.
- Koning, A. J., Hilaire, S., and Duijvestijn, M. C. (2007, May 21). TALYS-1.0. *ND2007*.
- Kopecky, J., and Uhl, M. (1990). Test of gamma-ray strength functions in nuclear reaction model calculations. *Physical Review C*, 41(5), 1941–1955.
- McFadden, L., and Satchler, G. R. (1966). Optical-model analysis of the scattering of 24.7 MeV alpha particles. *Nuclear Physics*, 84(1), 177–200.
- Mohr, P. (2011). Total reaction cross sections from ^{141}Pr (α, α) ^{141}Pr elastic scattering and α -induced reaction cross sections at low energies. *Physical Review C*, 84(5), 055803.
- Mohr, P. (2013). Total reaction cross section σ_{reac} of α -induced reactions from elastic scattering: The example ^{140}Ce (α, α) ^{140}Ce . *Physical Review C*, 87(3), 035802.
- Mohr, P., Fülöp, Zs., Gyürky, Gy., Kiss, G. G., and Szücs, T. (2020). Successful Prediction of Total α -Induced Reaction Cross Sections at Astrophysically Relevant Sub-Coulomb Energies Using a Novel Approach. *Physical Review Letters*, 124(25), 252701.

- Mohr, P., Galaviz, D., Fülöp, Zs., Gyürky, Gy., Kiss, G. G., and Somorjai, E. (2010). Total reaction cross sections from elastic α -nucleus scattering angular distributions around the Coulomb barrier. *Physical Review C*, 82(4), 047601.
- Mohr, P., Gyürky, Gy., and Fülöp, Zs. (2017). Statistical model analysis of α -induced reaction cross sections of Zn64 at low energies. *Physical Review C*, 95(1), 015807.
- Nolte, M., Machner, H., and Bojowald, J. (1987). Global optical potential for α particles with energies above 80 MeV. *Physical Review C*, 36(4), 1312–1316.
- Otuka, N., Dupont, E., Semkova, V., Pritychenko, B., Blokhin, A. I., Aikawa, M., Babykina, S., Bossant, M., Chen, G., Dunaeva, S., Forrest, R. A., Fukahori, T., Furutachi, N., Ganesan, S., Ge, Z., Gritzay, O. O., Herman, M., Hlavač, S., Kato, K., ... Zhuang, Y. (2014). Towards a More Complete and Accurate Experimental Nuclear Reaction Data Library (EXFOR): International Collaboration Between Nuclear Reaction Data Centres (NRDC). *Nuclear Data Sheets*, 120, 272–276.
- Rapp, W., Heil, M., Hentschel, D., Käppeler, F., Reifarh, R., Brede, H. J., Klein, H., and Rauscher, T. (2002). α - and neutron-induced reactions on ruthenium isotopes. *Physical Review C*, 66(1), 015803.
- Rauscher, T., Dauphas, N., Dillmann, I., Fröhlich, C., Fülöp, Z., and Gyürky, G. (2013). Constraining the astrophysical origin of the p-nuclei through nuclear physics and meteoritic data. *Reports on Progress in Physics*, 76(6), 066201.
- Szücs, T., Kiss, G. G., Gyürky, G., Halász, Z., Fülöp, Z., and Rauscher, T. (2018). Cross section of α -induced reactions on iridium isotopes obtained from thick target yield measurement for the astrophysical γ process. *Physics Letters B*, 776, 396–401.
- Watanabe, S. (1958). High energy scattering of deuterons by complex nuclei. *Nuclear Physics*, 8(C), 484–492.
- Wilmes, S., Wilmes, V., Staudt, G., Mohr, P., and Hammer, J. W. (2002). The $^{15}\text{N}(\alpha,\gamma)^{19}\text{F}$ reaction and nucleosynthesis of ^{19}F . *Physical Review C*, 66(6), 065802.

Uzay Hareketinde Bir Katı Cismin Kinematik Diferansiyel Geometrisi

Saime Şule AKSAKAL^{1*} 

Öz

Bu çalışmanın iki bölümünden birincisi; diğer bölümün daha iyi anlaşılabilmesi için temel kavramları olan diferansiyel geometri ve kinematikle ilgilidir. İkinci bölümde ise bir düzlem yüzeye komşu bir nokta tanımlanmıştır. Belirtilen noktanın sabit olması için gerekli ve yeterli koşullar sunulmuştur. Regle yüzeye adjoint bir A noktasının geometrik yeri olan eğrinin özellikleri, regle yüzeyin özellikleriyle bağdaştırılarak incelenir.

Anahtar Kelimeler: Dağılma parametresi, Regle yüzey, Euler-Savary formülü, Yapı denklemleri, Striksiyon eğrisi, Kinematik.

Kinematic Differential Geometry of a Rigid Body in Space Movement

Abstract

This thesis is structured into two chapters. The first chapter introduces basic concepts in differential geometry and kinematics to facilitate understanding. The second chapter defines the adjoint point to a ruled surface and presents the conditions for this point to be fixed. The analysis of the properties of the curve formed by the A point adjacent to the ruled surfaces is conducted by correlating it with the properties of the ruled surface.

Keywords: Distribution parameter, Ruled surface, Euler-Savary formulas, Construction equations, Striction curve, Kinematics.

¹Giresun Üniversitesi, Matematik Bölümü, Giresun, Türkiye, sule.aksakal@giresun.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 09.10.2023

Kabul/Accepted: 01.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Regle yüzeylerin tanımı başlangıçta G. Monge (1850) tarafından yapılmış, daha sonra konuya ek olarak V. Hlavaty (1945) ve J. Hoschek (1973) tarafından doğruların 1- parametrelili ailesi konuları araştırılmıştır. Bir doğrunun seçilen bir dayanak eğrisi boyunca hareket etmesiyle oluşturulan regle yüzeylerden mühendislik, mimarlık, kinematik, bilgisayar programları ve mekanik gibi çeşitli alanlarda yararlanılmaktadır. Ayrıca özel olarak açılabilir regle yüzeyler; hareket analizi, nesne tanıma sistemleri, gemi ürünlerinin üretimi, katı cisim simülasyonunda kullanılmaktadır [Saçlı (2013); Sevinç ve Samancı (2022)].

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmanın bulgu ve tartışma kısmını daha iyi anlamak için temel kavramlara ayırdığımız ikinci kısım, üç alt başlıktan meydana gelmektedir. İlk alt başlık çizgilerin uzaydaki hareketlerine; ikinci alt başlık eğriler teorisine ve üçüncü alt başlık ise yüzeylere odaklanmıştır.

2.1. Çizgilerin Uzayındaki Hareketler

Tanım 2.1.1. T, L cismi üzerinde bir vektör uzayı; K ise boştan farklı bir cümle olsun. Eğer $\psi: K \times K \rightarrow T$ fonksiyonu, her $P, Q \in K$ noktaları için $\overrightarrow{PQ} \in T$ tanımı altında aşağıdaki özellikleri sağlıyorsa, K cümlesi T ile birleştirilmiş bir afin uzay olarak adlandırılır.

$$i) \forall P \in K \text{ ve } \forall \alpha \in T \text{ iken } \overrightarrow{PQ} = \alpha$$

$$ii) \forall P, Q, R \in K \text{ olmak üzere } \overrightarrow{PR} = \overrightarrow{PQ} + \overrightarrow{QR}$$

şartlarını sağlayan bir tek $Q \in K$ noktası vardır. \overrightarrow{PQ} vektörü başlangıç noktası P ve uç noktası Q olan bir vektördür. K 'nın boyutu $boyK=boyT$ şeklinde tanımlıdır.

T bir vektör uzayı, K ise T ile birleşen bir reel afin uzay olsun. T ' de tanımlanan bir $\langle, \rangle : T \times T \rightarrow \mathbb{R}$ iç çarpım işlemi aracılığıyla K ' da diklik, açı, uzunluk gibi metrik özellikleri tanımlayabiliriz. Bu durumda K afin uzayı artık bir Öklid uzayı olarak adlandırılır ve E^n ile temsil edilir [Hacısalıhoğlu (1983)].

Tanım 2.1.2. n boyutlu E^n Öklid Uzayında yer alan bir P noktasının E^n ' de bir afin koordinat sistemine göre koordinatları (p_1, p_2, \dots, p_n) olarak verilsin. $p_i = E^n \rightarrow \mathbb{R}$ koordinatlarına E^n ' nin i -yinci koordinat fonksiyonu adı verilir. \mathbb{R}^n standart reel afin uzayı iken \mathbb{R}^n ' de bir $\langle, \rangle : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ iç çarpımı $\forall P, Q \in \mathbb{R}^n$ için $\langle, \rangle (P, Q) = \langle P, Q \rangle = \sum_{i=1}^n p_i q_i$ şeklinde tanımlansın. Bu iç çarpıma

\mathbb{R}^n , de Öklid iç çarpımı veya standart iç çarpım denir. Standart iç çarpımın tanımlandığı bu \mathbb{R}^n vektör uzayıyla birleşen \mathbb{R}^n afin uzayına n - boyutlu standart Öklid uzayı adı verilir ve E^n ile temsil edilir [Hacısalıhoğlu (1983)].

Tanım 2.1.3. E_1^n ve E_2^n , \mathbb{R}_1^n ve \mathbb{R}_2^n iç çarpım uzaylarıyla birleşen Öklid uzayları olsun. Bir $f: E_1^n \rightarrow E_2^n$ afin dönüşümü $\forall \alpha, \beta \in \mathbb{R}_1^n$ için $\langle \psi(\alpha), \psi(\beta) \rangle = \langle \alpha, \beta \rangle$ koşulunu gerçekleyebilen bir $\psi: \mathbb{R}_1^n \rightarrow \mathbb{R}_2^n$ lineer dönüşümü ile birleşebiyorsa f ye bir izometri denir [Hacısalıhoğlu (1983)].

Tanım 2.1.4. n – boyutlu E^n Öklid uzayının bir izometrisi f olsun. E^n , de bulunan bir $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ Öklid koordinat sistemine göre f nin matris formundaki gösterimi $A \in O(n)$ ve $C \in \mathbb{R}_1^n$ olmak üzere $\begin{bmatrix} X' \\ I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & C \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ 1 \end{bmatrix}$ şeklindedir. f ye E^n de bir hareket adı verilir.

$A \in O(n)$ olduğunda $\det A = \pm 1$ olmaktadır. Eğer bu A matrisinin determinanı pozitif ise f' ye direkt hareket; determinant negatif ise f' ye karşıt hareket denir. Bu çalışmada hareket ifadesi yalnız kullanıldığında direkt hareketleri temsil edecektir. Direkt hareketler, direkt dönme ve öteleme olmak üzere iki tür hareketin bileşimidir.

Eğer E^n Öklid uzayında bir izometri olan f için $f(0) = 0$ koşulunu sağlayan bir $O \in E^n$ noktası mevcut ise f ye "O" noktası etrafında bir dönme denir [Hacısalıhoğlu (1983)].

Tanım 2.1.5. E^n Öklid uzayının bir f izometrisi ve $\forall X \in E^n$ için $f(X) = X + h$ koşulunu sağlayan bir ve tek $h \in E^n$ noktası mevcut ise f dönüşümüne E^n uzayının h ile gösterilen bir ötelemesi adı verilir [Hacısalıhoğlu (1983)].

E^3 uzayında bulunan 1- parametrelili hareketlerde E^3 uzayının doğruları regle yüzeyler teorisi açısından büyük önem taşımaktadır. Doğrular E^3 uzayının doğrusal nokta cümleleridir. Bu nedenle E^3 Öklid uzayını sadece doğrulardan oluşmuş bir uzay olarak kabul edecek ve E^3 , e çizgiler uzayı adını vereceğiz.

Tanım 2.1.6. Uzay hareketi H/H' nin $\begin{bmatrix} A & C \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ matrisi üzerinde dönmeyi temsil eden $A \in O(3)$ ve ötelemeyi temsil eden $C \in \mathbb{R}_1^3$ matrisleri, $A = A(t)$ ve $C = C(t)$ olarak belirli tek bir t reel parametresine ait diferensiyellenebilir fonksiyonlarıysa H/H' hareketine 1-parametrelili uzay hareketi adı verilir [Hacısalıhoğlu (1983)].

2.2.Eğriler Teorisi

Tanım 2.2.1. $I \subseteq \mathbb{R}$ açık bir aralık iken (I, α) koordinat komşuluğunda tanımlı $\alpha(I) \subset E^n$ fonksiyonuna α eğrisi adı verilir, $\alpha: I \rightarrow E^n$, $I \subseteq \mathbb{R}$ ile ifade edilir [Hacısalıhoğlu (1983)].

Tanım 2.2.2. $M \subset E^n$ eğrisi (I, α) koordinat komşuluğunda tanımlansın. $\|\alpha'\|: I \rightarrow \mathbb{R}$ iken $t \rightarrow \|\alpha'(t)\|$ olarak tanımlı $\|\alpha'\| \in \mathbb{R}$ sayısına M nin (I, α) koordinat komşuluğunda yer alan $\alpha(t)$ noktasındaki skalar hızı denir [Hacısalıhoğlu (1983)].

Tanım 2.2.3. (I, α) koordinat komşuluğunda tanımlı bir $M \subset E^n$ eğrisi için $\forall s \in I$ için $\|\alpha'(s)\| = 1$ ise M eğrisi (I, α) ' ya göre birim hızlı eğridir olarak adlandırılır. Eğrinin $s \in I$ parametresine ise yay parametresi adı verilir [Hacısalıhoğlu (1983)].

Tanım 2.2.4. (I, α) koordinat komşuluğunda tanımlı bir $M \subset E^n$ eğrisi için $a, b \in I$ iken M eğrisinin a' dan b' ye yay uzunluğu olarak, eğrinin $\alpha(a)$ ve $\alpha(b)$ noktaları arasındaki uzunluğunu ifade eden $\int_a^b \|\alpha'(t)\| dt$; $t \in I$ reel sayısına karşılık gelir [Hacısalıhoğlu (1983)].

Tanım 2.2.5. Bütün noktalarının hız vektörünün sıfırdan farklı olduğu eğrilere regüler eğriler adı verilir [Hacısalıhoğlu (1983)].

Tanım 2.2.6. (I, α) koordinat komşuluğunda tanımlı bir $M \subset E^n$ eğrisi için $t \in I$ için $\alpha(t)$ noktasındaki Frenet 3-ayaklısı $\{T(t), N(t), B(t)\}$ ise

$$T(t) = \frac{\alpha'(t)}{\|\alpha'(t)\|}, N(t) = B(t) \wedge T(t), B(t) = \frac{\alpha'(t) \wedge \alpha''(t)}{\|\alpha'(t) \wedge \alpha''(t)\|}$$

olarak tanımlanır [Hacısalıhoğlu (1983)].

Tanım 2.2.7. (I, α) koordinat komşuluğunda tanımlı bir $M \subset E^n$ eğrisi için $s \in I$ ya karşılık gelen $\alpha(s)$ noktasında yer alan Frenet 3-ayaklısı $\{T, N, B\}$ olarak tanımlansın. Frenet vektörleri ile türevleri arasında

$$\begin{bmatrix} T' \\ N' \\ B' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & k_1 & 0 \\ -k_1 & 0 & k_2 \\ 0 & -k_2 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T \\ N \\ B \end{bmatrix}$$

bağıntısı bulunur. Burada $k_1(s) \in \mathbb{R}$ sayısına α eğrisinin eğriliği ve $k_2(s) \in \mathbb{R}$ sayısına ise α eğrisinin burulması adı verilir [Hacısalıhoğlu (1983)].

2.3. Yüzeyler Teorisi

Tanım 2.3.1. M cümlesi, n boyutlu E^n vektör uzayında boyutu olan bir yüzey ya da $(n-1)$ yüzey olarak E^n uzayında tanımlı boştan farklı bir cümledir. Öyle ki bu cümle

$$M = \left\{ x \in U \subset E^n \mid f: U \xrightarrow{\text{diferensineyellebilir}} \mathbb{R}, U \text{ bir açık alt cümle} \right\}$$

$$x \rightarrow f(x) = c$$

$\nabla f|_P \neq 0, \forall P \in M$ biçiminde tanımlanır. E^2 ' de bir 1 yüzeye düzlemsel eğri, E^3 ' de bir 2 yüzeye ise genel olarak yalnızca yüzey denir. $n > 3$ iken E^n ' de bir $(n-1)$ yüzey genel olarak bir hiperyüzey olarak isimlendirilir.

Herbir M hiperyüzeyi bir $(n - 1)$ manifolddur, bu nedenle $\forall P \in M$ noktasında M ' nin bir tanjant uzayı $T_M(P)$ olarak tanımlı olup, bu tanjant uzayı $(n - 1)$ boyutlu bir vektör uzayıdır. Bu uzay $T_{E^n}(P)$ tanjant uzayının bir alt uzayıdır. $T_M(P)$, M ' yi tanımlarken kullanılan f fonksiyonundan bağımsız; yalnızca M ' ye bağlı bir tanjant uzayıdır. $T_M(P)$ vektör uzayı, E^n ' nin tamamen M ' de bulunan parametrelili eğrilerinin P noktasındaki hız vektörleriyle karakterize edilebilir. Eğer M ' yi tanımlarken bahsedilen türevlenebilir fonksiyon f ise $c \in \mathbb{R}$ bir sabit olmak şartıyla $f(x) = c, \forall x \in M$ dir, ayrıca $\nabla f|_P \neq 0, \forall P \in M$ dir. Böyle bir f fonksiyonu M ' nin tanımı ile mevcuttur; ayrıca f fonksiyonları birden fazla olabilir. Her f fonksiyonu için $T_M(P) = [\nabla f|_P]^\perp$ olarak ifade edilebilir [Hacısalihoglu (1983)].

Tanım 2.3.2. M, E^n nin bir hiperyüzeyi olarak verilsin. $\chi(M)^\perp$ ' nin ortonormal bir bazı $\{N\}$ olarak belirlenirse, N ' ye M ' nin birim normal vektör alanı adı verilir. $\chi(M)^\perp$ ' nin $\{N\}$ ve $\{-N\}$ olmak üzere iki tane birim normal vektör alanı vardır [Hacısalihoglu (1983)].

Tanım 2.3.3. $M \subset E^3$ yüzeyi verilsin. $\forall P \in M$ noktasında, E^3 ' ün M ' de kalan bir doğrusu var ise M ' ye bir regle yüzey ve $P \in M$ noktasından geçen ve M ' de kalan doğruya da M ' nin bir doğrultmanı denir [Hacısalihoglu (1983)].

Tanım 2.3.4. E^3 Öklid uzayında $e_1(P) = (1,0,0)|_P, e_2(P) = (0,1,0)|_P, e_3(P) = (0,0,1)|_P$ biçimindeki $\{e_1, e_2, e_3\}$ çatı alanına doğal çatı alanı adı verilir [Hacısalihoglu (1983)].

Tanım 2.3.5. V_1, V_2, V_3 vektör alanları E^3 Öklid uzayında tanımlanmış olsun. Eğer $\forall P \in E^3$ noktası için $\{V_1, V_2, V_3\}$ sistemi P noktasındaki $T_{E^3}(P)$ tanjant uzayına ait bir taban ise bu vektör alanlarına E^3 de bir çatı alanı adı verilir [Hacısalihoglu (1983)].

Tanım 2.3.6. Bir $\varphi(t, v)$ regle yüzeyinde iki komşu doğrultmanın orta dikmesinin esas doğrultmanı üstündeki ayağına striksiyon (merkez veya boğaz) noktası adı verilir [Hacısalıhoğlu (1983)].

Tanım 2.3.7. Bir $\varphi(t, v)$ regle yüzeye ait ana doğru, dayanak eğrisi boyunca hareket ederek yüzeyi oluştururken boğaz noktalarının geometrik yerine regle yüzeyin boğaz (striksiyon) eğrisi (çizgisi) denir [Hacısalıhoğlu (1983)].

3. Bulgular ve Tartışma

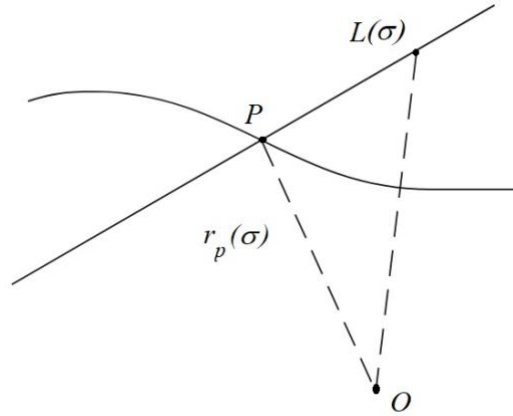
3.1. Regle Yüzeylerde Sabit ve Hareketli Cisimlerin Kinematik Anlamları

3.1.1. Bir Regle Yüzeye Bitişik Olan Eğriler

$\sigma \in \mathbb{R}$ iken $r_p(\sigma)$ uzay eğrisini düşünelim (Şekil1). Bir L doğrusunun $r_p(\sigma)$ uzay eğrisine dayanarak hareket ederken oluşturduğu regle yüzeyin vektörel denklemini

$$\Sigma: R(\sigma, \mu) = r_p(\sigma) + \mu L(\sigma), \mu \in \mathbb{R} \quad (1)$$

şeklinde ifade edebiliriz [Sasaki (1956); Wang ve Xiao (1993)].

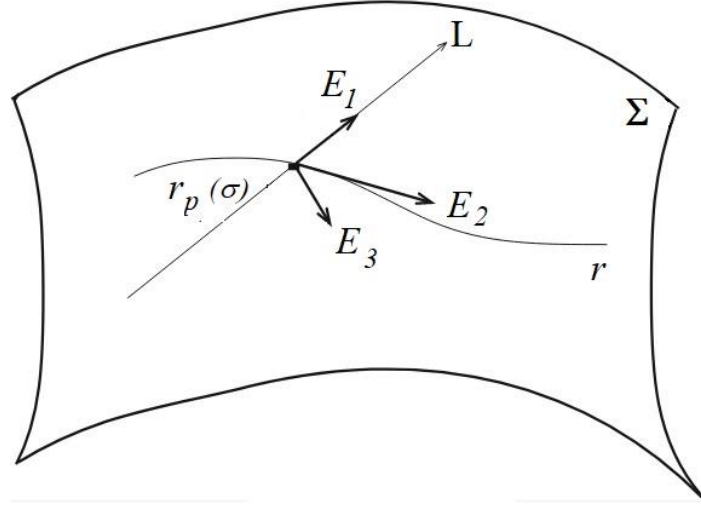


Şekil 1. $r_p(\sigma)$ uzay eğrisi

Burada $L(\sigma)$ ve $r_p(\sigma)$; Σ regle yüzeyinin doğrultmanı ve dayanak eğrisidir. Σ' nın striksiyon eğrisi, $r_p(\sigma)$ dayanak eğrisi olarak belirlensin. Böylece Σ regle yüzeyinin doğal 3-ayaklısı veya $\{\vec{r}_p; \vec{E}_1, \vec{E}_2, \vec{E}_3\}$ Frenet çatısını

$$E_1 = L(\sigma), \quad E_2 = \frac{dL}{d\sigma}, \quad E_3 = E_1 \times E_2 \quad (2)$$

olarak alalım (Şekil2).



Şekil 2. Σ regle yüzeyinin doğal 3-ayaklısı

Burada Frenet çatisı σ' ya göre diferansiyellenerek aşağıdaki işlemler yapılırca

$$\langle E_1, E_1 \rangle = 1 \Rightarrow \langle dE_1, E_1 \rangle = 0 \Rightarrow dE_1 = \alpha E_2 + \gamma E_3$$

$$\langle E_2, E_2 \rangle = 1 \Rightarrow \langle dE_2, E_2 \rangle = 0 \Rightarrow dE_2 = \lambda E_1 + \beta E_3$$

$$\langle E_3, E_3 \rangle = 1 \Rightarrow \langle dE_3, E_3 \rangle = 0 \Rightarrow dE_3 = \xi E_1 + \zeta E_2$$

$$\langle E_1, E_2 \rangle = 0 \Rightarrow \langle dE_1, E_2 \rangle + \langle dE_2, E_1 \rangle = 0 \Rightarrow \langle \alpha E_2 + \gamma E_3, E_2 \rangle + \langle \lambda E_1 + \beta E_3, E_1 \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \lambda + \alpha = 0 \Rightarrow \lambda = -\alpha$$

$$\langle E_2, E_3 \rangle = 0 \Rightarrow \langle dE_3, E_2 \rangle + \langle dE_2, E_3 \rangle = 0 \Rightarrow \langle \xi E_1 + \zeta E_2, E_2 \rangle + \langle \lambda E_1 + \beta E_3, E_3 \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \beta + \zeta = 0 \Rightarrow \zeta = -\beta$$

$$\langle E_1, E_3 \rangle = 0 \Rightarrow \langle dE_3, E_1 \rangle + \langle dE_1, E_3 \rangle = 0 \Rightarrow \langle \xi E_1 + \zeta E_2, E_1 \rangle + \langle \alpha E_2 + \gamma E_3, E_3 \rangle = 0$$

$$\Rightarrow \gamma + \xi = 0 \Rightarrow \xi = -\gamma$$

olduğundan

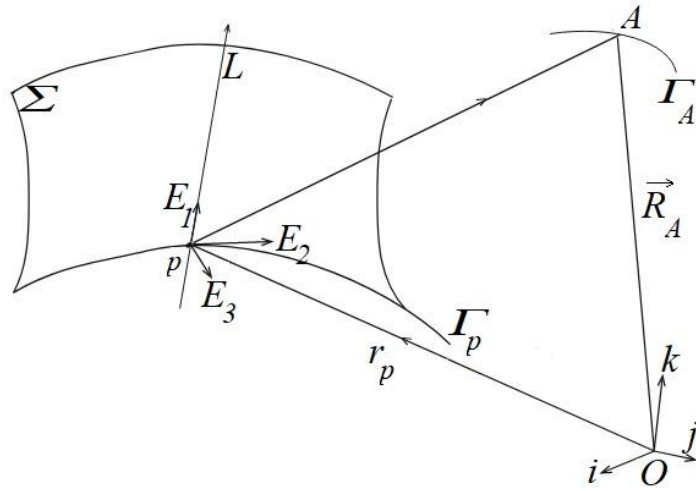
$$\frac{dr_p}{d\sigma} = \alpha E_1 + \gamma E_3, \quad \frac{dE_1}{d\sigma} = \alpha E_2 + \gamma E_3, \quad \frac{dE_2}{d\sigma} = -\alpha E_1 + \beta E_3, \quad \frac{dE_3}{d\sigma} = -\gamma E_1 - \beta E_2$$

bulunur. $\|L\| = 1$ olduğundan $dE_1 = E_2$ olur. Bu durumda $\alpha = 1$ ve $\gamma = 0$ olarak belirlenmiş olur. Bu durumda Frenet çatısı ile diferansiyelleri arasında

$$\begin{aligned}\frac{dE_1}{d\sigma} &= E_2 \\ \frac{dE_2}{d\sigma} &= -E_1 + \beta E_3 \\ \frac{dE_3}{d\sigma} &= -\beta E_2\end{aligned}\quad (3)$$

bağıntıları mevcuttur. Burada α, β, γ katsayıları Σ nin eğrilik fonksiyonları veya Σ nin yapı parametreleri olarak adlandırılır.

L doğrusu $r_p(\sigma)$ dayanak eğrisine dayanarak Σ regle yüzeyini oluştururken, $r_p(\sigma)$ dayanak eğrisinin üzerinde bulunmayan bir A noktasının geometrik yeri ise Γ_A ile göstereceğimiz, Σ regle yüzeyine adjoint (bitişik) bir eğri şeklindedir [McCarthy ve Roth (1981)].



Şekil 3. Σ regle yüzeyine adjoint Γ_A eğrisi

Böylece Γ_A nın vektörel denklemini

$$\Gamma_A: \vec{R}_A = \vec{r}_p + x_1 \vec{E}_1 + x_2 \vec{E}_2 + x_3 \vec{E}_3 \quad (4)$$

olarak yazabiliriz. Burada $(x_1, x_2, x_3); \{\vec{r}_p; \vec{E}_1, \vec{E}_2, \vec{E}_3\}$ Frenet çatısına göre A noktasının koordinatlarıdır (Şekil3).

\vec{R}_A yı σ ya göre diferansiyelleyip (3) denklemini kullanırsak

$$\begin{aligned}
\frac{d\vec{R}_A}{d\sigma} &= \frac{dr_p}{d\sigma} + \frac{dx_1}{d\sigma} E_1 + \frac{dE_1}{d\sigma} x_1 + \frac{dx_2}{d\sigma} E_2 + \frac{dE_2}{d\sigma} x_2 + \frac{dx_3}{d\sigma} E_3 + \frac{dE_3}{d\sigma} x_3 \\
&= \alpha E_1 + \gamma E_3 + \frac{dx_1}{d\sigma} E_1 + E_2 x_1 + \frac{dx_2}{d\sigma} E_2 - E_1 x_2 + \beta x_2 E_3 + \frac{dx_3}{d\sigma} E_3 - \beta x_3 E_2 \\
&= \left(\frac{dx_1}{d\sigma} - x_2 + \alpha \right) E_1 + \left(x_1 + \frac{dx_2}{d\sigma} - \beta x_3 \right) E_2 + \left(\beta x_2 + \frac{dx_3}{d\sigma} + \gamma \right) E_3
\end{aligned}$$

elde edilir. Burada

$$A_1 = \frac{dx_1}{d\sigma} - x_2 + \alpha, \quad A_2 = x_1 + \frac{dx_2}{d\sigma} - \beta x_3, \quad A_3 = \beta x_2 + \frac{dx_3}{d\sigma} + \gamma$$

alınırsa

$$\frac{d\vec{R}_A}{d\sigma} = A_1 \vec{E}_1 + A_2 \vec{E}_2 + A_3 \vec{E}_3 \quad (5)$$

denklemini elde edilir.

A noktası $\{0; i, j, k\}$ sabit çatısına göre sabit bir noktaysa $\frac{dR_A}{d\sigma} = 0$ olur. Burada $\vec{E}_1, \vec{E}_2, \vec{E}_3$ Frenet vektörler olduğundan

$$A_1 = 0, \quad A_2 = 0, \quad A_3 = 0 \quad (6)$$

elde edilir. Bu koşullar altında A noktasına sabit nokta denir ve (6) denklemi bir regle yüzey ile bitişik bir eğrinin sabit nokta şartı olarak tanımlanır.

3.1.2. Uzak Hareketinde Bir Noktanın Yörüngesinin Temel Denklemleri

$\{0_f; i_f, j_f, k_f\}$ sabit çatısına göre hareketli olan bir çatı $\{0_m; i_m, j_m, k_m\}$ olsun. Bu çatıların temsil ettikleri uzaylara sabit uzay ve hareketli uzay diyeceğiz. Sabit ve hareketli çatıya göre regle yüzeyler sırası ile

$$\left. \begin{aligned}
\Sigma_f &= R_f(\sigma_f, \mu_f) = r_f + \mu_f S_f \\
\Sigma_m &= R_m(\sigma_m, \mu_m) = r_m + \mu_m S_m
\end{aligned} \right\} \quad (7)$$

şeklinde. Burada r_f ve r_m sırasıyla Σ_f ve Σ_m nin striksiyon eğrilerinin yer vektörleri, S_f ve S_m de ani vida eksenlerinin (ISA) birim vektörleri veya Σ_f ve Σ_m nin üreteç vektörleri; σ_f ve σ_m ise yay parametreleridir. Σ_f ve Σ_m regle yüzeyleri için $\{r_f; E_1^{(f)}, E_2^{(f)}, E_3^{(f)}\}$ ve $\{r_m; E_1^{(m)}, E_2^{(m)}, E_3^{(m)}\}$ Frenet formüllerini (2) denkleminde olduğu gibi yazabiliriz.

$$E_1^{(m)} = S^{(m)}(\sigma), \quad E_2^{(m)} = \frac{dS^{(m)}(\sigma)}{d\sigma_{(m)}}, \quad E_3^{(m)} = E_1^{(m)} \times E_2^{(m)}$$

$$E_1^{(f)} = S^{(f)}(\sigma), \quad E_2^{(f)} = \frac{dS^{(f)}(\sigma)}{d\sigma_{(f)}}, \quad E_3^{(f)} = E_1^{(f)} \times E_2^{(f)}$$

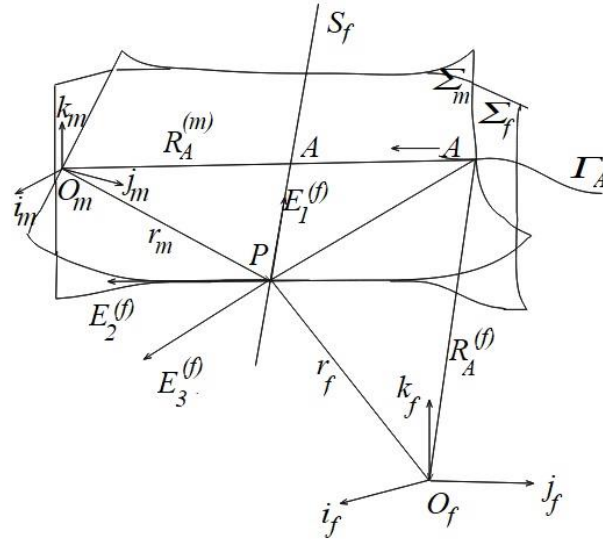
Sabit Σ_f regle yüzeyini (aksoidini) alalım. Sabit (fixed) $\{0_f; i_f, j_f, k_f\}$ referans çatısında bulunan, hareketli Σ_m cisminin sabit bir A noktasının yörüngesini araştıralım (Şekil4). Herhangi bir anda A noktası Σ_f regle yüzeyine bitişik olsun. Bu durumda Γ_A eğrisinin vektörel denklemi;

$$\Gamma_A: \vec{R}_A = \vec{r}_f + x_1 \vec{E}_1^{(f)} + x_2 \vec{E}_2^{(f)} + x_3 \vec{E}_3^{(f)} \quad (8)$$

ile verilir. Burada $(x_1, x_2, x_3); \{\vec{r}_f; \vec{E}_1^{(f)}, \vec{E}_2^{(f)}, \vec{E}_3^{(f)}\}$ A noktasının, Frenet çatısına göre koordinatlarıdır. Bu taktirde \vec{R}_A vektörünün σ_f ye göre diferansiyeli;

$$\frac{d\vec{R}_A}{d\sigma_{(f)}} = \left(\frac{dx_1}{d\sigma_{(f)}} - x_2 + \alpha_f \right) E_1^{(f)} + \left(x_1 + \frac{dx_2}{d\sigma_{(f)}} - \beta_f x_3 \right) E_2^{(f)} + \left(\beta_f x_2 + \frac{dx_3}{d\sigma_{(f)}} + \gamma_f \right) E_3^{(f)} \quad (9)$$

bulunur.



Şekil 4. Hareketli Σ_m cisminin sabit bir A noktasının sabit referans çatısındaki yörüngesi

Şimdi de A noktasını Σ_m hareketli regle yüzeyine adjoint olarak alalım. Σ_m regle yüzeyi oluşturduğu sırada A noktası ise bir $\Gamma_A^{(m)}$ eğrisi meydana getirir. Bu eğrinin vektörel denklemini

$$\Gamma_A^{(m)}: \overrightarrow{R_A^{(m)}} = \overrightarrow{r_m} + x_1 \overrightarrow{E_1^{(m)}} + x_2 \overrightarrow{E_2^{(m)}} + x_3 \overrightarrow{E_3^{(m)}} \quad (10)$$

ile gösterelim. Burada $(x_1, x_2, x_3); \{\overrightarrow{r_m}; \overrightarrow{E_1^{(m)}}, \overrightarrow{E_2^{(m)}}, \overrightarrow{E_3^{(m)}}\}$ Frenet çatısına göre A noktasının koordinatlarıdır. Şimdi $\Gamma_A^{(m)}$ eğrisinin $\{0_m; i_m, j_m, k_m\}$ referans çatısına göre değişimini inceleyelim.

Bu çalışmada sabit Σ_f regle yüzeyi ile hareketli Σ_m regle yüzeyi (8) ve (10) denklemlerinde birbirine teğet olur. Buna göre $\gamma_m = \gamma_f$ ve $d\sigma_{(f)} = d\sigma_{(m)}$ olur. Veya $\{\overrightarrow{r_m}; \overrightarrow{E_1^{(m)}}, \overrightarrow{E_2^{(m)}}, \overrightarrow{E_3^{(m)}}\}$ ve $\{\overrightarrow{r_f}; \overrightarrow{E_1^{(f)}}, \overrightarrow{E_2^{(f)}}, \overrightarrow{E_3^{(f)}}\}$ Frenet çatıları herhangi bir anda çakışır ki bu (8) ve (10) denklemlerindeki (x_1, x_2, x_3) koordinatlarının aynı olduğunu gösterir.

A noktası $\{0_m; i_m, j_m, k_m\}$ referans çatısına göre sabit bir nokta olduğu durumda $\overrightarrow{R_A^{(m)}}$ 'nin türevleri regle yüzeye bir adjoint eğrinin sabit nokta şartı ile uyur. Yani

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{d\sigma_{(m)}} &= x_2 - \alpha_m \\ \frac{dx_2}{d\sigma_{(m)}} &= -x_1 + \beta_m x_3 \\ \frac{dx_3}{d\sigma_{(m)}} &= -\beta_m x_2 - \gamma_m \end{aligned} \quad (11)$$

olur. Yukardaki denklem (9) da yerine yazılırsa

$$\frac{d\vec{R}_A}{d\sigma_{(f)}} = (x_2 - \alpha_m - x_2 + \alpha_f)E_1^{(f)} + (x_1 + \beta_m x_3 - x_1 - \beta_f x_3)E_2^{(f)} + (\beta_f x_2 - \beta_m x_2 - \gamma_m + \gamma_f)E_3^{(f)}$$

$$\frac{d\vec{R}_A}{d\sigma_{(f)}} = (\alpha_f - \alpha_m)E_1^{(f)} + (\beta_m - \beta_f)x_3E_2^{(f)} + [(\beta_f - \beta_m)x_2 - (\gamma_m - \gamma_f)]E_3^{(f)}$$

elde edilir. Burada

$$\alpha^* = \alpha_f - \alpha_m, \quad \beta^* = \beta_f - \beta_m, \quad \gamma^* = \gamma_f - \gamma_m \quad (12)$$

alınırsa

$$\frac{d\vec{R}_A}{d\sigma_{(f)}} = \alpha^* E_1^{(f)} + \beta^* (x_2 E_3^{(f)} - x_3 E_2^{(f)}) \quad (13)$$

elde edilir. Burada (12) denklemi Σ_m ve Σ_f regle yüzeylerinin indirgenmiş yapı denklemleridir.

Bunlar uzay hareketlerinin ani değişmezleridir.

$d\sigma_{(f)} = d\sigma_{(m)}$ olduğundan bundan böyle kısaca $d\sigma$ ile ifade edeceğiz. R_A nın σ ya göre ikinci türevi;

$$R'_A = \alpha^* E_1^{(f)} + \beta^* (x_2 E_3^{(f)} - x_3 E_2^{(f)})$$

$$R''_A = \alpha^{*'} E_1^{(f)} + \alpha^* E_1'^{(f)} + \beta^{*'} (x_2 E_3^{(f)} - x_3 E_2^{(f)}) + \beta^* (x_2' E_3^{(f)} + x_2 E_3'^{(f)} - x_3' E_2^{(f)} - x_3 E_2'^{(f)})$$

$$= \alpha^{*'} E_1^{(f)} + \alpha^* E_2^{(f)} + \beta^{*'} (x_2 E_3^{(f)} - x_3 E_2^{(f)}) + \beta^* (x_2' E_3^{(f)} - \beta_f x_2 E_2^{(f)} - x_3' E_2^{(f)} -$$

$$x_3 (-E_1^{(f)} + \beta_f E_3^{(f)}))$$

$$= \alpha^{*'} E_1^{(f)} + \alpha^* E_2^{(f)} + \beta^{*'} x_2 E_3^{(f)} - \beta^{*'} x_3 E_2^{(f)} + \beta^* x_2' E_3^{(f)} - \beta^* \beta_f x_2 E_2^{(f)} - \beta^* x_3' E_2^{(f)} +$$

$$\beta^* x_3 E_1^{(f)} - \beta^* x_3 \beta_f E_3^{(f)}$$

$$= \alpha^{*'} E_1^{(f)} + \alpha^* E_2^{(f)} + \beta^{*'} x_2 E_3^{(f)} - \beta^{*'} x_3 E_2^{(f)} + \beta^* (-x_1 + \beta_m x_3) E_3^{(f)}$$

$$\begin{aligned}
& -\beta^* \beta_f x_2 E_2^{(f)} - \beta^* (-\beta_m x_2 - \gamma_m) E_2^{(f)} + \beta^* x_3 E_1^{(f)} - \beta^* x_3 \beta_f E_3^{(f)} \\
& = \alpha^* E_1^{(f)} + \alpha^* E_2^{(f)} + (\beta^* x_2) E_3^{(f)} - \beta^* x_3 E_2^{(f)} + \beta^* \beta_m x_3 E_3^{(f)} - \beta^* x_1 E_3^{(f)} \\
& -\beta^* \beta_f x_2 E_2^{(f)} + \beta^* \beta_m x_2 E_2^{(f)} + \beta^* \gamma_m E_2^{(f)} + \beta^* x_3 E_1^{(f)} - \beta^* x_3 \beta_f E_3^{(f)} \\
R_A'' & = (\alpha^* + \beta^* x_3) E_1^{(f)} + (\alpha^* - \beta^* x_3 - \beta^{*2} x_2 + \beta^* \gamma_m) E_2^{(f)} + (\beta^* x_2 - \beta^* x_1 - \beta^{*2} x_3) E_3^{(f)} \quad (14)
\end{aligned}$$

elde edilir.

3.1.3. Aksoidlerin İndirgenmiş Yapı Denklemlerinin Kinematik Anlamları

$\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ yapı denklemlerinin kinematik anlamlarını inceleyelim. V_A , bir cismin bir A noktasındaki hızı olmak üzere

$$V_A = \frac{dR_A}{dt} = R_A' \frac{d\sigma}{dt} = \alpha^* \frac{d\sigma}{dt} E_1^{(f)} + \beta^* \frac{d\sigma}{dt} (x_2 \overrightarrow{E_3^{(f)}} - x_3 \overrightarrow{E_2^{(f)}})$$

şeklinde. Burada, $W = \beta^* \frac{d\sigma}{dt}$, $V = \alpha^* \frac{d\sigma}{dt}$, $r = x_1 \overrightarrow{E_1^{(f)}} + x_2 \overrightarrow{E_2^{(f)}} + x_3 \overrightarrow{E_3^{(f)}}$ alınır

$$\begin{aligned}
V_A & = VE_1^{(f)} + W(E_1^{(f)} \times r) = VE_1^{(f)} + W(E_1^{(f)} \times (x_1 \overrightarrow{E_1^{(f)}} + x_2 \overrightarrow{E_2^{(f)}} + x_3 \overrightarrow{E_3^{(f)}})) \\
\Rightarrow V_A & = VE_1^{(f)} + W(x_2 \overrightarrow{E_3^{(f)}} - x_3 \overrightarrow{E_2^{(f)}}) \quad (15)
\end{aligned}$$

eşitliği bulunur. (15) denklemindeki V ve W ; Σ_f ve Σ_m regle yüzeylerinin birbirleri üzerinde kaymadan yuvarlanma hareketi esnasında hareketli cismin öteleme hızı ve açısal hızıdır. Hareketli cismin A noktasındaki ivmesini a_A ile olmak üzere

$$\begin{aligned}
a_A & = \frac{dV_A}{dt} = \frac{dV}{dt} E_1^{(f)} + VE_2^{(f)} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{dW}{dt} x_2 E_3^{(f)} - x_3 \frac{dW}{dt} E_2^{(f)} \\
& + W(-x_1 + \beta_m x_3) \frac{d\sigma}{dt} E_3^{(f)} - W\beta_f x_2 E_2^{(f)} \frac{d\sigma}{dt} + W(\beta_m x_2 + \gamma_m) E_2^{(f)} \frac{d\sigma}{dt} \\
& - Wx_3 (-E_1^{(f)} + \beta_f E_3^{(f)}) \frac{d\sigma}{dt} - x_2 (\beta_f - \beta_m) E_2^{(f)} \frac{d\sigma}{dt} \\
\Rightarrow a_A & = \left(\frac{dV}{dt} + Wx_3 \frac{d\sigma}{dt} \right) E_1^{(f)} + \left(V \frac{d\sigma}{dt} - x_3 \frac{dW}{dt} - W\beta^* x_2 \frac{d\sigma}{dt} + W\gamma_m \frac{d\sigma}{dt} \right) E_2^{(f)} \\
& + \left(\frac{dW}{dt} x_2 - Wx_1 \frac{d\sigma}{dt} - W\beta^* x_3 \frac{d\sigma}{dt} \right) E_3^{(f)} \quad (16)
\end{aligned}$$

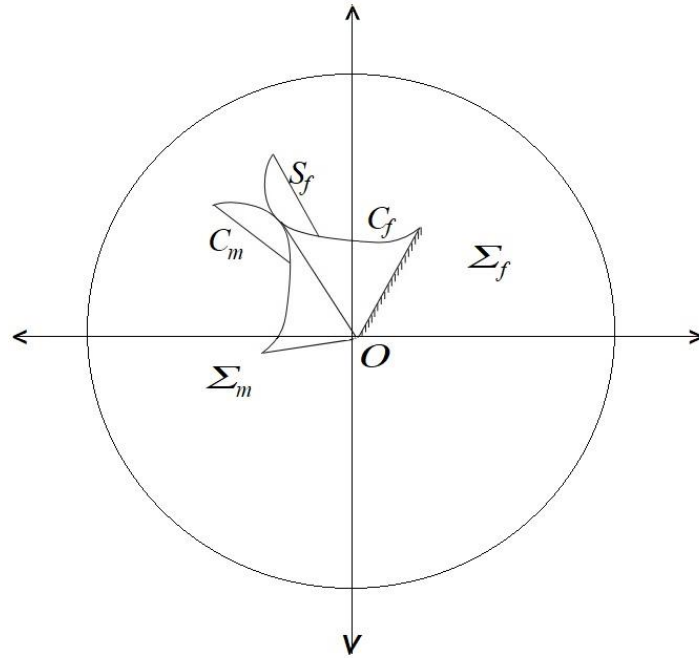
elde edilir. Burada $\frac{dW}{dt}$ ve $\frac{dV}{dt}$ Σ_m nin $E_1^{(f)}$ (ani vida eksenini) boyunca Σ_m ya ilişkin açısız ivme ve öteleme ivmeleridir.

$$\left. \begin{aligned} V_A &= \frac{dR_A}{dt} = R'_A \frac{d\sigma}{dt} \\ a_A &= \frac{d^2R_A}{dt^2} = R''_A \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^2 + R'_A \frac{d^2\sigma}{dt^2} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} W &= \beta^* \frac{d\sigma}{dt}, & V &= \alpha^* \frac{d\sigma}{dt} \\ \Rightarrow \frac{dV}{dt} &= \alpha^{*'} \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^2 + \alpha^* \frac{d^2\sigma}{dt^2} \\ \Rightarrow \frac{dW}{dt} &= \beta^{*'} \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^2 + \beta^* \frac{d^2\sigma}{dt^2} \end{aligned} \quad (18)$$

denklemleri elde edilir.

(17) ve (18) denklemleri α^* ve β^* ifadelerinin kinematik anlamlarını ifade etmektedir[Wang (1995)]. Bunlar uzay hareketlerinin bütün (invariant) değişmezleridir (Şekil5).



Şekil 5. c_m küresel gösterge eğrisinin yuvarlanma hareketi

$E_1^{(m)}$ için c_m küresel gösterge eğrisi $E_1^{(f)}$ nin c_r küresel gösterge eğrisi üzerinde yuvarlanıncı [Bokelberg ve ark. (1992); Ridley ve ark. (1992)]. (16) ve (17) denklemleri sıfıra eşitlenirse x_1, x_2, x_3 ifadeleri aşağıdaki şekilde bulunabilir; $a_A = \frac{dV_A}{dt} = 0$ olup

$$\left(\frac{dV}{dt} + Wx_3 \frac{d\sigma}{dt}\right) E_1^{(f)} + \left(V \frac{d\sigma}{dt} - x_3 \frac{dW}{dt} - W\beta^* x_2 \frac{d\sigma}{dt} + W\gamma_m \frac{d\sigma}{dt}\right) E_2^{(f)} + \left(\frac{dW}{dt} x_2 - Wx_1 \frac{d\sigma}{dt} - W\beta^* x_3 \frac{d\sigma}{dt}\right) E_3^{(f)} = 0$$

$$1) \frac{dV}{dt} + Wx_3 \frac{d\sigma}{dt} = 0$$

$$2) V \frac{d\sigma}{dt} - x_3 \frac{dW}{dt} - W\beta^* x_2 \frac{d\sigma}{dt} + W\gamma_m \frac{d\sigma}{dt} = 0$$

$$3) \frac{dW}{dt} x_2 - Wx_1 \frac{d\sigma}{dt} - W\beta^* x_3 \frac{d\sigma}{dt} = 0$$

olduğundan

$$x_1 = \frac{\frac{d\omega}{dt} \left(\omega \frac{d\sigma}{dt}\right)^{-1} \left(v \frac{d\sigma}{dt} + \frac{dv d\omega}{dt dt} \left(\omega \frac{d\sigma}{dt}\right)^{-1}\right)}{\omega \beta^* \frac{d\sigma}{dt}} - \frac{\beta^* \frac{dv}{dt} \left(\omega \frac{d\sigma}{dt}\right)^{-1} - \omega \gamma_m \frac{d\sigma d\omega}{dt dt} \left(\omega \frac{d\sigma}{dt}\right)^{-1}}{\omega \beta^* \frac{d\sigma}{dt}}$$

$$x_2 = \left[V \frac{d\sigma}{dt} + W\gamma_m \frac{d\sigma}{dt} + \left(W \frac{d\sigma}{dt}\right)^{-1} \frac{dV}{dt} \frac{dW}{dt} \right] / \left(W\beta^* \frac{d\sigma}{dt}\right) \quad (19)$$

$$x_3 = \frac{dV}{dt} \left(W \frac{d\sigma}{dt}\right)^{-1}$$

bulunur.

Bu (x_1, x_2, x_3) noktasına Σ_f yüzeyine göre ivme merkezi adı verilir. $a_A \times V_A = 0$ şartını sağlayan noktalara inflection noktaları adı verilir. Bu noktaları bulalım;

$$a_A \times V_A = 0$$

$$\left(R_A'' \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^2 + R_A' \frac{d^2\sigma}{dt^2}\right) \times \left(R_A' \frac{d\sigma}{dt}\right) = 0$$

$$R_A'' \times R_A' \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^3 + R_A' \times R_A' \frac{d^2\sigma}{dt^2} \frac{d\sigma}{dt} = 0$$

$$R_A'' \times R_A' \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)^3 = 0 \Rightarrow R_A'' \times R_A' = 0$$

$$\begin{vmatrix} E_1^{(f)} & E_2^{(f)} & E_3^{(f)} \\ \alpha^{*'} + \beta^* x_3 & \alpha^* - \beta^{*'} x_3 - \beta^{*2} x_2 + \beta^* \gamma_m & \beta^{*'} x_2 - \beta^* x_1 - \beta^{*2} x_3 \\ \alpha^* & -\beta^* x_3 & \beta^* x_2 \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned}
& [\beta^* x_2 (\alpha^* - \beta^{*'} x_3 - \beta^{*2} + \beta^* \gamma_m) + \beta^* x_3 (\beta^{*'} x_2 - \beta^* x_1 - \beta^{*2} x_3)] E_1^{(f)} \\
& + [\alpha^* (\beta^{*'} x_2 - \beta^* x_1 - \beta^{*2} x_3) - \beta^* x_2 (\alpha^{*'} + \beta^* x_3)] E_2^{(f)} \\
& + [-\beta^* x_3 (\alpha^{*'} + \beta^* x_3) - \alpha^* (\alpha^* - \beta^{*'} x_3 - \beta^{*2} x_2 + \beta^* \gamma_m)] E_3^{(f)} = 0
\end{aligned}$$

olur. $E_1^{(f)}, E_2^{(f)}, E_3^{(f)}$ baz vektörler olduğundan

$$\begin{aligned}
1) & \beta^* x_2 (\alpha^* - \beta^{*'} x_3 - \beta^{*2} + \beta^* \gamma_m) + \beta^* x_3 (\beta^{*'} x_2 - \beta^* x_1 - \beta^{*2} x_3) = 0 \\
& \beta^* (\alpha^* + \beta^* \gamma_m) x_2 - \beta^{*2} x_1 x_3 - \beta^{*3} (x_2^2 + x_3^2) = 0 \\
& -(\alpha^* + \beta^* \gamma_m) x_2 + \beta^* x_1 x_3 + \beta^{*2} (x_2^2 + x_3^2) = 0
\end{aligned}$$

olup

$$\begin{aligned}
2) & \alpha^* (\beta^{*'} x_2 - \beta^* x_1 - \beta^{*2} x_3) - \beta^* x_2 (\alpha^{*'} + \beta^* x_3) = 0 \\
& \alpha^* \beta^{*'} x_2 - \alpha^* \beta^* x_1 - \alpha^* \beta^{*2} x_3 - \alpha^{*'} \beta^* x_2 - \beta^{*2} x_2 x_3 = 0 \\
& \alpha^* \beta^* x_1 + (\alpha^{*'} \beta^* - \alpha^* \beta^{*'}) x_2 + \alpha^* \beta^{*2} x_3 + \beta^{*2} x_2 x_3 = 0
\end{aligned}$$

ayrıca

$$\begin{aligned}
3) & -\beta^* x_3 (\alpha^{*'} + \beta^* x_3) - \alpha^* (\alpha^* - \beta^{*'} x_3 - \beta^{*2} x_2 + \beta^* \gamma_m) = 0 \\
& -\beta^* \alpha^{*'} x_3 - \beta^{*2} x_3^2 - \alpha^{*2} + \alpha^* \beta^{*'} x_3 + \alpha^* \beta^{*2} x_2 - \alpha^* \beta^* \gamma_m = 0 \\
& -\alpha^* (\alpha^* + \beta^* \gamma_m) - (\alpha^{*'} \beta^* - \alpha^* \beta^{*'}) x_3 - \beta^{*2} (x_3^2 + \alpha^* x_2) = 0
\end{aligned}$$

bulunur. Yani

$$\begin{aligned}
& -(\alpha^* + \beta^* \gamma_m) x_2 + \beta^* x_1 x_3 + \beta^{*2} (x_2^2 + x_3^2) = 0 \\
& \alpha^* \beta^* x_1 + (\alpha^{*'} \beta^* - \alpha^* \beta^{*'}) x_2 + \alpha^* \beta^{*2} x_3 + \beta^{*2} x_2 x_3 = 0 \\
& -\alpha^* (\alpha^* + \beta^* \gamma_m) - (\alpha^{*'} \beta^* - \alpha^* \beta^{*'}) x_3 - \beta^{*2} (x_3^2 + \alpha^* x_2) = 0
\end{aligned} \tag{20}$$

denklemleri elde edilir. Buradaki 3 yüzey sadece bir uzay eğrisi boyunca kesişir veya 3 denklemden ikisi lineer bağımsızdır.

Tanım 3.1.3.1. Bir katı cisimde $\langle a_A, V_A \rangle = 0$ ile belirli hiperboloid Bresse hiperboloididir. (15)

ve (16) denklemleri yukardaki denklemde yerlerine yazılırsa $\{\overrightarrow{r_m}; \overrightarrow{E_1^{(m)}}, \overrightarrow{E_2^{(m)}}, \overrightarrow{E_3^{(m)}}\}$ Frenet çatısında Bresse Hiperboloidinin denklemi;

$$V \frac{dV}{dt} - x_3 W^2 \gamma_m \frac{d\sigma}{dt} - x_1 x_3 W^2 \frac{d\sigma}{dt} + (x_2^2 + x_3^2) W \frac{dW}{dt} = 0 \quad (21)$$

ile temsil edilir.

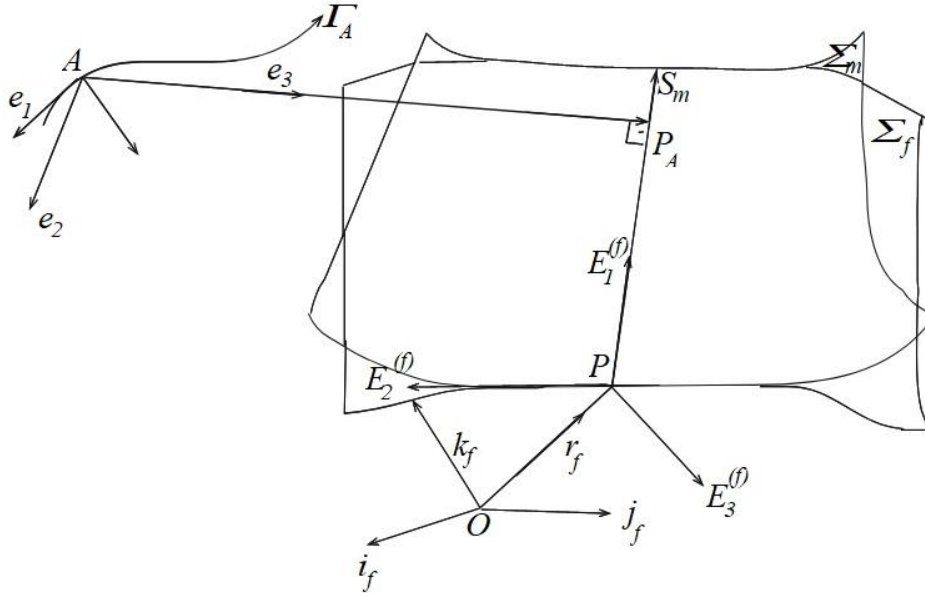
Özel olarak $\alpha_f, \gamma_f \in \Sigma_f$ ve $\alpha_m, \gamma_m \in \Sigma_m$ ifadelerinin tümü sıfır ise (19) - (21) denklemleri

- 1) İvme merkezi; $x_1 = 0, x_2 = 0, x_3 = 0$
- 2) İnflexion (bükülme) noktaları; $x_2 = 0, x_3 = 0$
- 3) Bresse Hiperboloidi; $W x_1 x_2 \frac{d\sigma}{dt} + (x_2^2 + x_3^2) \frac{dW}{dt} = 0$

olarak basitleştirilebilir.

3.1.4. Uzak Hareketinde Bir Noktanın Yörüngesinin Ani Özellikleri

Σ_m hareketli regle yüzeyinin Σ_f sabit regle yüzeyine göre hareketini inceleyelim.



Şekil 6. Γ_A yörüngesinin A noktasındaki R_A hareketli çatısı

Öncelikle A noktasının Γ_A yörüngesinin A noktasındaki $\{R_A; e_1, e_2, e_3\}$ hareketli çatısını, bu A noktasının yörüngesinin geometrik özelliklerini incelemek üzere oluşturalım (Şekil6). Burada e_1 birim vektörü A noktasında Γ_A nın birim teğet vektörüdür [Sasaki (1956)]. e_3 birim vektörü ise

$E_1^{(f)}$ nin üzerinde bulunduğu doğrultman vektörüne ortonormal olan bir doğru üzerindeki birim vektördür. e_1, e_2, e_3 vektörleri aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$\begin{aligned} e_1 &= \frac{R'_A}{\|R'_A\|} = \frac{\alpha^*}{R} E_1^{(f)} + \beta^* \left(\frac{x_2}{R} E_3^{(f)} - \frac{x_3}{R} E_2^{(f)} \right) \\ e_2 &= e_1 \times e_3 = \frac{-\beta^* r^2}{Rr} E_1^{(f)} + \alpha^* \left(\frac{x_2}{Rr} E_3^{(f)} - \frac{x_3}{Rr} E_2^{(f)} \right) \\ e_3 &= \frac{R'_A \times E_1^{(f)}}{\|R'_A \times E_1^{(f)}\|} = \frac{x_2}{r} E_2^{(f)} + \frac{x_3}{r} E_3^{(f)} \end{aligned} \quad (22)$$

bulunur. Burada $r = (x_2^2 + x_3^2)^{\frac{1}{2}}$ ve $R = (\alpha^{*2} + \beta^{*2} r^2)^{\frac{1}{2}}$ dir. Gerçekten

$$\begin{aligned} e_1 &= \frac{R'_A}{\|R'_A\|} = \frac{\alpha^* E_1^{(f)} + \beta^* (x_2 E_3^{(f)} - x_3 E_2^{(f)})}{\|R'_A\|} = \frac{\alpha^*}{R} E_1^{(f)} + \beta^* \left(\frac{x_2}{R} E_3^{(f)} - \frac{x_3}{R} E_2^{(f)} \right) \\ e_3 &= \frac{R'_A \times E_1^{(f)}}{\|R'_A \times E_1^{(f)}\|} = \frac{[\alpha^* E_1^{(f)} + \beta^* (x_2 E_3^{(f)} - x_3 E_2^{(f)})] \times E_1^{(f)}}{\|[\alpha^* E_1^{(f)} + \beta^* (x_2 E_3^{(f)} - x_3 E_2^{(f)})] \times E_1^{(f)}\|} \\ &= \frac{\beta^* x_2 E_3^{(f)} \times E_1^{(f)} - \beta^* x_3 E_2^{(f)} \times E_1^{(f)}}{\|\beta^* x_2 E_3^{(f)} \times E_1^{(f)} - \beta^* x_3 E_2^{(f)} \times E_1^{(f)}\|} = \frac{\beta^* x_2 E_2^{(f)} + \beta^* x_3 E_3^{(f)}}{\|\beta^* x_2 E_2^{(f)} + \beta^* x_3 E_3^{(f)}\|} \\ &= \frac{\beta^* x_2 E_2^{(f)} + \beta^* x_3 E_3^{(f)}}{\sqrt{\beta^{*2} (x_2^2 + x_3^2)}} = \frac{\beta^* x_2 E_2^{(f)} + \beta^* x_3 E_3^{(f)}}{\beta^* r} = \frac{x_2}{r} E_2^{(f)} + \frac{x_3}{r} E_3^{(f)} \\ e_2 &= e_1 \times e_3 = \left[\frac{\alpha^*}{R}, -\frac{x_3 \beta^*}{R}, \frac{x_2 \beta^*}{R} \right] \times \left[0, -\frac{x_2}{r}, \frac{x_3}{r} \right] \\ &= \frac{-\beta^* r^2}{Rr} E_1^{(f)} + \alpha^* \left(\frac{x_2}{Rr} E_3^{(f)} - \frac{x_3}{Rr} E_2^{(f)} \right) \end{aligned} \quad (22)$$

elde edilir.

s yay parametresi olmak üzere

$$\begin{aligned} s &= \int \|R'_A\| d\sigma \\ \Rightarrow ds &= \|R'_A\| d\sigma \\ \Rightarrow ds &= R d\sigma \end{aligned} \quad (23)$$

yazılabilir. $\{R_A; e_1, e_2, e_3\}$ çatısının türev denklemleri

$$\begin{aligned}
\frac{de_1}{ds} &= k_n e_2 + k_g e_3 \\
\frac{de_2}{ds} &= -k_n e_1 + \tau_g e_3 \\
\frac{de_3}{ds} &= -k_g e_1 - \tau_g e_2
\end{aligned} \tag{24}$$

dır. Burada τ_g , k_g ve k_n ve sırasıyla geodezik torsiyon; geodezik eğrilik ve normal eğrilik olarak isimlendirilir. Ayrıca $k^2 = k_n^2 + k_g^2$ ilişkisi mevcuttur.

A noktasında Γ_A nin eğriliği ve k_g , e_3 yönünde $\frac{d^2 R_A}{ds^2}$ nin normal bileşenidir. (22) ve (24) denklemleri birleştirildiğinde

$$\begin{aligned}
k_n &= \frac{de_1}{ds} e_2 = \frac{r}{R^3} (\alpha^* \beta^* - \alpha^* \beta^{*'} + \beta^{*2} x_3) + \frac{\alpha^*}{R^3 r} (\alpha^* x_3 + \beta^* \gamma_m x_3 + \beta^* x_1 x_2) \\
k_g &= -\frac{de_3}{ds} e_1 = \frac{-\alpha^* x_2 + \beta^{*2} r^2 + \beta^* (x_1 x_3 - x_2 \gamma_m)}{R^2 r} \\
\tau_g &= -\frac{de_3}{ds} e_2 = \frac{\beta^*}{R^2} (x_2 + \alpha^*) + \frac{\alpha^*}{R^2 r} (x_1 x_3 - x_2 \gamma_m)
\end{aligned} \tag{25}$$

bulunur. Artık A noktasının yörüngesi için, düzlem kinematığı içinde bilinen hareketli bir noktanın sabit düzlemdeki yörüngesinin eğrilik yarıçapını sağlayan Euler-Savary formülünü elde etmeye çalışalım.

3.1.5. Uzay Hareketinde Bir Noktanın Yörüngesine Ait Euler-Savary Formülleri

Bir noktanın Γ_A yörüngesinin özelliklerini ortaya çıkarmak için (25) denkleminde

$$\begin{aligned}
D_g &= \frac{[\beta^{*2} x_1^2 + (\alpha^* + \beta^* \gamma_m)^2]^{\frac{1}{2}}}{\beta^{*2}} \\
\sin \theta_g &= \frac{\beta^* x_1}{D_g}, \quad \sin \theta = \frac{x_3}{R}
\end{aligned} \tag{26}$$

eşitliklerini alalım. (25) denkleminin ikinci bölümü

$$k_g = \frac{r - D_g \cos(\theta + \theta_g)}{r^2 + \left(\frac{\alpha^*}{\beta^*}\right)^2} \tag{27}$$

olarak yazılabilir. $k_g = \frac{1}{\rho_g}$ olmak üzere bu denklem,

$$\rho_g [r - D_g \cos(\theta + \theta_g)] = r^2 + \left(\frac{\alpha^*}{\beta^*}\right)^2 \quad (28)$$

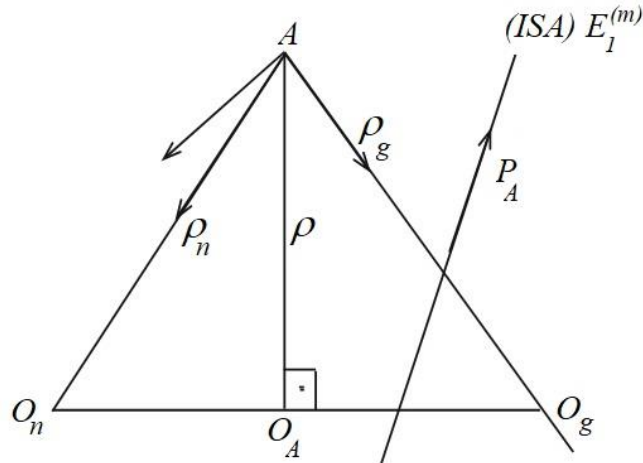
veya

$$\begin{aligned} r\rho_g - r^2 &= \left(\frac{\alpha^*}{\beta^*}\right)^2 + \rho_g D_g \cos(\theta + \theta_g) \\ \Rightarrow \frac{\rho_g}{r(\rho_g - r)} &= \frac{\rho_g}{\left(\frac{\alpha^*}{\beta^*}\right)^2 + \rho_g D_g \cos(\theta + \theta_g)} \\ \Rightarrow \frac{1}{r} + \frac{1}{\rho_g - r} &= \frac{\rho_g}{\left(\frac{\alpha^*}{\beta^*}\right)^2 + \rho_g D_g \cos(\theta + \theta_g)} \end{aligned} \quad (29)$$

olur.

(27) ve (29) denklemleri düzlemde Euler-Savary formülüne benzedikleri için Euler-Savary benzeri geodezik olarak adlandırılır.

Γ_A 'nın \vec{n} asli normali ani vida eksenini ile genelde kesişmez ancak düzlemsel harekette kesişir. A noktasında Γ_A 'nın eğrilik merkezi O_A dır.

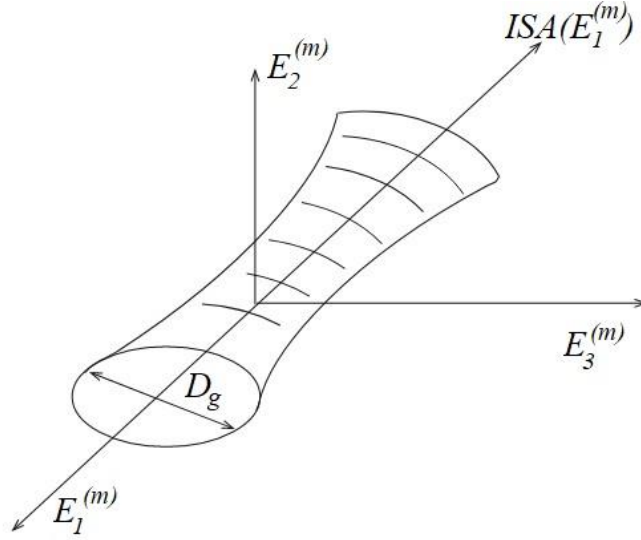


Şekil 7. Geodezik büküm noktası

Eğer hareketli cismin bir A noktasının çizdiği Γ_A yörünge eğrisinin geodezik eğriliği sıfır ise bu durumda A noktasına geodezik büküm noktası denir. Hareketli cismin bütün geodezik büküm noktalarının aşağıdaki denklemle tanımlanan yüzey üzerinde olduğunu (27) denklemi ile biliyoruz;

$$r - D_g \cos(\theta + \theta_g) = 0 \quad (30)$$

Geodezik büküm yüzeyi olarak tanımlanan bu yüzey, (30) denklemini sağlayan noktalardan oluşur (Şekil 7). (26) denklemine göre (30) ile verilen D_g ve θ_g bir x_1 değeri için sabittir. Böylece (30) denklemi $E_1^{(f)}$ eksenine ortonormal $(E_2^{(f)}, E_3^{(f)})$ düzleminde kalan ve $E_1^{(f)}$ eksenini boyunca geçen bir çember denklemdir. Bu çembere ise geodezik büküm çemberi adı verilir (Şekil 8).



Şekil 8. Geodezik büküm çemberi

Eğer $x_1 \in (-A, +A)$ alınırsa $E_1^{(f)}$ ekseninin konumundan (30) ifadesi geodezik büküm çemberlerinin bir ailesi veya geodezik büküm yüzeyi geodezik büküm çemberlerinin bir ailesi olarak düşünülebilir. Geodezik büküm yüzeylerinin ek iki özelliğini de aşağıdaki gibi bulabiliriz.

i) Geodezik büküm çemberlerinin merkezi striksiyon noktasında (ya da $x_1 = 0$) hareketli Σ_m aksoidinin normalinde kalır.

ii) Bir koni olan geodezik büküm yüzeyinin üst kısmı $\alpha^* + \beta^* \gamma_m = 0$ iken Σ_m nin striksiyon noktasıdır. $k^2 = k_n^2 + k_g^2$ denkleminde $k = k_g$ için $k_n = 0$ dir. Buna göre (25) denklemini tekrar

$$r^2(\alpha^* \beta^* - \alpha^* \beta^{*'} + \beta^{*2} x_3) + \alpha^*(\alpha^* x_3 + \beta^* \gamma_m x_3 + \beta^* x_1 x_2) = 0$$

$$k = \frac{-\alpha^* x_2 + \beta^{*2} r^2 + \beta^*(x_1 x_3 - x_2 \gamma_m)}{R^2 r}$$

olarak yazabiliriz. (26) denklemi yukardaki denklemlerde yerine yazılırsa

$$0 = r \left[r \left(\frac{\alpha^*}{\beta^*} \right)^2 + r^2 \sin\theta + \alpha^* D_g \sin(\theta + \theta_g) \right] \quad (31)$$

$$k = \frac{r - D_g \cos(\theta + \theta_g)}{r^2 + \left(\frac{\alpha^*}{\beta^*} \right)^2} \quad (32)$$

olur. k eğriliği yerine ρ eğrilik yarıçapı yazılırsa (32) denkleminin diğer iki açılımı

$$\rho [r - D_g \cos(\theta + \theta_g)] = r^2 + \left(\frac{\alpha^*}{\beta^*} \right)^2 \quad (33)$$

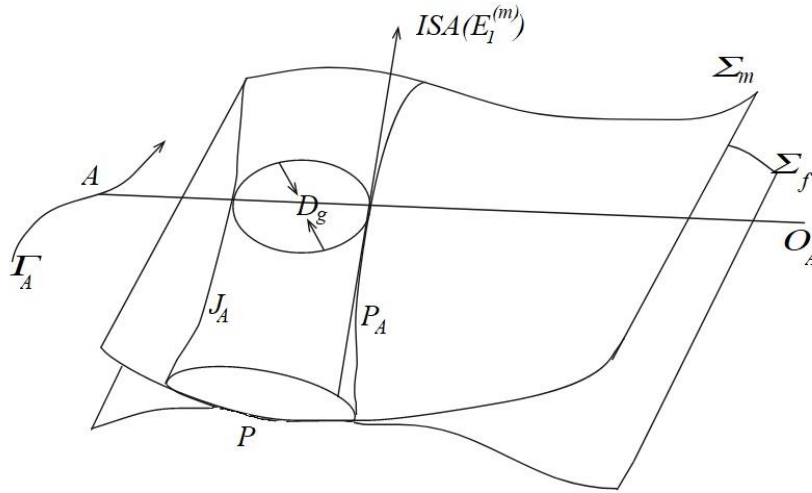
$$\frac{1}{r} + \frac{1}{\rho - r} = \frac{\rho}{\left(\frac{\alpha^*}{\beta^*} \right)^2 + \rho D_g \cos(\theta + \theta_g)} \quad (34)$$

olarak yazılır.

(32)-(34) denklemlerine bir noktanın uzay hareketindeki yörüngesinin Euler-Savary benzeri formülü denir. (33) ifadesi

$$\overline{AO_A AJ_A} = \overline{AP_A^2} + \left(\frac{\alpha^*}{\beta^*} \right)^2 \quad (35)$$

olarak elde edilebilir. A , hareketli cisim üzerinde tracing point; O_A ise Γ_A yörüngesinin eğrilik merkezidir (Şekil9).



Şekil 9. Hareketli cisim üzerindeki A tracing pointi ve O_A eğrilik merkezi

$J_A; E_1^{(f)}$ eksenine dik düzlem üzerindedir ve yine bu nokta $A(x_1, x_2, x_3)$ noktasından geçer. Geodezik büküm çemberinin n ile kesişmesinin J_A ' da olduğu aynı anda; P_A noktası ise Γ_A yörüngesinin asli normal ile $E_1^{(f)}$ ekseninin kesişme noktası olur.

Açık şekilde O hareketli cisim üzerinde herhangi bir nokta değildir. Bu noktanın bir anda hareketli cisim üzerinde (31) denklemiyle tanımlanan yüzey üzerinde olduğu durumda Euler-Savary benzeri formül korunur. Yani uzay hareketinde herhangi bir noktanın yörüngesi için geodezik bir Euler-Savary formülü mevcuttur. Ancak bazı noktaların yörüngeleri için Euler-Savary formülü bulunmamaktadır.

Eğer k_n normal eğriliği ve k_g geodezik eğriliği özdeş olarak sıfır ise hareketli bir cismin bir A noktası geodezik büküm yüzeyi ve (31) denklemi ile tanımlanan yüzeyin arakesit eğrisi üzerinde olmalıdır.

$k^2 = k_n^2 + k_g^2$ olduğu için A noktası aynı zamanda büküm noktası olarak tanımlanır. Eğer Γ_A eğrisi büküm noktalarından meydana geliyorsa (31), (32) denklemleri ve onların çözümleri birleştirilirse bulunan denklem (20) denklemi ile aynıdır.

Bilgi

Bu çalışma yazarın yüksek lisans tezinden üretilmiştir [Aksakal (2008)].

Teşekkür

Yazarın yüksek lisans akademik danışmanı Sayın Prof. Dr. Rıfat Güneş' e yardımları, yönlendirmeleri dolayısıyla teşekkür ederiz.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan eder.

Kaynaklar

- Bokelberg, E. H., Hunt, K. H. and Ridley,P.R., (1992). Spatial Motion-I: Points of İnflection and The Differential Geometry of Screws[J]. *Mechanism and Machine Theory*, 27(1), 1-15.
- McCarthy, J. and Roth, B., (1981). The Curvature Theory of Line Trajectories in Spatial Kinematics. *ASME Journal of Mechanical Design*, 103(4), 718-724.
- Ridley, P. R., Bokelberg, E. H. and Hunt, K. H., (1992). Spatial Motion-II: Acceleration and The Differential Geometry of Screws[J]. *Mechanism and Machine Theory*, 27(1), 17-35.
- Sevinç, M. ve Samancı Kuşak, H., (2022). N-Bishop Çatısına Göre Regle Yüzeylerin Bazı Karakterizasyonları. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 12(1), 113-134.
- Wang, D. L. and Xiao, D. Z., (1993). Distribution of Coupler Curves for Crank-Rocker Linkages. *Mechanism and Machine Theory*, 28(5), 671-684.
- Hacısalıhoğlu, H. H., (1983). *Diferensiyel Geometri*. Malatya: I.Ü. Fen-Ed.Fak. Yayınları.
- Sasaki, S., (1956). *Differential Geometry(in Japanese)*. Tokyo: Kyolitsu Press.
- Aksakal, S. Ş., (2008). *Uzay Hareketinin Diferensiyel Geometrisi Üzerine*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Saçlı, G. Y., (2013). *Darboux Çatılı Regle Yüzeylerin Karakteristik Özellikleri*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Wang, D. L., (1995). *Kinematic Diferential Geometry of Mechanisms*. Doctoral dissertation, Dalian University of Technology, Dalian.

Convective Drying of the Zucchini Slices; Impact of Pretreatments on the Drying Characteristics and Color Properties, Evaluation of Artificial Neural Network Modeling and Thin-Layer Modeling

Tolga Kağan TEPE^{1*}, Negin AZARABADI², Fadime Begüm TEPE³

Abstract

This study focused on the impact of citric acid, hot water blanching, and ultrasound pretreatment on the drying of zucchini slices, color properties, and the comparison of artificial neural network (ANN) and thin-layer modeling. The pretreatments enhanced the drying rate and reduced drying time. Ultrasound pretreatment was observed as the most effective, with a reduction rate of the drying time as 40%. Besides, mass transfer and moisture diffusion phenomena were positively affected by pretreatments, depending on the increment of the drying rate. The highest mass transfer coefficient (h_m), moisture diffusivity (D) by the Dincer and Dost model, and effective moisture diffusivity (D_{eff}) by the Crank equation were obtained with ultrasound pretreatment. On the other hand, Midilli and Kucuk, Parabolic, and Page gave the best predictions among the thin-layer models. However, ANN modeling had a better performance than thin-layer modeling due to a higher determination coefficient (R^2) and lower root mean square error (RMSE) values. Color properties of the zucchini slices were affected by drying processes. In general, the redness and yellowness of the zucchini slices increased; however, lightness did not show statistical significance. Additionally, citric acid pretreatment gave the lowest total color difference (ΔE).

Keywords: Zucchini, Drying, Modeling, Pretreatments, Mass Transfer

Kabak Dilimlerinin Konvektif Kurutulması; Ön İşlemlerin Kurutma Karakteristikleri ve Renk Özellikleri Üzerine Etkisi, Yapay Sinir Ağı Modellemesi ve İnce Tabaka Modellemesinin Değerlendirilmesi

Öz

Bu çalışmada, sitrik asit, sıcak suda haşlama ve ultrason ön işlemlerinin kabak dilimlerinin kurutulması, renk özelliklerine etkisi ile yapay sinir ağı (YSA) ve ince tabaka modellemesinin karşılaştırılması araştırılmıştır. Uygulanan ön işlemler kuruma hızını arttırmış ve kuruma süresini azaltmıştır. Ultrason ön işleminin en etkili ön işlem olduğu görülmüş ve kuruma süresindeki azalma oranı 40% olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, kütle transferi ve nem difüzyonu olayları, kurutma hızının artışına bağlı olarak ön işlemlerden olumlu yönde etkilenmiştir. Ultrason ön işlemi ile en yüksek kütle transfer katsayısı (h_m), Dincer ve Dost modeline göre nem difüzyonu (D) ve Crank denklemi ile hesaplanan efektif nem difüzyonu değerlerine (D_{eff}) ulaşılmıştır. Öte yandan, Midilli ve Küçük, Parabolik ve Page ince tabaka modelleri arasında en iyi tahminleri vermiştir. Bununla birlikte, YSA modellemesi, daha yüksek determinasyon katsayısı (R^2) ve daha düşük kök ortalama karesel hata (KOKH) değerleri nedeniyle ince tabaka modellerine kıyasla daha iyi performans göstermiştir. Kabak dilimlerinin renk özellikleri kurutma işlemlerinden etkilenmiştir. Genel olarak, kabak dilimlerinin kırmızılığı ve sarılığı artmış, ancak açıklık değeri istatistiksel olarak anlamlılık göstermemiştir. Ayrıca, sitrik asit ön işlemi en düşük toplam renk farkını (ΔE) vermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kabak, Kurutma, Modelleme, Ön İşlem, Kütle Transferi

^{1,3}Food Technology Department, Vocational School of Şebinkarahisar, Giresun University, Giresun, Turkey, tolga.kagan.tepe@gmail.com, begumotag@gmail.com

²Department of Food Quality Control and Analysis, Vocational School of Health Sciences, Istanbul Gelisim University, Istanbul, Turkey, nazarabadi@gelisim.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

1. Introduction

Fruits and vegetables play a pivotal role in our daily diet due to their rich nutrient content, which includes vitamins, minerals, antioxidants, and dietary fibers (Hasan et al., 2019). As consumer awareness and the demand for healthy dietary choices grow, there is an increasing preference for low-calorie, nutritionally dense products free from food additives.

Within the vast *Cucurbitaceae* botanical family, consisting of 125 genera and 960 species, several vegetables stand out for their significance (Karaye et al., 2021; Verdejo-Lucas and Talavera, 2019). Notable species like *Cucurbita maxima*, *C. moschata*, *C. pepo*, *C. ficifolia*, and *C. argyrosperma* are widely cultivated (Decker, 1988; Yoo et al., 2023). Zucchini (*Cucurbita pepo* L.), a tropical vegetable (Carvajal et al., 2011; Santosh and Maitra, 2021) from the *Cucurbita pepo* L. species (Neves et al., 2019), is cherished for its cucumber-like shape, low calorie content, and high nutritional value (Adnan et al., 2017; Iswaldi et al., 2013; Ratnam et al., 2017).

In Turkey, the most grown *Cucurbitaceae* species include *Citrullus lanatus* Thunb., *Cucumis flexuosus* L., *Cucumis sativus* L., *Cucurbita maxima* Duch., *Cucurbita moschata* Duch., and *Cucurbita pepo* L. (Ermış and Yanmaz). Notably, summer squash (*Cucurbita pepo* L. cv. Sakız) is harvested at 1/3 of its normal size and enjoyed both cooked and raw (Yildirim et al., 2021). According to the 2022-2023 report of the Turkish Statistical Institute (TUIK); In 2022, the quantity of 'Vegetables cultivated for their fruits' was reported as 25,303,925 by TUIK. this production quantity is composed of 590,362 tons of summer squash (Anonymous, 2023).

The water content in fresh foods directly influences their shelf life and quality. Foods with high water content are prone to rapid spoilage (Huang et al., 2021). Hence, timely harvesting and appropriate processing techniques are essential to extend shelf life and enhance consumer convenience (Sruthi et al., 2021). Water activity is reduced by using the drying technique in foods (Bassey et al., 2021; Brandão et al., 2022; Onwude et al., 2017; Pu and Sun, 2017). This reduction, in turn, prolongs the shelf life of products by inhibiting the activities of microorganisms, enzymes, and fermentation processes (Priecina et al., 2018).

Drying processes play a key role in the food industry, with over 200 drying methods available. These methods must be tailored to specific product characteristics, purposes, and dryer types. However, drying is energy-intensive, accounting for 10-15% of total energy consumption in developed countries (Erbay and Icier, 2010). Hot air convective drying, a widely used method, suffers from drawbacks like quality losses, low energy efficiency, and extended drying times (Priecina et al., 2018; Zang et al., 2023). Innovations in drying techniques, such as microwave drying, aim to address these issues (Huang et al., 2021; Patidar et al., 2021; Zang et al., 2023).

Scientific efforts have focused on improving hot-air drying through pre-treatment applications, mitigating oxidation, inactivating enzymes and enhancing permeability. Traditional pre-treatments like steam blanching and hot water blanching have been complemented by non-thermal techniques like ultrasound, known for its mass transfer capabilities and minimal impact on heat-sensitive nutrients.

The fact that the hot-air drying method is the most used method by the industry has caused scientific studies to focus on the improvement of this method. As it is known, the protective layer that covers the outer shell of fruits and vegetables prevents moisture from escaping during the drying process, causing prolongation of the process and quality losses in the product. As a result of the scientific studies conducted, quality improvements are made in the final product with pre-treatment applications prior to drying. Prior to the drying process, pre-treatments serve to expedite the procedure by augmenting permeability, deactivating enzymes, and mitigating oxidation (Bassey et al., 2021). Among the traditional pre-treatment techniques, hot water blanching, steam blanching, alkaline solutions, sulphate, and acid liquor has been extensively explored (Chhe et al., 2018; Erol et al., 2023; Ren et al., 2018; Priecina et al., 2018; Wang et al., 2021; Bassey et al., 2021). These approaches serve to shorten drying time and enhance product quality. However, this method also causes problems such as insufficient rehydration, structural collapse, nutrient losses, and high energy consumption. Non-thermal and thermal pre-treatments have been developed to maintain and improve the quality of the product (Bassey et al., 2021; Deng et al., 2019). According to the results of many scientific studies, it has been determined that non-thermal processing techniques have a positive effect on food quality which has also caught the attention of the industry. One of the major techniques used is ultrasound. Ultrasound, as a form of mechanical wave, exhibits a frequency range between 20 kHz and 1 MHz, necessitating the presence of an elastic medium for its propagation (Paniwnyk, 2016). One notable phenomenon associated with ultrasound is cavitation, an interaction of sound waves with a liquid medium leads to the formation, expansion, and subsequent collapse of bubbles (Bermúdez-Aguirre and Barbosa-Cánovas, 2016). It enables mass transfer with direct and indirect effects caused by mechanical fluctuation and ultrasound cavitation effect of ultrasound which is one of the pre-treatments applied to foods. On the other hand, the ultrasound application has low heating effect and thus, causing lower degradation in heat-sensitive compounds (Beck et al., 2014; Chemat and Khan, 2011; Gamboa-Santos et al., 2014; Miano et al., 2016; Tao and Sun, 2015).

Drying is a highly intricate process involving simultaneous heat, mass, and momentum transfers, as well as complex physical and chemical transformations in food materials. Despite extensive research, a theoretical model integrating practical operations with calculations is still lacking. Achieving precise control in drying, given its multitude of influencing factors, remains a challenge, underscoring the need for intelligent real-time control systems and improved endpoint

accuracy (Erbay and Icier, 2010; Sun et al., 2019). To accurately predict and model the mass transfer that occurs during drying, it is essential to have a thorough understanding of how moisture moves within the material. In the case of drying food materials, the main factor that governs the movement of moisture is internal diffusion. The concept of moisture diffusion is often explained using a one-dimensional diffusion equation introduced by Crank (1975) based on Fick's second law. This analytical solution allows us to understand the behavior of the moisture diffusivity equations under certain assumptions, such as isothermal drying, minimal shrinkage, negligible external resistance, uniform diffusivity, and uniform initial moisture content (Chen and Putranto, 2013; Rajoriya et al., 2019). However, it is important to note that using the Crank equation without verifying these underlying assumptions can lead to inaccuracies when estimating effective diffusivity values (Agrawal and Methekar, 2017). For high precision in data acquisition, the Dincer and Dost model, which takes into account both external and internal diffusion mechanisms, presents a more comprehensive approach (Dincer and Dost 1996; Dincer and Dost 1995; Rajoriya et al, 2019; Dincer and Hussain 2002).

Drying process modeling is an important consideration (Naderinezhad et al., 2016). In order to estimate the drying kinetics of food materials, semi-theoretical and empirical modeling studies are commonly performed by researchers. More accurate predictions of nonlinear interactions can be achieved by using an artificial neural network (ANN) (Sarkar et al., 2021). ANN is a model based on the biological neural system, which receives inputs from other neurons or external stimuli. ANNs offers a new approach for nonlinear computational modeling in food material analysis and provides advantages in solving engineering problems. This model has the potential to effectively model complex nonlinear processes in food engineering and successfully reflects the biological characteristics of food. Additionally, ANN stands out with its high performance, predictive capability, and robustness, learning from experimental data. Therefore, ANN plays a significant role in the field of food processing research (Bhagya Raj and Dash, 2022) The use of Artificial Neural Networks (ANN) in drying processes offers effective modeling, optimization, prediction, diagnosis, monitoring and control capabilities, especially for complex and large data sets. Although ANN can be successful in a variety of drying applications, they are not a one-size-fits-all solution and should be viewed as a complement to existing techniques rather than a complete replacement. ANN, unlike traditional statistical and physics-based models, do not require prior knowledge or assumptions. While there have been limited attempts to apply ANN-based controllers in industrial drying, further research is needed to explore their potential in real-time monitoring and control (Aghbashlo et al., 2015).

Drying processes are significant in engineering due to their status as one of the oldest, most widely used, diverse, and energy-intensive unit operations. However, the potential of ANNs in real-time monitoring and control of industrial drying systems has yet to be fully explored. Research in this

area can harness the advantages of ANN technology to address challenges and enhance the efficiency of drying processes. This study proposes the utilization of available techniques and resources to produce alternative, highly nutritious products. In the pursuit of sustainable nutrition and food resource preservation, minimizing losses and improving nutritional value through available techniques and resources are paramount. The exploration of innovative technologies like ANNs, in addition to traditional methods, plays a key role in achieving these objectives.

2. Materials and Methods

2.1. Sample preparation

Zucchini samples (*Cucurbita pepo* L. cv. Sakız) provided from a local market. Following the washing process, the zucchini samples underwent slicing with a thickness of 5 ± 0.1 mm. The zucchini samples were placed in a drying oven set at 105°C until changes in weight were observed in order to determine the initial moisture content. The initial moisture of the samples was found to be $95.35 \pm 0.24\%$.

2.2. Pretreatments processes

Ultrasound, hot water blanching and dipping in citric acid solution pre-treatments were applied to the zucchini samples. Ultrasound treatment was carried out in an ultrasonic bath (Intersonik Min4, Turkey) at frequency of 25kHz, for 30 min and at 200 W power. The ratio of samples to water was 1:4. After removing the ultrasonic bath, the samples were dried on a filter paper and these samples were coded as US. Other group of samples was citric acid solution immersed samples which were coded as CA. For this pre-treatment, samples were immersed into the 1% citric acid solution at the room temperature for 2 min, then dried on a filter paper. The blanching pre-treatment was conducted in a water bath (Nüve OT 40L, Turkey) at 70°C for 2 min. Following blanching, the samples were dried on a filter paper and coded as B.

2.3. Drying procedure

The drying experiments were performed in a drying oven (Nüve NS130, Turkey). 50 g zucchini slices were weighed on a drying tray and placed in the oven at 60°C . Periodic weight measurements were recorded using a digital balance with an accuracy of 0.01 g. Drying process was completed when the desired moisture content was achieved to approximately 10% wet basis (w.b.) or in the range of

0.09-0.1 g water g⁻¹ d.m.. The final moisture content between 0.09-0.1 g water g⁻¹ d.m. is accepted safe level for storage (Chayjan et al., 2017; Kumar et al., 2014). All drying experiments were performed in duplicate.

2.4. Drying characteristics of zucchini slices

Moisture ratio (MR) of the zucchini slices was calculated with Eq. (1):

$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_i - M_e} \quad (1)$$

The initial moisture content (M_i), moisture content at any given time (M_t), and equilibrium moisture content (M_e) of the samples were considered in the analysis. According to previous research reports by Zarein et al., (2015) and Bi et al., (2015), M_e was found to be negligible and equal to zero when compared to M_t and M_0 . It is important to note that all moisture content values were expressed on a dry matter basis (d.m.) (g water g⁻¹ d.m.).

Eq. (2) was used for the calculation of the drying rate (DR) of the samples.

$$DR = \frac{M_t - M_{t+\Delta t}}{\Delta t} \quad (2)$$

The moisture content at a time difference, represented as $M_{t+\Delta t}$, was considered in the analysis. The time difference, denoted as Δt , refers to the interval between two measuring points.

Fick's second law was utilized to determine the effective moisture diffusivity (D_{eff}). Crank (1975) proposed the law shown in Eq. (3).

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left(- (2n-1)\pi^2 \frac{D_{eff} t}{4L^2}\right) \quad (3)$$

The D_{eff} was calculated using Eq. (3), where L is half of the initial thickness of the sample (in meters) prior to drying, and D_{eff} is expressed in units of m² s⁻¹. Eq. (4) is a logarithmic form that results from consideration of only the first term in the series, which simplifies the equation (Demiray et al., 2017).

$$\ln(MR) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \left(\frac{\pi^2}{4L^2} D_{eff} t\right) \quad (4)$$

According to Demiray et al., (2017) and Bi et al., (2015), when plotting the natural logarithm of MR against drying time using Eq. (4), a linear relationship is observed. This relationship can be described by Eq. (5), which provides the slope of the straight line.

$$\text{Slope} = - \frac{\pi^2}{4L^2} D_{eff} \quad (5)$$

Dincer and Dost (1995) and Dincer and Dost (1996) suggested a solution (Eq. 6) of Fick's second law for slab geometry.

$$MR = \sum_{n=1}^{\infty} A_n B_n \text{ for } 0.1 \leq Bi \leq 100 \text{ and } Bi \geq 100 \quad (6)$$

A simplified version (Eq. 7) of the Eq. (6) was recommended by Bezerra et al., (2015) as the Fourier number (F_0) is negligible due to too small value.

$$MR \cong A_1 B_1 \quad (7)$$

Where A_1 and B_1 are the slab geometry dimensions as shown below.

$$A_1 = G \quad (8)$$

$$B_1 = \exp(-\mu_1^2 F_0) \quad (9)$$

A plotting (Eq. 10) of MR vs drying time was employed for the calculation of moisture diffusivity coefficient and coefficient of mass transfer (Rajoriya et al., 2019).

$$MR = G \exp(-St) \quad (10)$$

G : The lag factor

S : The drying coefficient (s^{-1}) measures the rate of drying per unit time for a product and determines its drying capacity (Rajoriya et al., 2019).

Eq. (11) was used for the calculation of the Biot number (Rajoriya et al., 2019).

$$G = \exp\left[\frac{0.2533Bi}{1.3 + Bi}\right] \quad (11)$$

Eq. (12) was utilized to calculate the moisture diffusivity (D , $m^2 s^{-1}$) (Rajoriya et al., 2019).

$$D = \left[\frac{SL^2}{\mu_1^2}\right] \quad (12)$$

μ_1 represents a characteristic root that is influenced by the geometry (Rajoriya et al., 2019).

If the Bi is between 0.1 and 100, $\mu_1 = \tan^{-1}(0.640443Bi + 0.380397)$.

If the $Bi \geq 100$, $\mu_1 = \pi/2$.

The coefficient of mass transfer (h_m , $m s^{-1}$) was calculated by Eq. (13) (Rajoriya et al., 2019).

$$h_m = \left[\frac{DBi}{L}\right] \quad (13)$$

2.5. Mathematical Modeling of Drying Curves

The listed thin layer mathematical models in Table 1 were utilized to identify the most appropriate model. The relationship between predicted and experimental data for zucchini slices, subjected to various pre-treatments, was assessed using statistical parameters such as the determination coefficient (R^2), root mean square error (RMSE), and reduced chi-square (χ^2). The RMSE and χ^2 values were derived using Eq. (14) and Eq. (15), respectively. The model that

demonstrated the highest R^2 value, along with the lowest RMSE and χ^2 values, was determined to be the optimal model for predicting the experimental data.

Table 1. Mathematical models employed in the current study.

Model name	Model	References
Lewis	$\exp(-kt)$	Lewis (1921)
Henderson and Pabis	$a\exp(-kt)$	Henderson (1961)
Page	$\exp(-kt^n)$	Page (1949)
Parabolic	$a + bt + ct^2$	Doymaz (2010)
Midilli and Kucuk	$a\exp(-kt^n) + bt$	Tunckal and Doymaz (2020)

$$\text{RMSE} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (MR_{pre,i} - MR_{exp,i})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=0}^N (MR_{pre,i} - MR_{exp,i})^2}{N - n} \quad (15)$$

The predicted moisture ratio ($MR_{pre,i}$) and experimental moisture ratio ($MR_{exp,i}$) were used in the calculation of statistical parameters. N represents the number of observation data and n denotes the constants of the thin-layer drying models (Demiray, 2019). Statistical analysis was performed using SPSS (ver. 22), while the drying process modeling of zucchini slices was conducted using Curve Fitting Toolbox by the MATLAB software (R2015a, version 8.5).

2.6. Modeling of Artificial Neural Network

The study employed the Neural Net Fitting Toolbox by using MATLAB software (R2015a, ver. 8.5) alongside the algorithm of Levenberg-Marquardt back-propagation, following the recommendation by Omari et al., (2018). The configuration of ANN model consists of drying time as input and moisture ratio as output, with the tansig function selected for the hidden layer, according to Omari et al., (2018). Mathematical definition of the tansig function was given in Eq. (16). According to mean square error (MSE) and R^2 , optimal neuron number of configuration was 3 neurons in the hidden layer. Three subsets, 60% for training, 20% for validation, and 20% for testing, of the data collected from the drying experiments were used. Sample numbers for training, validation and testing were given in Table 2. The performance of the ANN model was evaluated by calculating RMSE and R^2 values, which were used to compare with experimental data to verify the model-predicted data. On the other hand, training was completed when termination conditions formed, to

prevent over-fitting. Termination conditions were maximum 1000 epoch, 6 validation checks and 10^{-7} performance gradient (Yıldız et al. 2015). Besides, learning rate and momentum coefficient were 0.01 and 0.9, respectively. Arı and Berberler (2017) reported that learning rate between 0.01 and 0.09 shows great results. In addition, momentum coefficient is recommended in the range of 0 and 1. In the current study, the important markers for reproducibility of the ANN model were in the range of recommended values.

Table 2. Sample numbers of ANN modeling

Experiment	Training	Validation	Test
C	28	10	10
CA	20	7	7
B	24	8	8
US	20	6	6

$$y = \frac{2}{[1 + \exp(-2x)]} - 1 \quad (16)$$

2.7. Measurement of Color Properties

The color attributes of the zucchini samples were determined by utilizing a color meter (PCE-CSM 1, England). To enhance precision, measurements were conducted at ten different points on the surface of each sample. Differences in color values between the fresh and dried products were evaluated by means of the total color differences (ΔE) calculation (Eq. 17). According to Tepe (2022), the ΔE value provides a quantified measure of color change magnitude. High values indicate significant color changes in the product.

$$\Delta E = \sqrt{(L_0^* - L^*)^2 + (a_0^* - a^*)^2 + (b_0^* - b^*)^2} \quad (17)$$

2.8. Statistics

Statistical evaluation was conducted by using SPSS package program with the ver. 22. One-way analysis of variance (ANOVA) was performed, followed by the Duncan post-hoc test, to compare means at a significance level of $p < 0.05$. The standard deviation (SD) values were also reported.

3. Results and Discussions

3.1. Influence of Pretreatments on Drying of the Zucchini Slices

Figure 1 shows the moisture ratio (A) and drying rate (B) of the untreated and pretreated zucchini slices. In addition, Figure 2 illustrates the drying time of the samples. As seen from Figure 1, pretreatments enhanced the drying rate and thus, drying time decreased. The shortest drying time was observed at the samples pretreated with US, whereas the longest was obtained from the untreated samples. Besides, a falling rate period was determined in all samples according to Figure 1 (b). Pretreatments shortened the falling rate period. Thus, the drying rate increased, and the drying time decreased. Tepe and Kadakal (2022) noted that long falling rate period is a part of the reasons causing long drying time. The findings of the study aligned well with the results stated by Tepe and Kadakal (2022). Pretreatments have a mechanism that enables easier water evaporation and a faster drying rate. In the current study, the effect of US pretreatment can be related to the sponge effect by rapid compression and expansion which creates a microchannel and removes dissolved oxygen in the tissue of the food. As a result, mass transfer from the inner of food to the outer is facilitated (Bozkır and Ergün, 2020; Wang et al., 2019). The mechanism of HWB can be explained by the relation of tissue and increment in cell membrane permeability (Wang et al., 2018; Hiranvarachat et al., 2011; Doymaz 2017). The increment of drying rate of the samples pretreated with CA can be associated with inactivating degradative enzymes, texture modification, and loosening pectin (Hiranvarachat et al., 2011; Deng et al., 2019). In the literature, there are limited studies on the effect of pretreatments on zucchini slices. Bagheri and Dinani (2019) noted that US pretreatment had a positive contribution to the drying rate of zucchini slices. Similar results have been documented in other fruits and vegetables such as potato slices (Jarahizahed and Dinani, 2019), pineapple slices (Rani and Tripathi, 2019), kiwifruits (Wang et al., 2019), and garlic slices (Bozkır et al., 2019). Additionally, similar reports were noted by Doymaz et al., (2015) in quince slices for HWB, Soydan and Doymaz (2021) in apple slices for HWB, Hiranvarachat et al., (2011) in carrot slices for HWB, Doymaz (2020) in kiwifruits for CA, Doymaz and Bilici (2014) in peach slices fo CA and Doymaz and Sahin (2016) in broccoli slices for CA.

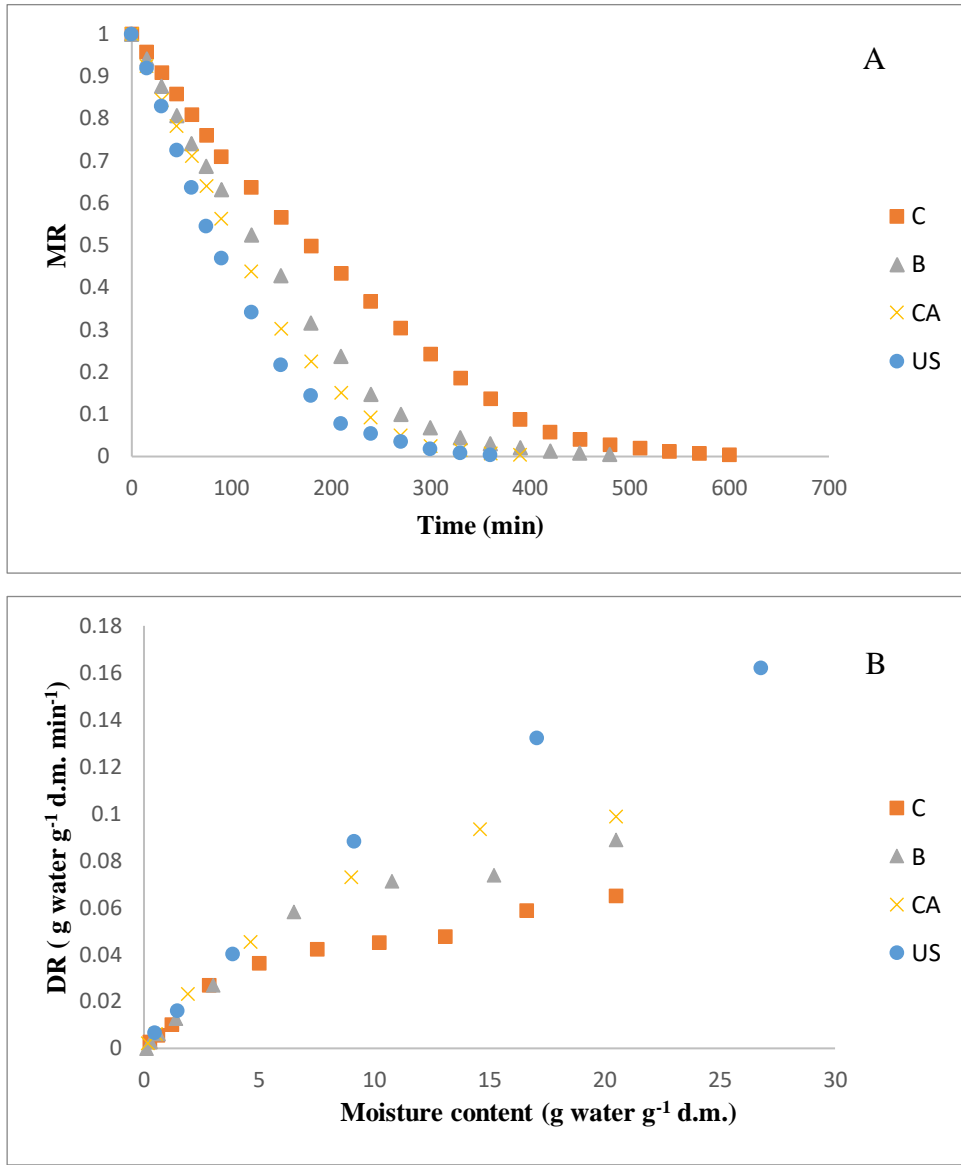


Figure 1. Changes of the MR (A) and DR (B) of the zucchini slices

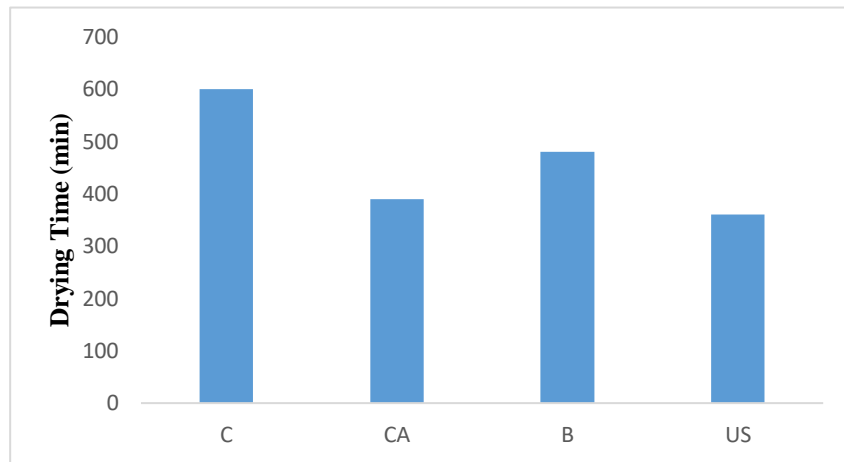


Figure 2. Drying time of the untreated and pretreated zucchini slices.

3.2. Drying Characteristics of the Zucchini Slices

Table 3 showcases the drying characteristics of zucchini slices throughout the drying process. The determination of the drying characteristics serves to offer valuable insights into the drying properties of the zucchini slices during the drying process.

The pretreated zucchini slices exhibited higher S values compared to the untreated samples. The S value, representing the rate at which a solid object undergoes drying per unit of time, plays a crucial role in influencing the drying process of agricultural products. This parameter is influenced by factors such as moisture content at initial and final stage of the drying, drying type, and prevailing conditions (Beigi 2017). According to Beigi (2017) and Beigi (2016), the S value increased with the drying rate for celeriac and apple slices, respectively. Moreover, Liu et al., (2013) noted a greater S value for blanched eggplants compared to their unblanched counterparts, attributable to the higher drying rate. Rojariya et al., (2019) noted a higher S value for refractance window dried apple slice than hot air dried apple slices due to a higher drying rate at refractance window drying. The findings of this study align with these previous reports, as all pretreatments led to an increased drying rate for the zucchini slices.

The lag factor, representing solid material resistance to heat and mass transfer during drying, is determined by the Biot number. Three components constitute The Biot number. A Biot number below 0.1 signifies that moisture transfer and gradients within the food are minimal, indicating a minor internal resistance but substantial external resistance. When the Biot number falls within the range of 0.1 to 100, both internal and external resistance factors are at play, which is commonly observed in material drying processes. However, if the Biot number surpasses 100, it indicates a significantly higher internal resistance compared to external resistance (Dincer 1998; Beigi 2016; Oladejo et al., 2021). In this study, Biot numbers were computed to range from 0.49 to 0.58, while the G values fell between 1.072 and 1.081. These results indicate the coexistence of both internal and external resistance factors during the drying process. This finding aligns with similar observations performed by Oladejo et al., (2023) in roselle, Oladejo et al., (2020) in yellow casava, Torki-Harchegani et al., (2015) in whole lemon slices, Beigi (2016) in apple slices, Liu et al., (2013) in eggplant slices, and Beigi (2017) in celeriac slices.

Table 3. Drying characteristics of the untreated and pretreated zucchini slices.

Experiment	G	Bi	u_1	S	D	D_{eff}	h_m
C	1.072	0.49182	0.6076	8.35×10^{-5}	1.41×10^{-9}	2.12×10^{-10}	2.78×10^{-7}
CA	1.079	0.55761	0.6355	13.89×10^{-5}	2.15×10^{-9}	3.52×10^{-10}	4.79×10^{-7}
B	1.081	0.57722	0.6435	11.81×10^{-5}	1.78×10^{-9}	2.99×10^{-10}	4.11×10^{-7}
US	1.074	0.51018	0.6155	16.58×10^{-5}	2.73×10^{-9}	4.20×10^{-10}	5.58×10^{-7}

The application of pretreatments resulted in significant increases in moisture diffusivity (D), effective moisture diffusivity (D_{eff}), and mass transfer coefficient (h_m) for the zucchini slices, as presented in Table 3. These values displayed an upward trend as the drying time decreased, indicating the crucial role of moisture diffusion and mass transfer in the drying behavior of materials. Among the pretreated samples, those subjected to ultrasound (US) treatment exhibited the highest recorded values for D, D_{eff} , and h_m , measuring at $2.73 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $4.20 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, and $5.58 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$, respectively. It is noteworthy that D values consistently exceeded D_{eff} values, which can be attributed to the different calculation approaches employed by the Crank equation and the Dincer and Dost model. The Crank equation, derived from Fick's second law, employs a super-diffusion model to calculate D_{eff} , while the Dincer and Dost model considers resistance of internal or external to mass transfer during drying (Rajoriya et al., 2019). The significant enhancements in mass transfer and moisture diffusion observed in the pretreated zucchini slices in comparison to untreated samples can be based on the improved moisture diffusion capability, increased evaporation rate, and drying rate facilitated by the pretreatment processes. This trend aligns with findings from previous studies on yellow cassava slices treated with ultrasound (Oladejo et al., 2021), guava slices treated with ultrasound (Santos et al., 2020), and carrot slices treated with hot water blanching (Doymaz, 2017).

3.3 Thin-Layer and ANN Modeling of Drying Curve of the Zucchini Slices

In this study, two distinct methodologies were employed to predict the moisture ratio of the zucchini samples during convective drying: the traditional thin-layer approach and the novel black box approach using Artificial Neural Networks (ANN). The statistical parameters for each modeling type can be found in Table 4. Based on these parameters, Midilli and Kucuk, Parabolic and Page models generally demonstrated excellent performance in characterizing the drying process of the zucchini samples due to high R^2 values and low chi-square and RMSE values compared to the other models across all drying experiments. Kutlu and İsci (2017) reported that Midilli and Wang and Sing models gave the prediction performance to estimate the moisture ratio of convective dried zucchini slices. Fahimi et al., (2014) noted that the moisture ratio of the convective dried zucchini was

described by Hii, Law and Cloke model. The variation in model performance can be related to some factors such as the specific fruit variety, variations in drying conditions, equipment specifications, initial moisture content, and the structure of the food matrix. In contrast, the ANN modeling approach outperformed the thin-layer modeling. As indicated in Table 4, the ANN modeling had lower RMSE values and higher R^2 values, indicating its superior predictive accuracy in comparison to thin-layer models. Likewise, Tavakolipour et al., (2014) noted the ANN modeling gave the best performance for the prediction of MR of zucchini slices. Additionally, Şahin and Öztürk (2018), Murthy and Manohar (2014), Rasooli Sharabiani et al., (2021), and Chokphoemphun et al., (2023) reported similar findings prediction of moisture ratio of dried fig, mango ginger, apple, and potato, respectively. Best validation performance, regressions, and plots of the ANN modeling were illustrated in Figure 3, Figure 4, and Figure 5, respectively. Moreover, it is crucial to monitor for over-fitting when training an ANN model. Over-fitting is undesirable and occurs when the validation and test error curves exhibit opposite trends during the training iterations. This indicates that the desired level of success in training the artificial neural network has not been achieved (Kurtulmuş et al., 2020). Kurtulmuş et al., (2020) also emphasized that a similar trajectory of validation and test error vectors indicates the absence of over-fitting during ANN training. In the light of these information, the similar trajectory of validation and test vectors were seen in Figure 3. It means that no over-fitting was observed in the current study. In conclusion, ANN modeling showed greater results than thin-layer modeling for generalization of drying process. Onwude et al. (2016) noted that ANN modeling can describe the drying process in a wide range in comparison to thin-layer modeling. In addition, ANN gives perfect outcomes in the case of adding new experimental conditions and data set. Moreover, effectively employing ANN enables the real-time supervision and regulation of industrial drying processes and operations (Onwude et al. 2016).

Table 4. Model’s statistical parameters of the drying of the zucchini slices.

Model	Temperature	Model Constants			χ^2	RMSE	R ²	
Lewis	C	$k= 0.004647$			0.003523588	0.058110	0.9729	
	CA	$k= 0.007665$			0.003668534	0.058760	0.9734	
	B	$k= 0.006511$			0.003569193	0.058230	0.9739	
	US	$k= 0.009193$			0.002556887	0.048960	0.9811	
Page	C	$k= 0.0007307$	$n= 1.337$		0.000831011	0.027600	0.9942	
	CA	$k= 0.001223$	$n= 1.374$		0.000299271	0.016250	0.9981	
	B	$k= 0.0009972$	$n= 1.367$		0.000432087	0.019720	0.9972	
	US	$k= 0.002023$	$n= 1.321$		7.76726E-05	0.008244	0.9995	
Henderson and Pabis	C	$k= 0.005009$	$a= 1.072$		0.00289786	0.05154	0.9796	
	CA	$k= 0.008333$	$a= 1.079$		0.002967485	0.05117	0.9811	
	B	$k= 0.007083$	$a= 1.081$		0.002806742	0.05026	0.9816	
	US	$k= 0.009944$	$a= 1.074$		0.001939931	0.04120	0.9875	
Midilli and Kucuk	C	$k= 0.000887$	$a= 0.9796$	$n=1.277$	$b=-0.000108$	0.0004332	0.01900	0.9975
	CA	$k= 0.001102$	$a= 0.9794$	$n=1.382$	$b=-0.00005757$	0.000192093	0.01212	0.9991
	B	$k= 0.0008048$	$a= 0.9754$	$n=1.397$	$b=-0.00003707$	0.000362101	0.01702	0.9981
	US	$k= 0.002001$	$a= 0.9931$	$n=1.319$	$b=-0.00002466$	7.492E-05	0.00749	0.9996
Parabolic	C	$a= 1.009$	$b= -0.003443$	$c= 0.000002932$		0.000153253	0.01158	0.9990
	CA	$a= 1.016$	$b= -0.005857$	$c= 0.000008439$		0.000187915	0.01244	0.9990
	B	$a= 1.015$	$b= -0.004919$	$c= 0.000005948$		0.000260138	0.01487	0.9985
	US	$a= 1.003$	$b= -0.006787$	$c= 0.000001141$		0.000501209	0.02018	0.9972
ANN	C					0.002042	0.9999	
	CA					0.005755	0.9999	
	B					0.003504	0.9999	
	US					0.004512	0.9999	

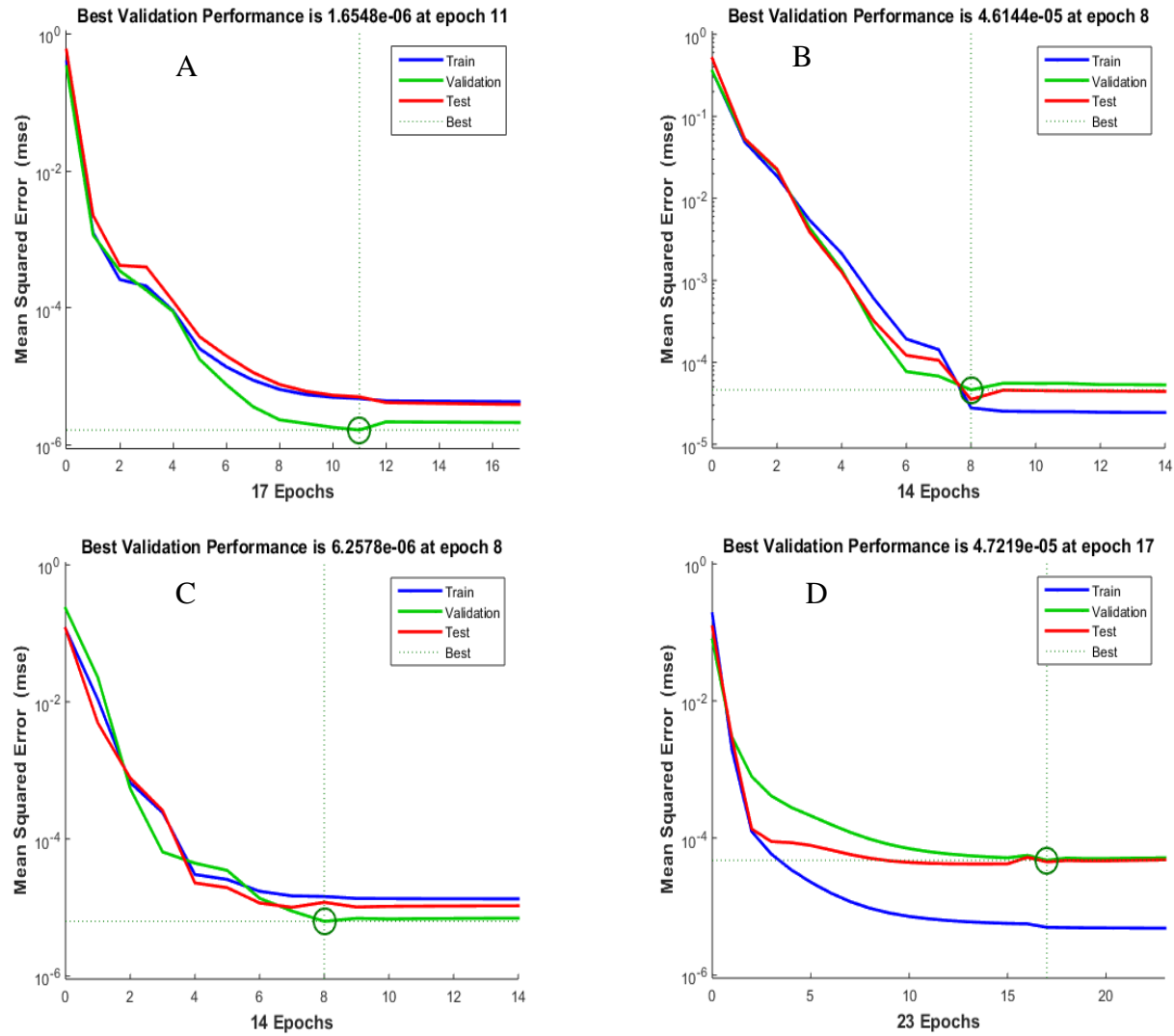


Figure 3. Best validation performance of ANN modeling of the zucchini slices (A: C; B: CA; C: B; D: US).

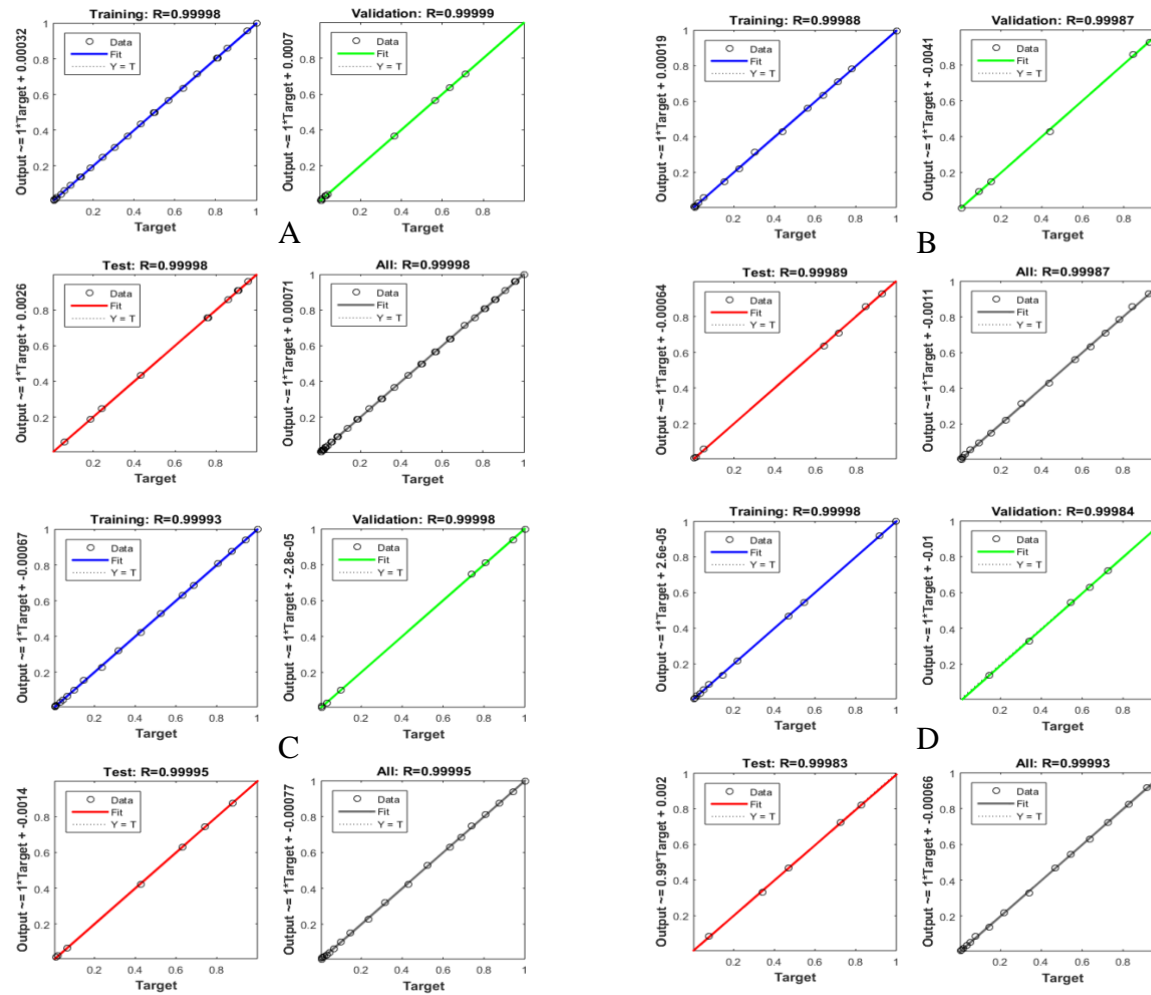


Figure 4. Regressions of ANN modeling of the zucchini slices (A: C; B: CA; C: B; D: US)

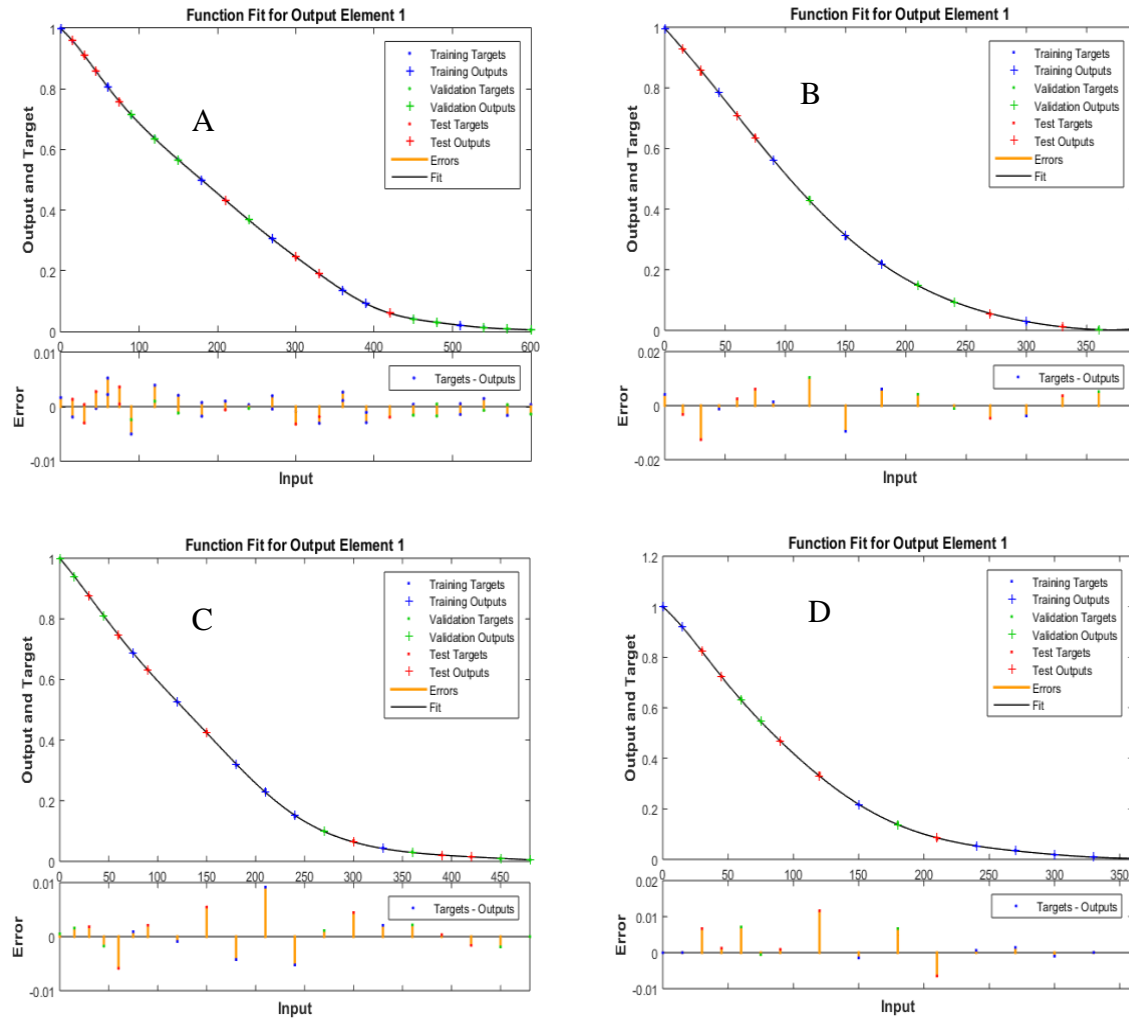


Figure 5. Drying curves of the zucchini slices by ANN (A: C; B: CA; C: B; D: US) (Input: Drying Time (min), Output: Estimated MR (dimensionless) and Target: Experimental MR (dimensionless)).

3.4 Color Properties of the Zucchini Slices

Color properties of the zucchini slices are given in Table 5. L^* , a^* , and b^* values of the dried zucchini slices generally showed differences in comparison to fresh samples ($p < 0.05$). The color characteristics of the final dried product are commonly influenced by enzymatic browning attributed to elevated levels of polyphenols, polyphenol oxidase, and peroxidase. Additionally, non-enzymatic browning processes such as the Maillard reaction, caramelization, and the chemical oxidation of polyphenols, as well as maderisation, contribute to the observed effects (Deng et al., 2019). Moreover, the formation of pheophytin and pheophorbide from chlorophylls may play a role in darkening (Tepe et al. 2022). Darker color and appearance are related to loss in L^* value of the dried product (Seerangurayar et al., 2019). As seen from Table 5, differences in L^* value generally were found to be between fresh and pretreated samples ($p < 0.05$). This means that the drying process had remarkable effect on the darkness or lightness of the zucchini slices due to probable minimal enzymatic or non-enzymatic browning. The colors exhibited by fruits and vegetables are attributed to the presence of chlorophylls, carotenoids, and anthocyanins (Cömert et al., 2020). The a^* value represents the redness of the product (Seerangurayar et al., 2019). Increasing the a^* value indicates that redness of the product increases. Akar and Barutçu Mazı (2019) noted that higher retention chlorophyll causes lower a^* value, meaning more green color. Besides, Fijalkowska et al. (2016) observed a correlation between the a^* value, representing red coloration, and enzymatic browning, providing an explanation for the possible increase in the a^* value because of enzymatic browning. In the current study, the a^* value of the pretreated zucchini slices showed a statistically increasing in comparison to the fresh samples ($p < 0.05$). Decrement in L^* values of the pretreated samples support this argument. In addition, the degradation of chlorophylls during drying and air removal from the cells which provides an intense color appearance may contribute to increment of a^* value. McGhie and Ainge (2002) and Nowacka et al. (2021) notified that chlorophylls possess the capacity to mask the color expression of carotenoids, which are the main contributors to the yellow color observed in various food products. Zhu et al. (2010) observed a direct relationship between the heightened yellowness of dehydrated products and the elevated concentration of yellowish phytochemicals following the removal of water. An increment in the b^* value of the plant-based product may be related these approaches. In this study, the b^* value of the dried zucchini slices was found to be higher than fresh zucchini slices. This may be explained by the statement addressed before. On the other hand, Abbaspour-Gilandeh et al. (2021) a ΔE value exceeding 5 signifies a significant difference for untrained observers in color assessment. Consequently, lower ΔE values are indicative of superior color characteristics. ΔE values of All dried samples exceeded 5, and the lowest value was observed in samples treated with citric acid.

Table 5. Color properties of the zucchini samples

Experiment	L*	SD (\pm)	a*	SD (\pm)	b*	SD (\pm)	ΔE
Fresh	84.07 ^a	0.80	-2.44 ^b	0.43	18.68 ^c	1.84	0
C	77.96 ^b	2.11	1.46 ^a	2.14	34.43 ^a	2.52	14.36
CA	77.43 ^b	1.41	2.16 ^a	1.61	33.59 ^a	3.45	13.00
B	75.13 ^b	1.45	0.42 ^a	2.71	26.81 ^b	3.59	15.81
US	76.99 ^b	2.55	1.44 ^a	1.64	32.25 ^a	4.11	20.33

*Different letters in the same column indicate significant differences with a confidence of 95%.

4. Conclusion

The current study investigated the effect of hot water blanching, dipping citric acid solution, and ultrasound pretreatment on the drying rate, and drying characteristics of the zucchini slices. Additionally, modeling of thin-layer and ANN of the moisture ratio of zucchini slices were studied. It was clear that the applied pretreatments had a positive contribution to the drying rate of zucchini slices. The lowest drying time and the highest drying rate were obtained from the US pretreated zucchini slices. On the other hand, the drying of zucchini slices was affected by internal and external resistance according to the Biot numbers. Moreover, the pretreatments had a positive impact on moisture diffusivity and mass transfer rate, ultimately leading to an enhanced drying rate for the zucchini slices. ANN modeling was found as the most suitable modeling approach in comparison to thin-layer modeling. Additionally, the redness and yellowness of the dried zucchini slices increased, whereas lightness of the dried zucchini slices generally showed no statistical difference in comparison to fresh samples. Besides, the lowest ΔE value was obtained from the citric acid pretreated zucchini slices.

In the literature, there are limited studies on the drying of zucchini slices after pretreatments. In this context, the study will provide contributions. Additionally, zucchini is widely consumed plant product and has a potential alternative snack food like chips by drying. This study will provide significant contributions to the evaluation of zucchini as an alternative snack food. On the other hand, it is suggested that the effect of convective drying and pretreatments on other quality parameters such as the nutritional composition and sensory properties could be investigated.

Author Contributions

T.K.T; Conceptualization, Methodology, Investigation, Data Curation, Writing Original Draft, Review and Editing, Formal Analysis.

N.A.; Methodology, Investigation; Data Curation, Writing Original Draft, Review and Editing.

F.B.T.: Conceptualization, Methodology, Investigation, Data Curation, Writing Original Draft, Review and Editing.

Funding Information

Not applicable

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that all the rules required to be followed within the scope of "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" have been complied with in all processes of the article, that The Black Sea Journal of Science and the editorial board have no responsibility for any ethical violations that may be encountered, and that this study has not been evaluated in any academic publication environment other than The Black Sea Journal of Science.

References

- Abbaspour-Gilandeh, Y., Kaveh, M., Fatemi, H., Khalife, E., Witrowa-Rajchert, D., & Nowacka, M. (2021). Effect of Pretreatments on Convective and Infrared Drying Kinetics, Energy Consumption and Quality of Terebinth. *Applied Sciences*, 11(16), 7672.
- Adnan, M., Gul, S., Batool, S., Fatima, B., Rehman, A., Yaqoob, S., Shabir, H., Yousaf, T., Mussarat, S., & Ali, N. (2017). A review on the ethnobotany, phytochemistry, pharmacology and nutritional composition of Cucurbita pepo L. *The Journal of Phytopharmacology*, 6(2), 133-139.
- Aghbashlo, M., Hosseinpour, S., & Mujumdar, A. S. (2015). Application of artificial neural networks (ANNs) in drying technology: a comprehensive review. *Drying technology*, 33(12), 1397-1462.
- Agrawal, S. G., & Methekar, R. N. (2017). Mathematical model for heat and mass transfer during convective drying of pumpkin. *Food and Bioprocess Processing*, 101, 68-73.
- Akar, G., & Barutçu Mazi, I. (2019). Color change, ascorbic acid degradation kinetics, and rehydration behavior of kiwifruit as affected by different drying methods. *Journal of food process engineering*, 42(3), e13011.
- Anonymous. (2023). *Production of vegetables, 2022, 2023*. Turkish Statistical Institute Retrieved 22.09.2023.
- Ari, A., & Berberler, M. E. (2017). Yapay sinir ağları ile tahmin ve sınıflandırma problemlerinin çözümü için arayüz tasarımı. *Acta Infologica*, 1(2), 55-73.
- Bassey, E. J., Cheng, J.-H., & Sun, D.-W. (2021). Novel nonthermal and thermal pretreatments for enhancing drying performance and improving quality of fruits and vegetables. *Trends in Food Science & Technology*, 112, 137-148.
- Beck, S. M., Sabarez, H., Gaukel, V., & Knoerzer, K. (2014). Enhancement of convective drying by application of airborne ultrasound—a response surface approach. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(6), 2144-2150.
- Beigi, M. (2016). Influence of drying air parameters on mass transfer characteristics of apple slices. *Heat and Mass Transfer*, 52(10), 2213-2221.

- Beigi, M. (2017). Mass transfer parameters of celeriac during vacuum drying. *Heat and Mass Transfer*, 53(4), 1327-1334.
- Bermúdez-Aguirre, D., & Barbosa-Cánovas, G. (2016). Impact of Sonication on Shelf Life, Sensory, and Nutritional Quality of Food. In *Food Processing Technologies* (pp. 247-264). CRC Press.
- Bezerra, C. V., da Silva, L. H. M., Corrêa, D. F., & Rodrigues, A. M. (2015). A modeling study for moisture diffusivities and moisture transfer coefficients in drying of passion fruit peel. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 85, 750-755.
- Bhagya Raj, G., & Dash, K. K. (2022). Comprehensive study on applications of artificial neural network in food process modeling. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 62(10), 2756-2783.
- Bi, J., Yang, A., Liu, X., Wu, X., Chen, Q., Wang, Q., ... & Wang, X. (2015). Effects of pretreatments on explosion puffing drying kinetics of apple chips. *LWT-Food Science and Technology*, 60(2), 1136-1142.
- Bozkir, H., & Ergün, A. R. (2020). Effect of sonication and osmotic dehydration applications on the hot air drying kinetics and quality of persimmon. *Lwt*, 131, 109704.
- Brandão, S. C., Diniz, G. F., da Silva, J. H., da Silva, E. S., de Medeiros, R. A., & Azoubel, P. M. (2022). Ultrasound-Assisted Vacuum Drying of Melon: Influence on Kinetics, Water Activity and Color. In *Melon Breeding and Genetics: Developments in Food Quality & Safety* (pp. 127-136). ACS Publications.
- Carvajal, F., Martinez, C., JAMILENA, M., & Garrido, D. (2011). Differential response of zucchini varieties to low storage temperature. *Scientia Horticulturae*, 130(1), 90-96.
- Chayjan, R. A., Dibagar, N., & Alaei, B. (2017). Drying characteristics of zucchini slices under periodic infrared-microwave vacuum conditions. *Heat and Mass Transfer*, 53, 3473-3485.
- Chemat, F., & Khan, M. K. (2011). Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18(4), 813-835.
- Chen, X.D., Putranto, A., 2013. Modelling Drying Processes: A Reaction Engineering Approach. Cambridge University, New York.
- Chhe, C., Imaizumi, T., Tanaka, F., & Uchino, T. (2018). Effects of hot-water blanching on the biological and physicochemical properties of sweet potato slices. *Engineering in agriculture, environment and food*, 11(1), 19-24.
- Chokphoemphun, S., Hongkong, S., & Chokphoemphun, S. (2023). Evaluation of drying behavior and characteristics of the potato slices in multi-stage convective cabinet dryer: application of artificial neural network. *Information Processing in Agriculture*.
- Cömert, E. D., Mogol, B. A., & Gökmen, V. (2020). Relationship between color and antioxidant capacity of fruits and vegetables. *Current Research in Food Science*, 2, 1-10.
- Crank J (1975) The mathematics of diffusion. Clarendon Press
- Decker, D. S. (1988). Origin (s), evolution, and systematics of Cucurbita pepo (Cucurbitaceae). *Economic Botany*, 42, 4-15.
- Demiray, E. (2019). Drying characteristics and kinetics of lovastatin degradation of oyster mushroom (*Pleurotus Ostreatus*) slices. *Latin American Applied Research-An international journal*, 49(4), 269-274.
- Demiray, E., Seker, A., & Tulek, Y. (2017). Drying kinetics of onion (*Allium cepa* L.) slices with convective and microwave drying. *Heat and Mass Transfer*, 53, 1817-1827.
- Deng, L. Z., Mujumdar, A. S., Zhang, Q., Yang, X. H., Wang, J., Zheng, Z. A., ... & Xiao, H. W. (2019). Chemical and physical pretreatments of fruits and vegetables: Effects on drying characteristics and quality attributes—a comprehensive review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 59(9), 1408-1432.
- Dincer, I. (1998). Moisture transfer analysis during drying of slab woods. *Heat and mass transfer*, 34(4), 317-320.
- Dincer, I., & Dost, S. (1995). An analytical model for moisture diffusion in solid objects during drying. *Drying Technology*, 13(1-2), 425-435.
- Dincer, I., & Dost, S. (1996). A modelling study for moisture diffusivities and moisture transfer coefficients in drying of solid objects. *International Journal of Energy Research*, 20(6), 531-539.
- Dincer, I., & Hussain, M. M. (2002). Development of a new Bi-Di correlation for solids drying. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45(15), 3065-3069.
- Doymaz, İ. (2010). Effect of citric acid and blanching pre-treatments on drying and rehydration of Amasya red apples. *Food and bioproducts processing*, 88(2-3), 124-132.

- Doymaz, İ. (2017). Drying kinetics, rehydration and colour characteristics of convective hot-air drying of carrot slices. *Heat and Mass Transfer*, 53, 25-35.
- Doymaz, İ. (2020). Impact of citric acid on the drying characteristics of kiwifruit slices. *Acta Scientiarum. Technology*, 42.
- Doymaz, İ., & Bilici, B. (2014). Influence of citric acid pretreatment on drying of peach slices. *International Journal of Food Engineering*, 10(4), 829-837.
- Doymaz, İ., & Sahin, M. (2016). Effect of temperature and pre-treatment on drying and rehydration characteristics of broccoli slices. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 10, 364-373.
- Doymaz, İ., Demir, H., & Yildirim, A. (2015). Drying of quince slices: effect of pretreatments on drying and rehydration characteristics. *Chemical Engineering Communications*, 202(10), 1271-1279.
- Erbay, Z., & Icier, F. (2010). A review of thin layer drying of foods: theory, modeling, and experimental results. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 50(5), 441-464.
- Ermiş, S., & Yanmaz, R. Türkiye'nin Farklı Ekolojik Koşullarında Yetiştirilen Çekirdek Kabağı Hatlarının (Cucurbita pepo L.) Kimyasal Bileşimi ve Besin Değerinin Karşılaştırılması. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 9(2): 413-423.
- Erol, N. T., Incedayi, B., Sari, F., & Copur, O. U. (2023). A comparative study of electrical and conventional pre-treatments for quality assessment of hot air dried green bell pepper. *Food Science and Technology International*, 10820132221132903.
- Fahimi, R., Askari, B., Ghareh Beglo, P., Farzbood, P., & Mokhtari, F. (2014). Evaluation of the best kinetic model in thin layer drying of zucchini using convective hot air dryer. *Journal of Food Technology and Nutrition*, 11(2), 63-72.
- Fijalkowska, A., Nowacka, M., Wiktor, A., Sledz, M., & Witrowa-Rajchert, D. (2016). Ultrasound as a pretreatment method to improve drying kinetics and sensory properties of dried apple. *Journal of Food Process Engineering*, 39(3), 256-265.
- Gamboa-Santos, J., Montilla, A., Soria, A. C., Cárcel, J. A., García-Pérez, J. V., & Villamiel, M. (2014). Impact of power ultrasound on chemical and physicochemical quality indicators of strawberries dried by convection. *Food Chemistry*, 161, 40-46.
- Hasan, M. U., Malik, A. U., Ali, S., Imtiaz, A., Munir, A., Amjad, W., & Anwar, R. (2019). Modern drying techniques in fruits and vegetables to overcome postharvest losses: A review. *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(12), e14280.
- Henderson, S. M. (1961). Grain drying theory, I. Temperature effect on drying coefficient. *J. Agr. Eng. Res.*, 6(3), 169-173.
- Hiranvarachat, B., Devahastin, S., & Chiewchan, N. (2011). Effects of acid pretreatments on some physicochemical properties of carrot undergoing hot air drying. *Food and bioproducts processing*, 89(2), 116-127.
- Huang, D., Yang, P., Tang, X., Luo, L., & Sunden, B. (2021). Application of infrared radiation in the drying of food products. *Trends in Food Science & Technology*, 110, 765-777.
- Iswaldi, I., Gómez-Caravaca, A. M., Lozano-Sánchez, J., Arráez-Román, D., Segura-Carretero, A., & Fernández-Gutiérrez, A. (2013). Profiling of phenolic and other polar compounds in zucchini (Cucurbita pepo L.) by reverse-phase high-performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Food Research International*, 50(1), 77-84.
- Jarahizadeh, H., & Taghian Dinani, S. (2019). Influence of applied time and power of ultrasonic pretreatment on convective drying of potato slices. *Food science and biotechnology*, 28(2), 365-376.
- Karaye, I. U., Hayatu, M., Mustapha, Y., & Sanı, L. A. (2021). Nutritional and anti-nutritional properties of the seeds of six selected Nigerian Cucurbit Germplasm. *Journal of Plant Development*, 28, 139-150.
- Kumar, D., Prasad, S., & Murthy, G. S. (2014). Optimization of microwave-assisted hot air drying conditions of okra using response surface methodology. *Journal of Food Science and Technology*, 51, 221-232.
- Kurtuluş, F., Polat, A., & İzli, N. (2020). Yapay Sinir Ağları Kullanarak Kayısının Farklı Kurutma Yöntemleriyle Kurutulmasında Kuruma Hızı Ve Nem İçeriği Parametrelerinin Modellenmesi. *ÇOMÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 8(2), 261-269.
- Kutlu, N., & İsci, A. (2017). Drying characteristics of zucchini and empirical modeling of its drying process. *International Journal of Food Studies*, 6(2).
- Lewis, W. K. (1921). The rate of drying of solid materials. *Industrial & Engineering Chemistry*, 13(5), 427-432.
- Liu, X., Hou, H., & Chen, J. (2013). Applicability of moisture transfer parameters estimated by correlation between Biot number and lag factor (Bi-G correlation) for convective drying of eggplant slices. *Heat and mass transfer*, 49, 1595-1601.

- McGhie, T. K., & Ainge, G. D. (2002). Color in fruit of the genus *Actinidia*: carotenoid and chlorophyll compositions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(1), 117-121.
- Miano, A. C., Ibarz, A., & Augusto, P. E. D. (2016). Mechanisms for improving mass transfer in food with ultrasound technology: Describing the phenomena in two model cases. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 413-419.
- Murthy, T. P. K., & Manohar, B. (2014). Hot air drying characteristics of mango ginger: Prediction of drying kinetics by mathematical modeling and artificial neural network. *Journal of Food Science and Technology*, 51, 3712-3721.
- Naderinezhad, S., Etesami, N., Poormalek Najafabady, A., & Ghasemi Falavarjani, M. (2016). Mathematical modeling of drying of the potato slices in a forced convective dryer based on important parameters. *Food Science & Nutrition*, 4(1), 110-118.
- Neves, F. I., Silva, C. L., & Vieira, M. C. (2019). Combined pre-treatments effects on zucchini (*Cucurbita pepo* L.) squash microbial load reduction. *International journal of food microbiology*, 305, 108257.
- Nowacka, M., Dadan, M., Janowicz, M., Wiktor, A., Witrowa-Rajchert, D., Mandal, R., ... & Janiszewska-Turak, E. (2021). Effect of nonthermal treatments on selected natural food pigments and color changes in plant material. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 20(5), 5097-5144.
- Oladejo, A. O., Ekpene, M. A. M., Onwude, D. I., Assian, U. E., & Nkem, O. M. (2021). Effects of ultrasound pretreatments on the drying kinetics of yellow cassava during convective hot air drying. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(3), e15251.
- Oladejo, A. O., Nkem, O. M., Alonge, A. F., Akpan, M. G., Etti, C. J., Okoko, J. U., & Etuk, N. N. (2023). Influence of ultrasound-pretreated convective drying of Roselle (*Hibiscus sabdariffa* L) leaves on its drying kinetics and nutritional quality. *Scientific African*, 20, e01704.
- Onwude, D. I., Hashim, N., Janius, R. B., Nawi, N., & Abdan, K. (2016). Modelling the convective drying process of pumpkin (*Cucurbita moschata*) using an artificial neural network. *International food research journal*, 23, S237.
- Onwude, D. I., Hashim, N., Janius, R., Abdan, K., Chen, G., & Oladejo, A. O. (2017). Non-thermal hybrid drying of fruits and vegetables: A review of current technologies. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 43, 223-238.
- Page, G. E. (1949). Factors Influencing the Maximum Rates of Air Drying Shelled Corn in Thin layers. Purdue University.
- Paniwnyk, L. (2016). Application of Ultrasound to Aid Food Processing. In *Food Processing Technologies* (pp. 221-246). CRC Press.
- Patidar, A., Vishwakarma, S., & Meena, D. (2021). Traditional and recent development of pretreatment and drying process of grapes during raisin production: A review of novel pretreatment and drying methods of grapes. *Food Frontiers*, 2(1), 46-61.
- Priecina, L., Karklina, D., & Kince, T. (2018). The impact of steam-blanching and dehydration on phenolic, organic acid composition, and total carotenoids in celery roots. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 49, 192-201.
- Pu, Y.-Y., & Sun, D.-W. (2017). Combined hot-air and microwave-vacuum drying for improving drying uniformity of mango slices based on hyperspectral imaging visualisation of moisture content distribution. *Biosystems Engineering*, 156, 108-119.
- Rajoriya, D., Shewale, S. R., & Hebbar, H. U. (2019). Refractance window drying of apple slices: Mass transfer phenomena and quality parameters. *Food and Bioprocess Technology*, 12, 1646-1658.
- Rani, P., & Tripathy, P. P. (2019). Effect of ultrasound and chemical pretreatment on drying characteristics and quality attributes of hot air dried pineapple slices. *Journal of food science and technology*, 56, 4911-4924.
- Rasooli Sharabiani, V., Kaveh, M., Abdi, R., Szymanek, M., & Tanaś, W. (2021). Estimation of moisture ratio for apple drying by convective and microwave methods using artificial neural network modeling. *Scientific reports*, 11(1), 1-12.
- Ratnam, N., Najjibullah, M., & Ibrahim, M. (2017). A review on *Cucurbita pepo*. *Int J Pharm Phytochem Res*, 9, 1190-1194.
- Ren, F., Perussello, C., Zhang, Z., Kerry, J. P., & Tiwari, B. K. (2018). Impact of ultrasound and blanching on functional properties of hot-air dried and freeze dried onions. *Lwt*, 87, 102-111.
- Şahin, U., & Öztürk, H. K. (2018). Comparison between artificial neural network model and mathematical models for drying kinetics of osmotically dehydrated and fresh figs under open sun drying. *Journal of Food Process Engineering*, 41(5), e12804.

- Santos, N. C., Almeida, R. L. J., da Silva, G. M., Monteiro, S. S., & Andre, A. M. M. (2020). Effect of ultrasound pre-treatment on the kinetics and thermodynamic properties of guava slices drying process. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 66, 102507.
- Santosh, D., & Maitra, S. (2021). Estimation of irrigation water requirement of Zucchini squash (*Cucurbita pepo* L.) under protected cultivation structures and in open field conditions. *Ind. J. Nat. Sci*, 12(69), 37380-37385.
- Sarkar, T., Salauddin, M., Hazra, S. K., Choudhury, T., & Chakraborty, R. (2021). Comparative approach of artificial neural network and thin layer modelling for drying kinetics and optimization of rehydration ratio for bael (*Aegle marmelos* (L) correa) powder production. *Economic Computation & Economic Cybernetics Studies & Research*, 55(1).
- Seerangurayar, T., Al-Ismaïli, A. M., Jeewantha, L. J., & Al-Habsi, N. A. (2019). Effect of solar drying methods on color kinetics and texture of dates. *Food and Bioproducts Processing*, 116, 227-239.
- Soydan, M., & Doymaz, İ. (2021). An experimental study on thin-layer drying drying characteristics of apple slices. *Lat. Am. Appl. Res*, 51(2), 119-126.
- Sruthi, N., Premjit, Y., Pandiselvam, R., Kothakota, A., & Ramesh, S. (2021). An overview of conventional and emerging techniques of roasting: Effect on food bioactive signatures. *Food Chemistry*, 348, 129088.
- Sun, Q., Zhang, M., & Mujumdar, A. S. (2019). Recent developments of artificial intelligence in drying of fresh food: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(14), 2258-2275.
- Tao, Y., & Sun, D.-W. (2015). Enhancement of food processes by ultrasound: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 55(4), 570-594.
- Tavakolipour, H., Mokhtarian, M., & Kalbasi-Ashtari, A. (2014). Intelligent monitoring of zucchini drying process based on fuzzy expert engine and ANN. *Journal of Food Process Engineering*, 37(5), 474-481.
- Tepe, F. B. (2022). Impact of pretreatments and hybrid microwave assisting on drying characteristics and bioactive properties of apple slices. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(10), e17067.
- Tepe, F. B., Tepe, T. K., & Ekinçi, A. (2022). Impact of air temperature on drying characteristics and some bioactive properties of kiwi fruit slices. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. 28(2), 151-159.
- Tepe, T. K., & Kadakal, C. (2022). Determination of drying characteristics, rehydration properties, and shrinkage ratio of convective dried melon slice with some pretreatments. *Journal of Food Processing and Preservation*, 46(6), e16544.
- Torki-Harchegani, M., Ghanbarian, D., & Sadeghi, M. (2015). Estimation of whole lemon mass transfer parameters during hot air drying using different modelling methods. *Heat and mass transfer*, 51, 1121-1129.
- Tunckal, C., & Doymaz, İ. (2020). Performance analysis and mathematical modelling of banana slices in a heat pump drying system. *Renewable Energy*, 150, 918-923.
- Verdejo-Lucas, S., & Talavera, M. (2019). Root-knot nematodes on zucchini (*Cucurbita pepo* subsp. *pepo*): Pathogenicity and management. *Crop protection*, 126, 104943.
- Wang, H. O., Fu, Q. Q., Chen, S. J., Hu, Z. C., & Xie, H. X. (2018). Effect of hot- water blanching pretreatment on drying characteristics and product qualities for the novel integrated freeze-drying of apple slices. *Journal of Food Quality*, 2018, 1-12.
- Wang, H., Fang, X.-M., Sutar, P. P., Meng, J.-S., Wang, J., Yu, X.-L., & Xiao, H.-W. (2021). Effects of vacuum-steam pulsed blanching on drying kinetics, colour, phytochemical contents, antioxidant capacity of carrot and the mechanism of carrot quality changes revealed by texture, microstructure and ultrastructure. *Food Chemistry*, 338, 127799.
- Wang, J., Xiao, H. W., Ye, J. H., Wang, J., & Raghavan, V. (2019). Ultrasound pretreatment to enhance drying kinetics of kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) slices: pros and cons. *Food and bioprocess technology*, 12, 865-876.
- Yildirim, E., Ekinçi, M., Sahin, U., Ors, S., Turan, M., Demir, I., Dursun, A., & Kotan, R. (2021). Improved water productivity in summer squash under water deficit with PGPR and synthetic methyl amine applications. *Rhizosphere*, 20, 100446.
- Yıldız, A. K., Polatçı, H., & Uçun, H. (2015). Farklı Kurutma Şartlarında Muz (*Musa cavendishii*) Meyvesinin Kurutulması ve Kurutma Kinetiğinin Yapay Sinir Ağları ile Modellenmesi. *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi*, 11(2), 173-178.
- Yoo, E., Haile, M., Ko, H.-C., Choi, Y.-M., Cho, G.-T., Woo, H.-J., Wang, X., Sung, P., Lee, J., & Lee, J. (2023). Development of SNP markers for *Cucurbita* species discrimination. *Scientia Horticulturae*, 318, 112089.

- Zang, Z., Huang, X., He, C., Zhang, Q., Jiang, C., & Wan, F. (2023). Improving Drying Characteristics and Physicochemical Quality of *Angelica sinensis* by Novel Tray Rotation Microwave Vacuum Drying. *Foods*, 12(6), 1202.
- Zarein, M., Samadi, S. H., & Ghobadian, B. (2015). Investigation of microwave dryer effect on energy efficiency during drying of apple slices. *Journal of the Saudi society of agricultural sciences*, 14(1), 41-47.
- Zhu, Y., Pan, Z., McHugh, T. H., & Barrett, D. M. (2010). Processing and quality characteristics of apple slices processed under simultaneous infrared dry-blanching and dehydration with intermittent heating. *Journal of food engineering*, 97(1), 8-16.

Everzol Yellow 3RS Boyar Maddesinin Gıdya Üzerine Adsorpsiyonu: Kinetik ve İzoterm Çalışmaları

Fulya AYDIN TEMEL^{1*} 

Öz

Bu çalışmada, Gıdya kullanılarak Everzol Yellow 3RS boyar maddesinin adsorpsiyon prosesi ile giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon sürecine pH'ın (3–11), temas süresinin (5–300 dakika), adsorban dozunun (2–16 g/L), başlangıç konsantrasyonunun (10–50 mg/L) ve sıcaklığın (25–60°C) etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesinde 10 g/L adsorbent dozu, orijinal pH değeri, 90 dakika temas süresi, 10 mg/L boyar madde konsantrasyonu ve ortam sıcaklığı optimum maksimum giderim veriminin (%90.96) sağlandığı koşullar olarak belirlenmiştir. Gıdya üzerindeki adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını anlamak için kinetik ve denge modelleri uygulanmıştır. Kinetik ve izoterm deneylerinden elde edilen sonuçlara göre, Everzol Yellow 3RS boyar maddesinin Gıdya üzerine adsorpsiyonu için adsorpsiyon kinetiği ikinci derece reaksiyon modeli ile adsorpsiyon dengesi ise Freundlich izoterm modeli ile iyi bir şekilde tanımlanmıştır. Bu, hız sınırlayıcı adımın difüzyondan ziyade kemisorpsiyon olabileceği ve hem film difüzyonu hem de parçacık içi difüzyon süreçlerinin kayda değer olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca, adsorpsiyon mekanizmasının düzgün bir dağılım göstermediğini ve tek bir katmanla sınırlı olmadığını göstermiştir. Sonuç olarak, Gıdya'nın potansiyel bir adsorbent olarak boyar madde gideriminde kullanılabilir olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Everzol Yellow 3RS, Gıdya, Adsorpsiyon, Kinetik, İzoterm, Arıtım.

Adsorption of Everzol Yellow 3RS dyestuff onto Gytija: Kinetic and Isotherm Studies

Abstract

In this study, the removal of Everzol Yellow 3RS dye by adsorption process was investigated by using Gytija. The effects of pH (3–11), contact time (5–300 min), adsorbent dose (2–16 g/L), initial concentration (10–50 mg/L), and temperature (25–60°C) on the adsorption process were investigated. In the adsorption process, 10 g/L adsorbent dose, original pH value, 90 minutes contact time, 10 mg/L dye concentration, and ambient temperature were determined as the conditions where the maximum removal efficiency (90.96%) was achieved. To understand the mechanism of the adsorption process on Gytija, kinetic and equilibrium models were applied. According to the results obtained from the kinetic and isotherm experiments, the adsorption kinetics for the adsorption of Everzol Yellow 3RS dye onto Gytija were well described by the pseudo-second-order reaction model and the adsorption equilibrium by the Freundlich isotherm model. This means that the rate-limiting step may be chemisorption rather than diffusion, and both film diffusion and intra-particle diffusion processes are significant. It also showed that the adsorption mechanism is not uniformly distributed and is not limited to a single layer. As a result, it was observed that Gytija can be used as a potential adsorbent in dyestuff removal.

Keywords: Everzol Yellow 3RS, Gytija, Adsorption, Kinetic, Isotherm, Treatment.

¹ Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, fulya.temel@giresun.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 12.10.2023

Kabul/Accepted: 19.11.2023

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Tekstil sektörü son 20 yılda artan ihtiyaçlar doğrultusunda gelişen teknoloji nedeniyle en önemli imalat sanayilerinden biri haline gelmiştir (Buscio ve ark., 2019). Bununla birlikte, üretim sürecinde oldukça fazla su tüketen tekstil endüstrisi, alıcı ortama deşarj edilmeden önce arıtılması gereken büyük miktarlarda atıksu üretmektedir (Zazou ve ark. 2019). Tekstil endüstrisi atıksuyu, liflerdeki düzenli safsızlıklar ve farklı işlemlerde kullanılan kimyasallar nedeniyle bileşim açısından büyük ölçüde değişkenlik göstermekle birlikte başlıca kirletici renklendirici maddelerdir (Barredo-Damas ve ark. 2005; Khandegar ve Saroha, 2013). Bununla birlikte, yüzey aktif maddeler, inhibitör bileşikler, aktif maddeler, klor bileşikleri, tuzlar, fosfat, katı maddeler gibi organik ve inorganik kirleticileri içermektedir (GilPavas ve ark., 2012; Sala ve Gutiérrez-Bouzán, 2014). Bu tür atıksuların alıcı sulara atılması su canlılarındaki fotosentetik aktiviteyi önemli ölçüde etkilemektedir (Kuleyin ve Aydın, 2011). Bu nedenle, önemli çevre kirletici kaynağı olan tekstil endüstrisinde sürdürülebilirliğin sağlanması temel kaygılardan biri haline gelmiştir (de Oliveira Neto ve ark., 2019). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılması, yüzey sularında ve yeraltı sularında meydana gelebilecek potansiyel kirlilik nedeniyle önemli bir çevresel gereksinimdir.

Tekstil atıklarından renk giderimi için hem biyolojik hem de fiziko/kimyasal yöntemler kullanılmaktadır (Barredo-Damas ve ark., 2005). Fiziko-kimyasal yöntemler adsorpsiyon (Cüce ve Aydın Temel, 2021; Kuleyin ve Aydın, 2011; Yadav ve ark., 2022), pıhtılaşıma/topaklaştırma (Barredo-Damas ve ark., 2005; Ihaddaden ve ark., 2022; Liu ve ark., 2022), membran filtrasyonu (Balcik-Canbolat ve ark., 2019; Capar ve ark., 2006; Kim ve ark., 2005) ve elektro-kimyasal yöntemlerdir (Akbal ve Kuleyin, 2011; Kuleyin ve ark., 2021; Salazar ve ark., 2019).

Endüstriyel proseslerde ayırma ve saflaştırma amaçlarıyla yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon, özellikle ucuz bir adsorbanın varlığında cazip bir alternatif yöntemdir (Aydın Temel ve ark., 2018b; Cüce ve Aydın Temel, 2021). Basit tasarımı/esnekliği ve düşük ilk yatırım maliyeti ile çeşitli kirleticiler için yüksek giderim kapasitesi sağlayan adsorpsiyon prosesi rengin giderilmesinde etkili bir proses olarak uygulanmaktadır. Tekstil atıklarından renk gideriminde uçucu kül (Bharath Balji ve ark., 2022), talaş (Mallakpour ve ark., 2023), kil (Abbou ve ark., 2023), zeolit (Ameri ve ark., 2023), moringa tohumu atığı (Soliman ve ark., 2019), muz, salatalık ve patates (Stavrinou ve ark., 2018), ceviz kabuğu (Zazycki ve ark., 2018) ve yer fıstığı kabuğu (Sumanjit ve ark., 2016) gibi düşük maliyetli adsorbanlar aktif karbona alternatif olarak kullanılmıştır.

Gıdya, linyit katmanları üzerinde yer alan kömür seviyesine ulaşmamış doğal bir organik materyaldir. Yüksek düzeyde karbon, hümitik asit ve mikro-makro besin maddeleri içerir (Çivit, 2010). Gıdya, Türkiye'nin Afşin-Elbistan havzasından yılda yaklaşık 13-15 megaton çıkarılmaktadır. Toprağın fiziksel ve kimyasal yapısının rehabilitasyonuna destek olur. Literatürde Gıdya'nın toprak

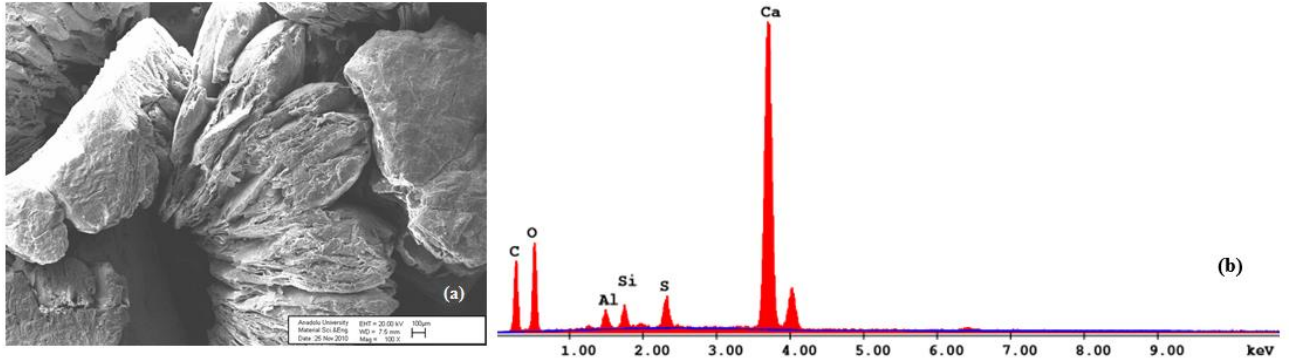
ıslahı üzerindeki etkisini araştıran çalışmalar bulunmasına rağmen adsorpsiyon çalışmaları oldukça sınırlıdır. Cu(II) iyonlarını sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için Gidya'nın sorpsiyon özelliklerinin incelendiği bir çalışmada Gytjtja'nın sorpsiyon kapasitesi 11.76 mg/g bulunmuştur. Denge verilerinin kinetik incelemesi, Cu(II) iyonlar yalancı ikinci dereceden kinetik modeli iyi açıklanmıştır (Dikici ve ark., 2010). Organomineral gübre yapımında kullanılan gidya, leonardit ve kompostun Zn sorpsiyon özelliklerinin incelendiği diğer çalışmada maksimum sorpsiyon kapasitesi Gidya için 14.10 mg/g bulunmuştur (Saltalı ve Alhashemi, 2022). Endüstriyel atıksudan Ni(II)'nin Gidya üzerine adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada en iyi uygunluk gösteren kinetik modelinin yalancı ikinci derece reaksiyon modeli olduğu bildirilmiştir (Aydın Temel, 2017).

Çalışmanın temel amacı, Gidya'nın sulu çözeltilerden Everzol Yellow 3RS boyar maddesinin uzaklaştırılmasında adsorplama kapasitesinin belirlenmesidir. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler (pH, adsorban dozajı, temas süresi ve başlangıç konsantrasyonu) etkisi incelenmiş ve bu parametreler için optimum koşullar değerlendirilmiştir. Gidya üzerindeki adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını daha iyi anlamak için kinetik (Elovich, partikül içi difüzyon, yalancı birinci derece reaksiyon ve yalancı ikinci derece reaksiyon) modelleri ve denge (Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich) modelleri uygulanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Adsorbent

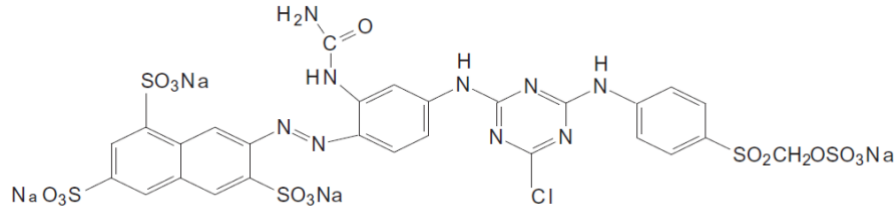
Gidya materyali Afşin-Elbistan bölgesinden alınmıştır. Türkiye'nin Gidya zenginliği, Maden Tetkik ve Arama (MTA) Genel Müdürlüğü ve Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu (TKİ) Genel Müdürlüğü gibi kurum/kuruluşların Afşin – Elbistan Bölgesi'nde linyit arama ve elde etme çalışmaları sırasında ortaya çıkarılmıştır. Ortalama 13-15 milyon ton/yıl Gidya materyali çıkarılmaktadır (Aydın Temel et al., 2018). Temin edilen Gidya materyali için elek analizi yapılarak 250-500 µm boyutuna sahip materyal çalışmalarda kullanılmıştır. Gidyanın yüzey koşullarını tahmin etmek için SEM ve EDAX analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). Şekil 1(a)'da görüldüğü gibi Gidya düzensiz, poroz ve parçalı bir yüzey yapısına sahiptir. Gidya bu yapısı ile atıksu arıtımı için alternatif bir adsorbent olarak kullanılabilirliğini göstermektedir. Şekil 1(b)'de EDAX analiz sonuçları verilmiştir. Buna göre Gidya, Si, S, O, Ca, ve Al bileşenlerinden oluşmaktadır.



Şekil 1. Gıda materyaline ait SEM (a) ve EDAX (b) analiz sonuçları

2.2. Adsorbat

Everzol Yellow 3RS (Reactive Yellow 176) boyar maddesi tekstil endüstrisinde kullanılan bir boyar maddedir. Everzol Yellow 3RS boyar maddesi, Everlight Chemical Industrial Corporation (Taiwan)'dan alınmıştır. Şekil 2'de Reactive Yellow 176 boyar maddesinin kimyasal yapısı verilmiştir (Shen ve ark., 2016) Boyar madde distile su ile 24 saat karıştırıldı ve daha sonra süzülerek adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.



Şekil 2. Reactive Yellow 176 boyar maddesinin kimyasal yapısı

2.3. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları

Bu çalışmada, adsorbent dozu, pH, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın Gıda'nın sulu çözeltilerden Everzol Yellow 3RS boyar maddesini giderimindeki etkinliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon denemeleri 50 mg/L sentetik atıksu ile oda sıcaklığında ve 150 rpm karıştırma hızı ile orbital çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir. Karışımın fazları 6000 rpm'de santrifüj ile ayrılmış ve kapasiteler, artık boya içeriklerinin kolorimetrik analizi ile belirlenmiştir. pH, çoklu parametre ölçer elektrotu içeren bir dijital iyon analiz cihazı kullanılarak 1 N NaOH veya 1 N H₂SO₄ ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyon verimi ve gram adsorbent başına adsorbe edilen Everzol Yellow 3RS boyar madde miktarı sırasıyla Eşitlik (1) ve (2) ile hesaplanmıştır.

$$Verim (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{M} \quad (2)$$

burada, C_0 başlangıç Everzol Yellow 3RS boyar maddesi konsantrasyonu (mg/L), C_t t süresindeki Everzol Yellow 3RS boyar maddesi konsantrasyonu, M adsorbent miktarı (g), V atıksu hacmi (L) ve q (mg/g) ise adsorbentin birim kütlesi başına değiştirilen adsorbat miktarıdır (Aydın Temel ve ark., 2018c).

2.4. Adsorpsiyon kinetik ve izoterm modelleri

Adsorbent malzemenin davranışını öğrenmek amacıyla farklı kinetik ve izoterm modelleri test edilmiştir. Modellerin ürettiği tahminler ile deney sonuçları arasındaki uygunluk, belirleme katsayısı (R^2) ile açıklanmıştır. R^2 değeri yüksek olan modelin adsorpsiyon mekanizmasını daha başarılı şekilde açıkladığı anlamına gelmektedir. Everzol Yellow 3RS boyar maddesi adsorpsiyonunu araştırmak için bilinen kinetik modellerden Elovich, partikül içi difüzyon, yalancı birinci derece reaksiyon ve yalancı ikinci derece reaksiyon modelleri ile Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmıştır.

Elovich modeli, heterojen yapılara sahip adsorban malzemeler üzerinde meydana gelen kemisorpsiyonu açıklamaktadır (Eşitlik 3) (Aydın Temel ve Kuleyin, 2016). *Partikül içi difüzyon modeli*, adsorpsiyon sürecinde (film difüzyonu, partikül içi difüzyon ve adsorpsiyon) adsorbent partiküllerine adsorbatın transferini açıklar (Eşitlik 4) (Aydın Temel, 2018). *Yalancı birinci derece reaksiyon modeli*, fiziksel adsorpsiyonun ve adsorbantaki adsorpsiyon bölgelerinin doluluk oranının, kullanılmayan bölgelerin sayısı ile doğru orantılı olduğunu varsayar (Eşitlik 5) (Elver ve ark., 2023). *Yalancı ikinci derece reaksiyon modeli*, adsorpsiyon prosesinde adsorbat ve adsorbent arasındaki elektron değişimi nedeniyle kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğunu varsayar (Eşitlik 6 ve 7) (Salman ve ark., 2014).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3)$$

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (4)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (7)$$

Burada, t temas süresi (dak), α kemisorpsiyon hızı (mg/g dk), β yüzey kaplaması ve kemisorpsiyon için aktivasyon enerjisi ile ilgili bir katsayı (g/mg), k_{id} hız sabiti (mg/g sa^{1/2}), C sınır tabakası boyutuna ilişkin bir katsayı, q_e adsorbanların denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), k_1 Lagergreen hız katsayısı (1/dak), h giriş adsorpsiyon oranı (mg/g dak), k_2 modelin adsorpsiyon hız sabitidir (g/mg dak).

Langmuir modeli, adsorpsiyon sürecinin homojen, tek katmanlı ve adsorban yüzeyinde enerji açısından eşdeğer olduğunu varsaymaktadır (Eşitlik 8) (Chen ve Zhang, 2014). *Freundlich modeli*, adsorpsiyon sürecinin heterojen olduğunu, aktif bölgelerin ve bunların enerjilerinin adsorban yüzeyinde üstel dağılımını varsayar (Eşitlik 9) (Aydın Temel ve ark., 2022). *Tempkin modeli*, adsorpsiyon sürecinin düzgün bir şekilde dağıldığını ve moleküllerin adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azaldığını varsayar (Eşitlik 10) (Olgun ve Atar, 2012). *Dubinin-Radushkevich modeli*, adsorpsiyonun doğasını test etmek için kullanılan genel bir izoterm modelidir (Eşitlik 11 ve 12) (Salman ve ark., 2016).

$$\left(\frac{C_e}{q_e}\right) = \left(\frac{1}{q_m K_L}\right) + \left(\frac{C_e}{q_m}\right) \quad (8)$$

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (9)$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (10)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (11)$$

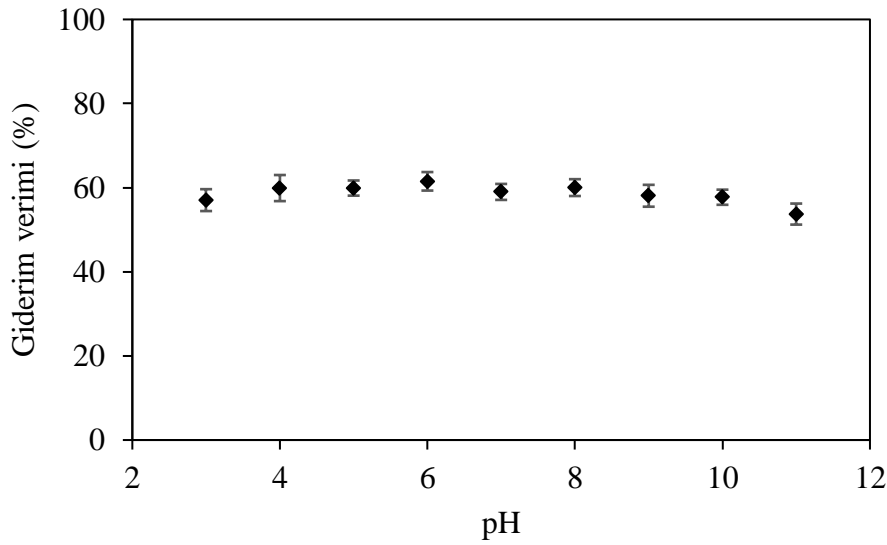
$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (12)$$

Burada, q_e , adsorbanların denge soğurma kapasitesi (mg/g), K_L adsorbat ve adsorpsiyon bölgeleri arasındaki afinitenin ölçümünü veren bir model sabiti (L/mg), C_e adsorbat konsantrasyonu (mg/L), C_0 adsorbatın giriş konsantrasyonu (mg/L), q_m adsorbanların hesaplanan emme kapasitesi (mg/g) ve R_L adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimi açıklamak için kullanılan bir ayırma faktörü (boyutsuz), K_F adsorban kapasitesi (mg/g) ile ilgili sabit, n heterojenlik derecesi (L/g), R gaz katsayısı (8.3145 J/mol K), T çözelti sıcaklığı (K), b adsorpsiyon ısısına (J/mol) bağlı bir sabit, K_T bağlanma enerjisine ilişkin denge bağlanma katsayısı, β adsorpsiyon enerjisine dayalı bir katsayı (mol²/kJ²), ε Polanyi potansiyelidir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. pH etkisi

Çözeltinin pH değeri iyonize boya moleküllerinin elektrostatik yüklerini kontrol eder. pH değeri düşük olduğunda çözelti pozitif olarak yüklenmekte ve anyonik boyanın adsorbsiyonunu arttırmaktadır (Vargas ve ark., 2011). pH değerindeki artış, adsorbent yüzeyindeki H⁺ iyonlarının çözeltiliye salınmasına neden olur. Bu nedenle adsorbent ve boya molekülleri arasındaki etkileşimler artar. Çözeltinin ara yüzeyindeki pozitif yük azaldığında ise, negatif yüklü adsorbent katyon adsorpsiyonu ile desteklenir.



Şekil 3. Gıdya'nın Everzol yellow 3RS boyar maddesinin giderim verimini üzerinde pH etkisi (Boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L, adsorbent dozu:10 g/L, karıştırma hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25°C)

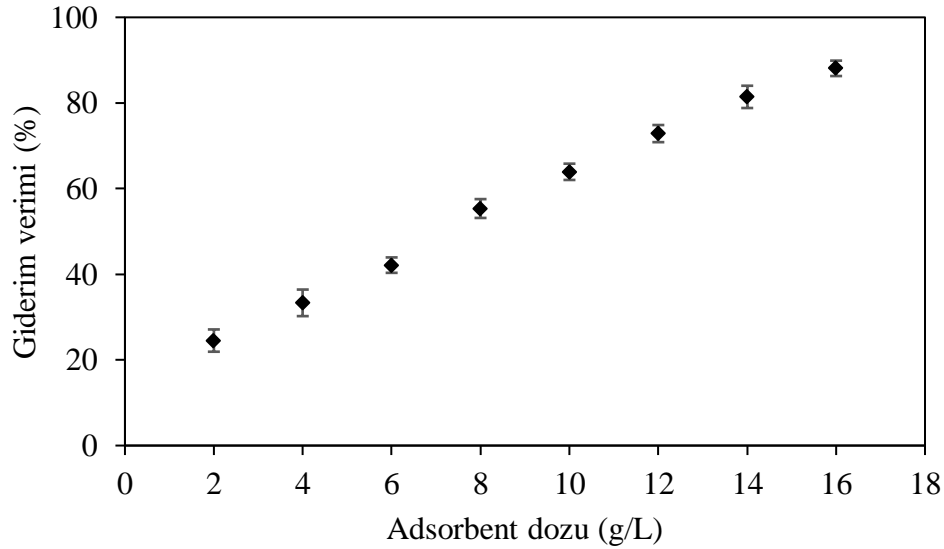
Bu çalışmada, Gıdya'nın Everzol yellow 3RS boyar maddesi adsorpsiyon performansı üzerinde pH değişiminin etkisi araştırılmıştır. Optimum pH değerini tespit etmek amacıyla 150 rpm karıştırma hızında, 25°C sıcaklıkta, 50 mg/L boya konsantrasyonu kullanılarak 90 dakika için farklı pH (3-11) değerlerinde deneyler yürütülmüştür. Şekil 3, farklı başlangıç pH değerlerinde Gıdya'nın Everzol yellow 3RS boyar maddesinin giderim verimini göstermektedir. Şekil 3'den görüldüğü gibi, Everzol yellow 3RS boyar maddesinin dengedeki adsorpsiyon kapasitesi, artan pH ile önemli ölçüde değişim göstermemiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi çözeltinin kendi pH değerine oldukça yakın olan başlangıç pH değerinde 2.94 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, en düşük adsorpsiyon kapasitesinin ise pH 11'de 2.56 mg/g olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, pH değişiminin Everzol yellow 3RS boyar maddesi giderim verimi üzerindeki etkisinin önemli olmadığı gözlenmiştir. Bu nedenle sonraki tüm deneyler pH ayarlaması yapılmaksızın yürütülmüştür. Pirina kullanılarak Everzol yellow 3RS boyar maddesinin adsorpsiyonunun yürütüldüğü bir çalışmada da

pH değişiminin renk giderimi üzerinde etkili bir değişime neden olmadığı belirtilmiştir (Öden ve ark., 2017). CTAB ve HDTMA kullanılarak hazırlanan yüzey aktif maddeyle modifiye edilmiş zeolitler tarafından Reactive Yellow 176'nın adsorpsiyonu için benzer sonuçlar elde edilmiştir (Karadağ ve ark., 2007).

3.2. Adsorbent dozunun etkisi

Gıdya'nın Everzol yellow 3RS boyar maddesi adsorpsiyon performansı üzerinde adsorbent dozunun etkisi araştırılmıştır. Optimum adsorbent dozunun belirlenmesi amacıyla 2 ila 16 g/L Gıdya dozu aralığı, 150 rpm'lik karıştırma hızı ve 25°C sıcaklıkta, pH ayarlaması olmadan 90 dakika süre ve 50 mg/L sabit başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile deneyler yürütülmüştür. Adsorbent dozunun Everzol yellow 3RS boyar maddesi giderimi üzerindeki etkilerinin karşılaştırılması Şekil 4'te verilmiştir.

Şekil 4'te görüldüğü gibi adsorbent dozunun artmasıyla boyar madde giderim verimi de artmıştır. Gıdya'nın Everzol yellow 3RS boyar maddesi giderim verimliliği, adsorbent dozunun 2 g/L'den 16 g/L'ye çıkartılmasıyla adsorpsiyon veriminin %24'ten %88'e yükseldiği görülmektedir. Bununla birlikte, adsorpsiyon kapasitesi 5.63'den 2.53 mg/g'a düşmüştür. Adsorpsiyon kapasitesindeki durum göz önünde bulundurularak materyalin etkin bir şekilde kullanılması için çalışmanın sonraki adımlarında adsorbent dozu olarak 2.93 mg/g kapasite ile 10 g/L seçilmiştir.



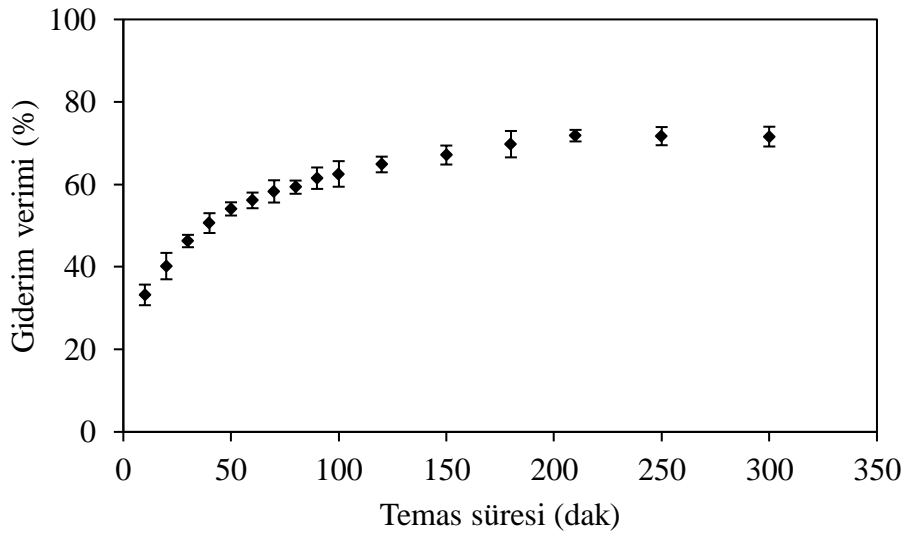
Şekil 4. Gıdya'nın Everzol yellow 3RS boyar maddesinin giderim verimini üzerinde adsorbent dozunun etkisi (Boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L, karıştırma hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25°C)

Gördes bölgesinden temin edilen zeolit ile Everzol Yellow 3RS boyar maddesinin adsorpsiyonunun incelendiği bir çalışmada optimum adsorbent dozu 50 g/L olarak belirlenmiştir (Armağan ve ark., 2004). Doğal sepiyolit ve zeolit ile Everzol Yellow 3RS boyar maddesinin

gideriminin araştırıldığı bir çalışmada 25 mg/L boyar madde konsantrasyonu için her iki adsorbent için optimum dozun 50 g/L olduğu belirtilmiştir (Ozdemir ve ark., 2004).

3.3. Temas süresinin etkisi

Temas süresi değişiminin adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkisinin ve adsorpsiyonun denge zamanının belirlenmesi için bu çalışma yapılmıştır. Everzol yellow 3RS boyar maddesinin adsorpsiyonu üzerinde 10-300 dakika arasında değişen temas süresinin etkisi, 25°C sıcaklıkta, 150 rpm karıştırma hızında, 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda, 10 g/L adsorbent dozu ve pH ayarlaması yapılmaksızın gerçekleştirilmiştir (Şekil 5).

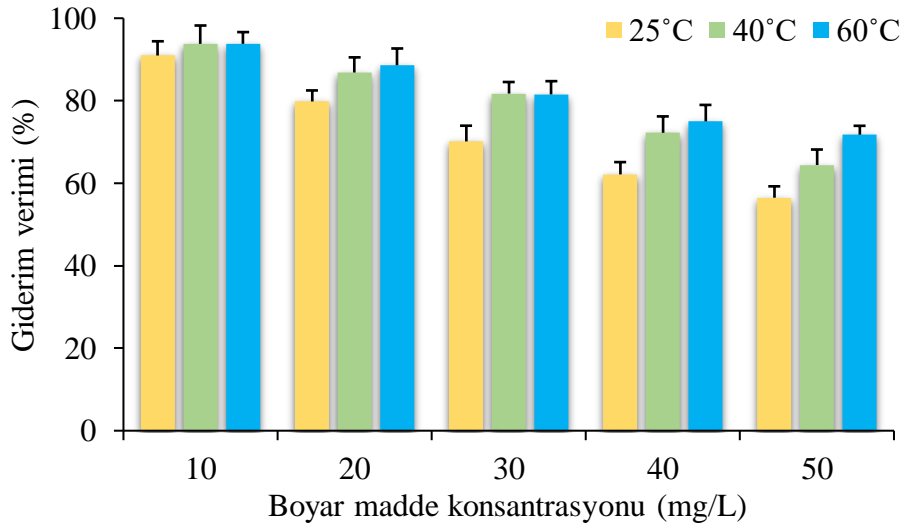


Şekil 5. Gıdya'nın Everzol yellow 3RS boyar maddesinin giderim verimini üzerinde temas süresinin etkisi (Boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L, karıştırma hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25°C, adsorbent dozu: 10 g/L)

Everzol yellow 3RS boyar maddesinin giderim verimliliği ve birim adsorbent başına uzaklaştırılan madde miktarı ilk 40 dakikada hızlı bir artış göstererek sırasıyla %50.63 ve 2.42 mg/g olmuştur. 90. dakikaya kadar nispeten artış göstererek giderim verimi %61.52'ye birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı ise 2.93 mg/g'a çıkmıştır. Şekil 5'den de görüleceği üzere temas süresinin devam etmesiyle giderim veriminde önemli bir gelişme gözlenmemiştir. Bu nedenle 90.dakikadaki giderim ve q_t değerleri denge değerleri olarak kabul edilmiştir. Gördes zeoliti üzerine Everzol Yellow 3RS boyar maddesinin adsorpsiyonunda denge süresi 4 saat olarak belirlenmiş ve giderim verimi %35 olarak hesaplanmıştır (Armağan ve ark., 2004).

3.4. Boya konsantrasyonu sıcaklık etkileşimi

Adsorbe edilen Everzol yellow 3RS boyar madde miktarı başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Bu bölümde, sıcaklık değiştirilerek (25-60°C) Everzol yellow 3RS boyar maddesinin Gıdya üzerine adsorpsiyon kapasiteleri, 10-50 mg/L arasında değişen farklı başlangıç konsantrasyonları ile değerlendirilmek üzere incelenmiştir. Everzol yellow 3RS boyar maddesinin adsorpsiyonu 90 dakika temas süresi, üç farklı sıcaklıkta, 150 rpm karıştırma hızında, beş farklı başlangıç boya konsantrasyonunda, 10 g/L adsorbent dozu ve pH ayarlaması yapılmaksızın gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boya madde konsantrasyonlarının Gıdya üzerindeki etkileri Şekil 6'da gösterilmektedir.



Şekil 6. Giderim verimi üzerine boya madde konsantrasyonu sıcaklık ilişkisi (Boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L, karıştırma hızı: 150 rpm, adsorbent dozu: 10 g/L)

Adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi artan boya madde konsantrasyonu ile 0.88'den 2.69 mg/g'a yükselirken, giderim verimleri artan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte azalmıştır. Daha düşük başlangıç konsantrasyonlarında, boya maddenin, adsorbent üzerindeki bağlanma bölgeleriyle temas edebildiği ve dolayısıyla giderim verimleri diğer durumlara göre daha iyi olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, giderim verimliliği, daha yüksek başlangıç konsantrasyonlarında sınırlı adsorpsiyon bölgeleri nedeniyle azalmıştır.

Sıcaklık değişiminin eş zamanlı incelendiği bu aşamada sıcaklık artışı ile giderim veriminde artış gözlenmektedir. Adsorpsiyonun veriminin sıcaklıkla artması, boya moleküllerinin hareketliliğinin arttığını ve artan sıcaklığın Gıdya'nın iç yapısında bir şişme etkisi yaratarak büyük boya moleküllerinin daha fazla nüfuz etmesini sağladığını göstermektedir (Acemioglu, 2004). Sıcaklığın olumlu etkisi, iki boyanın doğal ve modifiye zeolitler tarafından adsorpsiyonu için kemisorpsiyon mekanizmasının bir göstergesi olmasıdır (Tsai ve ark., 2004). CTAB ve HDTMA

kullanılarak hazırlanan yüzey aktif maddeyle modifiye edilmiş zeolitler tarafından Reactive Yellow 176'nın adsorpsiyonu için benzer sonuçlar elde edilmiştir (Karadag ve ark., 2007).

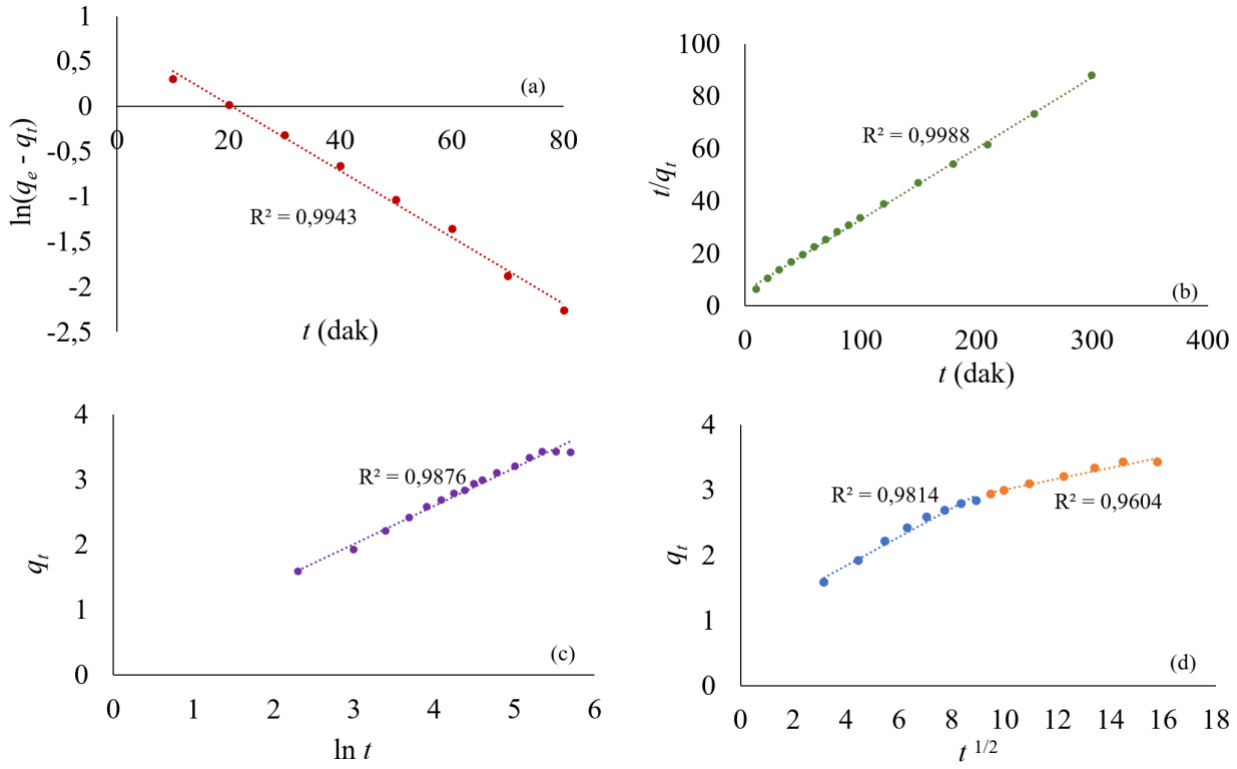
Tüm sıcaklık değerlerinde en iyi giderim verimi 10 g/L boyar madde konsantrasyonunda belirlenmiş olup 25°C için %90.96, 40°C için %93.78 ve 60°C için %93.78 hesaplanmıştır. Giderim verimleri birbirlerine oldukça yakın olmakla birlikte sıcaklık değişimi yapılmaksızın %90'ın üzerinde giderim başarılabilceği görülmüştür. Buna göre, atıksu adsorpsiyon ünitesine verilmeden önce giderim veriminin ve adsorbentin ömrünün artırılması için başlangıç boyar madde konsantrasyonunun düşürülmesi uygun olacaktır.

3.4. Adsorpsiyon kinetik modelleri

Adsorpsiyon kinetiği proses tasarımı, pratik uygulamalar ve operasyon kontrol sistemleri için oldukça önemlidir. Everzol yellow 3RS boyar maddesinin Gıda'ya adsorplanma mekanizmasını tahmin etmek için Elovich modeli, partikül içi difüzyon, yalancı birinci derece reaksiyon ve yalancı ikinci derece reaksiyon modeli uygulanmıştır. Kinetik parametreler söz konusu kinetik modellerin doğrusal grafiklerinden hesaplanmıştır. Modellere ait grafikler Şekil 7'de kinetik modellerin sabitleri ve korelasyon katsayıları ise Tablo 1'de sunulmuştur.

Yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik modeli diğerlerine göre daha iyi korelasyon katsayısına (0.9988) sahiptir. Bununla birlikte, hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e), deneylerden elde edilen denge adsorpsiyon kapasitesine daha yakın bulunmuştur. Bu sonuç, adsorpsiyon prosesinin belirleyici adımının kemisorpsiyon olduğu anlamına gelmektedir.

Difüzyon mekanizmasını anlamak için deneysel veriler partikül içi difüzyon modeline uygulandı (Şekil 7(d)). Grafikler adsorpsiyonun birden fazla adımdan oluştuğunu göstermektedir. Her durumda deneylerin ilk ve son aşamalarında adsorpsiyonun değişken kapsamı nedeniyle parsellerin ikili doğası sağlandı. Bu, son kısımdaki adsorpsiyonun parçacık içi difüzyon olduğu, birinci kısımdaki adsorpsiyonun ise film difüzyonu olduğu gerçeğine atfedilebilir. Bununla birlikte, düz çizgilerin orijinden geçmediği ($C \neq 0$) görülmektedir. Daha büyük kesişme, hız kontrol adımında yüzey adsorpsiyonunun katkısı olacağı anlamına gelir (Aydın Temel and Kuleyin, 2016; Elver et al., 2023). Her durumda orijinden sapmalar, Everzol yellow 3RS boyar maddesinin gözeneklerdeki difüzyonunun adsorpsiyon prosesinin mekanizmasını kontrol eden tek belirleyici faktör olmadığını göstermektedir. Bu nedenle Everzol yellow 3RS boyar maddesinin Gıda üzerine adsorpsiyonunda hem film difüzyonu hem de partikül içi difüzyon süreçleri önemlidir. Adsorpsiyon mekanizması karmaşıktır ve harici artı parçacık içi difüzyon, gerçek adsorpsiyon sürecine katkıda bulunur.



Şekil 7. Everzol yellow 3RS boyar maddesinin adsorpsiyonunda yalancı birinci derece reaksiyon (a), yalancı ikinci derece reaksiyon (b), Elovich (c) ve partikül içi difüzyon (d) modeli

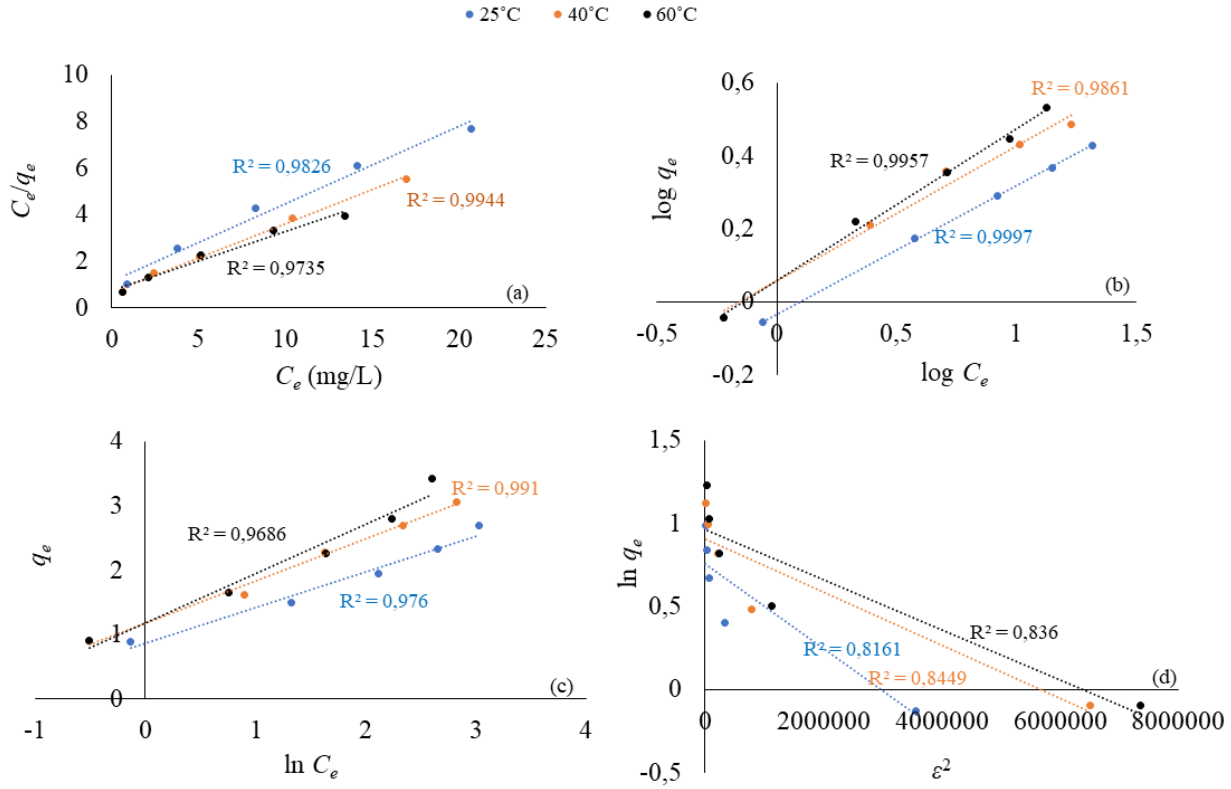
Sonuç olarak, yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik modelinin deneysel verilerle daha iyi bir korelasyon sunduğu gözlemlendi. Bu nedenle hız sınırlayıcı adımın difüzyondan ziyade kemisorpsiyon olabileceğini düşündürmektedir.

Tablo 1. Kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Pseudo-first-order			Pseudo-second-order					
k_1	q_e	R^2	k_2	h	q_e	R^2		
0.037	2.132	0.9943	0.013	0.181	3.668	0.9988		
Elovich			Intraparticle Diffusion Model					
α	β	R^2	$k_{id,1}$	C_1	R_I^2	$k_{id,2}$	C_2	R_2^2
0.914	1.717	0.9876	0.221	0.983	0.9814	0.084	2.161	0.9604

3.5. Adsorpsiyon izoterm modelleri

Adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorbattaki moleküller veya iyonlar ile adsorbanın yüzey bölgeleri arasındaki ilişkileri tanımlamak için önemlidir ve bir adsorpsiyon sisteminin tasarımını optimize etmek için denge eğrileri için en uygun korelasyonun oluşturulması gereklidir (Chen ve Zhang, 2014). Gıdya üzerine Everzol yellow 3RS boyar maddesinin adsorpsiyonundan elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm modellerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiş (Şekil 8) ve izoterm sabitleri, izoterm modellerinin doğrusal denklemleri (Eşitlik 8-12) kullanılarak hesaplanmıştır (Tablo 2).



Şekil 8. Everzol yellow 3RS boyar maddesinin adsorpsiyonunda Langmuir (a), Freundlich (b), Tempkin (c) ve Dubinin–Radushkevich (d) modeli

Şekil 8’de görüldüğü gibi, tüm sıcaklık değerlerinde Freundlich izoterm modeli diğer modellere göre deneysel verilerle daha iyi uyum sağlamıştır ($R^2 > 0.98$). K_f ve n ’nin büyüklükleri, Everzol yellow 3RS boyar maddesinin sulu çözeltiden kolay ayrıldığını gösterir. K_f değeri, adsorbent adsorpsiyon kapasitesinin bir göstergesidir; $1/n$ konsantrasyonun adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini gösterir ve n değeri heterojenlik derecesine göre değişen adsorpsiyon yoğunluğunu gösterir. $1/n > 1$ ise adsorpsiyon kimyasal bir işlemdir ve elverişsizdir, $1/n = 1$ ise adsorpsiyon doğrusal ve tersinmezdir; $0 < 1/n < 1$ adsorpsiyon uygundur ve $1/n < 1$ ise fiziksel bir adsorpsiyon sürecinin gerçekleştiğini ifade eder (Cüce ve Aydın Temel, 2021). n değerinin 1 olması doğrusal adsorpsiyonu

ve tüm bölgeler için eşit adsorpsiyon enerjilerini gösterir. $n < 1$ değerleri, yüzey konsantrasyonu arttıkça marjinal adsorpsiyon enerjisinin azaldığını göstermektedir (Salman et al., 2016). Buna göre, tüm sıcaklık değerleri için oluşturulan doğrusal denklemlerde $1/n$ değerlerinin 0-1 arasında olduğu görülmektedir. Doğrusal denklemlerinden n değerleri 25°C için 2.85, 40°C için 2.70 ve 60°C için ise 2.41 olarak hesaplanmıştır. Bu veriler, absorbat ve adsorbent arasındaki yüksek bağ kuvvetini belirtirken, aynı zamanda adsorbent yüzeyinin heterojen ve adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 2. İzoterm model sabitleri ve korelasyon katsayıları

	Langmuir			Tempkin		
	q_m	K_L	R^2	b	K_t	R^2
25°C	3.004	0.294	0.9826	4446.735	4.721	0.9760
40°C	3.423	0.426	0.9944	3973.795	5.989	0.9910
60°C	3.918	0.349	0.9735	3596.218	4.604	0.9686
	Freundlich			Dubinin-Raduskevich		
	K_f	n	R^2	q_m	β	R^2
25°C	1.079	2.853	0.9997	2.140	3E-07	0.8161
40°C	1.142	2.703	0.9861	2.477	2E-07	0.8449
60°C	1.500	2.411	0.9957	2.620	2E-07	0.8360

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, Everzol yellow 3RS boyar maddesinin Gıdya üzerine adsorpsiyon mekanizması kesikli adsorpsiyon tekniği ile araştırılmıştır. Yüksek düzeyde karbon içeren Gıdya'nın potansiyel bir adsorbent olarak kullanılabilir olduğu görülmüştür. Everzol yellow 3RS boyar maddesinin Gıdya ile etkili bir şekilde giderimi için en uygun koşullar araştırılmış ve en iyi giderimin pH ayarlaması yapmaksızın, 90 dakika temas süresinde, 10 g/L adsorbent dozu ile gerçekleştiği bulunmuştur. Bununla birlikte, boyar madde konsantrasyonunun azalması ve ortam sıcaklığının artması Gıdya'nın boyar madde giderim kapasitesini arttırmıştır. Deneysel verilerdeki en iyi korelasyon, yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik modeli ile sağlanmıştır. Bu, hız sınırlayıcı adımın difüzyondan ziyade kemisorpsiyon olabileceği anlamına gelir. Bununla birlikte hem film difüzyonu hem de parçacık içi difüzyon süreçleri kayda değer bulunmuştur. Freundlich izotermi, adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamak için daha uygun sonuçlar vermiştir. Bu, adsorpsiyon sisteminin düzgün bir dağılım göstermediğini ve tek bir katmanla sınırlı olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte, boyar madde ile doygunluğa ulaşmış adsorbente rejenerasyon işleminin uygulanması ekstra maliyet ve daha düşük verim anlamına gelmektedir. Ayrıca, konsantre atık suyun arıtımı düşünüldüğünde rejenerasyon işleminin uygulanması dezavantaja dönüşmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon prosesinden sonra

adsorbentin uygun yöntemleri ile bertaraf edilmesi önerilmektedir. Atıksu adsorpsiyon ünitesine verilmeden önce giderim veriminin ve adsorbentin ömrünün artırılması için başlangıç boyar madde konsantrasyonunun düşürülmesi uygun olacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma, Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (Proje FEN-BAP-A-250620-63) tarafından finanse edilmiştir. Araştırma olanağını sağladığı için Giresun Üniversitesi'ne teşekkür ediyorum.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan eder.

Kaynaklar

- Abbou, B., Lebkiri, I., Ouaddari, H., El Amri, A., Achibat, F.E., Kadiri, L., Ouass, A., Lebkiri, A., Rifi, E.H., (2023). Improved removal of methyl orange dye by adsorption using modified clay: Combined experimental study using surface response methodology. *Inorg. Chem. Commun.* 155, 111127. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111127>
- Acemioglu, B., (2004). Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *J. Colloid Interface Sci.*, 274, 371-379.
- Akbal, F., Kuleyin, A., (2011). Decolorization of levafix brilliant blue E-B by electrocoagulation method. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 30, 29–36. <https://doi.org/10.1002/ep.10437>
- Ameri, Atefeh, Faramarzi, M.A., Tarighi, S., Shakibaie, M., Ameri, Alieh, Ramezani-Sarbandi, A., Forootanfar, H., (2023). Removal of dyes by *Trametes versicolor* laccase immobilized on NaY-zeolite. *Chem. Eng. Res. Des.* 197, 240–253. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.07.014>
- Armağan, B., Turan, M., Çelik, M.S., (2004). Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite. *Desalination*, 170, 33-39.
- Aydın Temel, F., (2018). Endüstriyel Sızıntı Suyundan Pb(II) Giderimi İçin Genleştirilmiş Perlit Kullanımı: Kinetik Çalışmalar. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknol. Derg.* 6, 360–364.
- Aydın Temel, F., (2017). Kinetics and thermodynamics of the Ni(II) ions sorption from industrial wastewater by gyttja. *Int. J. Exergy*, 23, 279–297. <https://doi.org/10.1504/IJEX.2017.086168>
- Aydın Temel, F., Avci, E., Turan, N.G., (2022). Investigation of Copper(Ii), Zinc(Ii) and Lead(Ii) Removal Onto Expanded Perlite By Adsorption From the Wastes of Metal Casting Industry: Statistical Modeling and Optimization. *Environ. Eng. Manag. J.* 21, 757–767. <https://doi.org/10.30638/eemj.2022.070>
- Aydın Temel, F., Avci, E., Turan, N.G., (2018a). Full factorial experimental design of Ni(II) removal from industrial wastewater by adsorption. *Int. J. Glob. Warm.* 16, 299–319. <https://doi.org/10.1504/IJGW.2018.095388>

- Aydın Temel, F., Kuleyin, A., (2016). Ammonium removal from landfill leachate using natural zeolite: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Desalin. Water Treat.* 57, 23873–23892. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1136964>
- Aydın Temel, F., Turan, N.G., Ozgonenel, O., Ardali, Y., (2018b). The use of response surface methodology for modelling of lead (II) removal from industrial waste by pumice and vermiculite. *Int. J. Glob. Warm.* 15, 175–189. <https://doi.org/10.1504/IJGW.2018.092895>
- Aydın Temel, F., Turan, N.G., Ozgonenel, O., Ardali, Y., (2018c). Heavy metal removal with pure and biochar rice husks: Modelling and optimisation using Box-Behnken design. *Int. J. Glob. Warm.* 16, 1–17. <https://doi.org/10.1504/IJGW.2018.094307>
- Balcik-Canbolat, C., Olmez-Hanci, T., Sengezer, C., Sakar, H., Karagunduz, A., Keskinler, B., (2019). A combined treatment approach for dye and sulfate rich textile nanofiltration membrane concentrate. *J. Water Process Eng.* 32, 100919. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100919>
- Barredo-Damas, S., Iborra-Clar, M.I., Bes-Pia, A., Alcaina-Miranda, M.I., Mendoza-Roca, J.A., Iborra-Clar, A., (2005). Study of preozonation influence on the physical-chemical treatment of textile wastewater. *Desalination*, 182, 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.017>
- Bharath Balji, G., Surya, A., Govindaraj, P., Monisha Ponsakthi, G., (2022). Utilization of fly ash for the effective removal of hazardous dyes from textile effluent. *Inorg. Chem. Commun.* 143, 109708. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109708>
- Buscio, V., López-Grimau, V., Álvarez, M.D., Gutiérrez-Bouzán, C., (2019). Reducing the environmental impact of textile industry by reusing residual salts and water: ECUVal system. *Chem. Eng. J.* 373, 161–170. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.146>
- Capar, G., Yetis, U., Yilmaz, L., (2006). Membrane based strategies for the pre-treatment of acid dye bath wastewaters. *J. Hazard. Mater.* 135, 423–430. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.008>
- Chen, Y., Zhang, D., (2014). Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies of flavones from *Vaccinium Bracteatum* Thunb leaves on NKA-2 resin. *Chem. Eng. J.* 254, 579–585. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.120>
- Cüce, H., Aydın Temel, F., (2021). Reuse of agro-wastes to treat wastewater containing dyestuff: Sorption process with potato and pumpkin seed wastes. *Int. J. Glob. Warm.* 24, 14–37. <https://doi.org/10.1504/ijgw.2021.115108>
- de Oliveira Neto, G.C., Ferreira Correia, J.M., Silva, P.C., de Oliveira Sanches, A.G., Lucato, W.C., (2019). Cleaner Production in the textile industry and its relationship to sustainable development goals. *J. Clean. Prod.* 228, 1514–1525. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.334>
- Dikici, H., Saltali, K., Bingölbali, S. (2010). Equilibrium and Kinetics Characteristics of Copper (II) Sorption onto Gytjtja. *Bull Environ Contam Toxicol* 84, 147–151. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9899-x>
- Elver, O., Aydın Temel, F., Cagcag Yolcu, O., Akbal, F., Kuleyin, A., (2023). Modeling of Cu(II) adsorption on the activated *Phragmites australis* waste by fuzzy-based and neural network-based inference systems. *J. Ind. Eng. Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.08.031>
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., Gómez-García, M.Á., (2012). Decolorization and mineralization of Diarylide Yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: The Response Surface Methodology as the optimization tool. *Water Sci. Technol.* 65, 1795–1800. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.078>
- Ihaddaden, S., Aberkane, D., Boukerroui, A., Robert, D., (2022). Removal of methylene blue (basic dye) by coagulation-flocculation with biomaterials (bentonite and *Opuntia ficus indica*). *J. Water Process Eng.* 49, 102952. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102952>
- Khandegar, V., Saroha, A.K., (2013). Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review. *J. Environ. Manage.* 128, 949–963. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>
- Kim, T.H., Park, C., Kim, S., (2005). Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration. *J. Clean. Prod.* 13, 779–786. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.02.044>
- Kuleyin, A., Aydın, F., (2011). Removal of Reactive Textile Dyes (Remazol Brilliant Blue R and Remazol Yellow) by Surfactant-Modified Natural Zeolite. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 30, 141–151. <https://doi.org/10.1002/ep>
- Kuleyin, A., Gök, A., Akbal, F., (2021). Treatment of textile industry wastewater by electro-Fenton process using graphite electrodes in batch and continuous mode. *J. Environ. Chem. Eng.* 9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104782>
- Liu, Y., Tan, Y., Cheng, Z., Liu, S., Ren, Y., Chen, X., Fan, M., Shen, Z., (2022). Quantitative structure-activity relationship (QSAR) guides the development of dye removal by coagulation. *J. Hazard. Mater.* 438, 129448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129448>

- Mallakpour, S., Sirous, F., Dinari, M., (2023). Comparative study for removal of cationic and anionic dyes using alginate-based hydrogels filled with citric acid-sawdust/UiO-66-NH₂ hybrid. *Int. J. Biol. Macromol.* 238, 124034. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124034>
- Olgun, A., Atar, N., (2012). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of lead (II) and nickel (II) onto clay mixture containing boron impurity. *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 1751–1757. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.020>
- Ozdemir, O., Armagan, B., Turan, M., Çelik, M. S. (2004). Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals. *Dyes and Pigments*, 62(1), 49–60. doi:10.1016/j.dyepig.2003.11.007
- Öden, M.K., Şahinkaya, S., Küçükçongar, S. (2017). Pirina kullanılarak adsorpsiyon prosesinde renk giderimi, *Cumhuriyet Sci. J.*, 38-4, 215-219.
- Sala, M., Gutiérrez-Bouzán, M.C., (2014). Electrochemical treatment of industrial wastewater and effluent reuse at laboratory and semi-industrial scale. *J. Clean. Prod.* 65, 458–464. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.006>
- Salazar, R., Gallardo-Arriaza, J., Vidal, J., Rivera-Vera, C., Toledo-Neira, C., Sandoval, M.A., Cornejo-Ponce, L., Thiam, A., (2019). Treatment of industrial textile wastewater by the solar photoelectro-Fenton process: Influence of solar radiation and applied current. *Sol. Energy*, 190, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.07.072>
- Salman, T., Aydın Temel, F., Turan, G., Ardali, Y., (2014). Removal of lead (II) from aqueous solution by batch adsorption on various inexpensive adsorbents using experimental design. *Desalin. Water Treat.* 56, 1566–1575. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.951073>
- Salman, T., Aydın Temel, F., Turan, N.G., Ardali, Y., (2016). Adsorption of lead (II) ions onto diatomite from aqueous solutions: Mechanism, isotherm and kinetic studies. *Glob. Nest J.* 18, 1–10.
- Saltalı, K., Alhashemi, M. (2022). Gıyda, Leonardit ve Kompost'un Çinko Sorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi, *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 10, 2751-2757. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v10isp1.2751-2757.5720>
- Shen, Y., Han, S., Xu, Q., Wang, Y., Xu, Z., Zhao, B., Zhang, R., (2016). Optimizing degradation of Reactive Yellow 176 by dielectric barrier discharge plasma combined with TiO₂ nano-particles prepared using response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 302–312.
- Soliman, N.K., Moustafa, A.F., Aboud, A.A., Halim, K.S.A., (2019). Effective utilization of Moringa seeds waste as a new green environmental adsorbent for removal of industrial toxic dyes. *J. Mater. Res. Technol.* 8, 1798–1808. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.12.010>
- Stavrinou, A., Aggelopoulos, C.A., Tsakiroglou, C.D., (2018). Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 6958–6970. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.063>
- Sumanjit, K., Rani, S., Mahajan, R.K., (2016). Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters for adsorptive removal of dye Basic Blue 9 by ground nut shells and Eichhornia. *Arab. J. Chem.* 9, S1464–S1477. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.03.013>
- Tsai, W. T., Chang, Y. M., Lai, C. W., Lo, C. C., (2005). Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by regenerated spent bleaching earth. *J. Colloid Interface Sci.* 289, 333-338.
- Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Kunita, M.H., Silva, T.L., Almeida, V.C., (2011). Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chem. Eng. J.* 168, 722–730. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.067>
- Yadav, M., Thakore, S., Jadeja, R., (2022). Removal of organic dyes using Fucus vesiculosus seaweed bioadsorbent an ecofriendly approach: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Environ. Chem. Ecotoxicol.* 4, 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.enecoco.2021.12.003>
- Zazou, H., Afanga, H., Akhouairi, S., Ouchtak, H., Addi, A.A., Akbour, R.A., Assabbane, A., Douch, J., Elmchaouri, A., Duplay, J., Jada, A., Hamdani, M., (2019). Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process. *J. Water Process Eng.* 28, 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.006>
- Zazycki, M.A., Godinho, M., Perondi, D., Foletto, E.L., Collazzo, G.C., Dotto, G.L., (2018). New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. *J. Clean. Prod.* 171, 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.007>

Bir İnsan Bilgisayar Etkileşimi Örneği: Sesli Komutlar İle Veri Tabanı Sorgulama Uygulaması

Özcan ÖZYURT^{1*}, Sitem BARIŞ², Sahil RZAYEV³, Hacer ÖZYURT⁴

Öz

Doğal dil işleme (DDİ), insan bilgisayar etkileşiminde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Kullanıcıların arama memnuniyetini artırmak amacıyla birçok bilgi erişim yöntemleri geliştirilmiştir. Bu sebeple sesli komut ile veri tabanına erişim çalışması insanların alıştıkları soru ortamını hazırlamaya yönelik olmuştur. Bu çalışma kapsamında, sesli komutları yazıya döken bir sorgu ara yüzü geliştirilmiştir. Kullanıcılar bilgilendirici şablonlar sayesinde belirgin kelimeler kullanarak sesli şekilde istediği bilgiyi söyleyecektir. Söylenen cümle ilk aşamada metine çevrilmiştir. Bir sonraki aşamada kullanıcının arama sorgusunu daha iyi analiz ederek kullanıcının arama isteği doğrultusunda daha doğru ve kararlı sonuçlar ile karşılaşmasını hedefleyen açık kaynak kodlu BERT (Bidirectional Encoder Representations from Transformers) mimarisi kullanılarak kendi dikkat ağırlığına sahip etiketleri hizalamak amacıyla SQL (Yapılandırılmış Sorgu Dili) sorgulama dilinin bileşenleri sınıflandırılmıştır. Çalışmada SELECT ve DİĞER sorgu tipleri (DELETE, UPDATE) diye ayırarak ikili sınıflandırma üzerinde çalışılmıştır. Alınan veri etiketlenmiş verilerle karşılaştırılarak model doğruluğu test edilmiştir. Tahmin edilen etiket sonucu ara yüzde gösterilmiştir. Çalışma ile Türkçe tabanlı bir insan bilgisayar etkileşimi aracı geliştirilmiş ve SQL ile ilgili teknik bilgi gerektirmeden veri tabanını sorgulamalarına olanak tanınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Doğal dil işleme, Metinden SQL dönüşümü, Sesli komut, Sorgu aracı.

An Example of Human Computer Interaction: Database Query Application with Voice Commands

Abstract

Natural language processing (NLP) has a broad range of applications in human-computer interaction. Consequently, numerous information retrieval methods have been developed to enhance user search satisfaction. Thus, a voice-command access to a database project has been designed to create a familiar query environment. Users will employ informative templates, articulating their desired information using distinct keywords via voice. The spoken sentence is initially converted into text. Subsequently, an open-source BERT (Bidirectional Encoder Representations from Transformers) architecture with customized attention weights is employed to align self-learned tags within the SQL (Structured Query Language) query components, aiming to provide more accurate and consistent search results aligned with the user's intent. The project focuses on binary classification, distinguishing between SELECT and other query types (DELETE, UPDATE). Model accuracy is tested against labeled data, with predicted labels displayed in the interface. By utilizing Turkish, the project contributes to the literature, offering a user-friendly data-querying tool that saves time through voice interaction, eliminating the need for technical SQL knowledge. This project is poised to expand the user base and introduce numerous individuals to the realm of software development.

Keywords: Natural language processing, SQL conversion from text, Voice command, Query tool.

^{1,2,3,4}Karadeniz Teknik Üniversitesi, Yazılım Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye, ozyurt@ktu.edu.tr, sitembariss@gmail.com, sahilrzayev200d@gmail.com, hacerozyurt@ktu.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 01.11.2023

Kabul/Accepted: 15.02.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Veri tabanları, bilgiyi depolamak, yönetmek ve erişmek için kullanılan yapısal bir veri organizasyonu sistemidir. Çeşitli bilgi türlerini, insanlar, yerler veya nesnelere hakkındaki verileri içerecek şekilde barındırabilirler. Bu veriler genellikle bir merkezde toplanır ve yönetilir, böylece gözlemlenebilir, analiz edilebilir ve gerektiğinde kullanılabilir hale gelirler. İlişkisel veri tabanları, verileri tablolar halinde organize eden ve ilişkilendiren bir veri tabanı türüdür (Kamer, 2015). Bu tablolar, birbiriyle mantıklı bir şekilde ilişkilendirilmiş kayıtları içerir ve her biri benzersiz bir tanımlayıcıya sahip olan anahtarlarla temsil edilir. İlişkisel veri tabanları genellikle SQL (Yapılandırılmış Sorgu Dili) adı verilen bir programlama dilini kullanarak verilere erişim ve işlem yapma yeteneği sağlarlar. SQL, veri tabanındaki bilgilere sorgulama ve manipülasyon için standart bir yol sağlar (Uzun, Buluş, & Erdoğan, 2018). Veri tabanları, işletmelerin veya kuruluşların iş süreçlerini geliştirmek ve verimliliği artırmak için önemli bir araçtır. Örneğin, müşteri ilişkileri yönetimi için kullanıcı takibi yapabilir, kişisel verileri güvenli bir şekilde saklayabilir, sağlık bilgilerini organize edebilir ve medya dosyalarını depolayabilirler. Veri tabanları, günümüzde işletmelerin BT (Bilgi Teknolojileri) altyapılarının önemli bir parçası haline gelmiştir. Özellikle bulut tabanlı sistemler ve sanal ağlar gibi modern BT ortamlarında yaygın olarak kullanılırlar. Bunlar, büyük veri kümelerini hızlı ve etkili bir şekilde işlemek için gereklidir ve işletmelerin bilgiye daha hızlı erişimini sağlarlar. Bu bağlamda veri tabanları, bilgiyi organize etmek, depolamak ve erişmek için temel bir araçtır. İlişkisel veri tabanları ve SQL gibi araçlar, veri tabanlarının etkili bir şekilde yönetilmesini ve verilerin etkili bir şekilde sorgulanmasını sağlar (Uzun, Buluş, & Erdoğan, 2018). Bu da işletmelerin veriye dayalı kararlar almasını kolaylaştırır ve iş süreçlerini iyileştirir (Gürler, 2014).

Bilgisayar ve bilişim teknolojilerinde son yıllarda gözlenen hızlı gelişim, otomatik sistemlerin yaygın kullanımına olanak sağlamıştır (Ecemiş & Coşkun, 2022). Bu teknolojik ilerlemeler, iş gücünde azalmaya ve kullanıcıların daha kolay bir şekilde teknolojiyi kullanmasına yardımcı olmaktadır. Ancak, bu otomatik sistemlerin başarısı, esnekliklerine ve farklı ortamlara kolayca adapte olabilmeye yeteneklerine bağlıdır. Veri hacmindeki sürekli artış nedeniyle, verinin depolanması ve erişimi konusunda yeni stratejiler araştırılmaktadır (Korcuklu, 2021). Bu stratejilerden biri, insan-bilgisayar etkileşimini geliştirmek için kullanılan ses tanıma teknolojisidir. Ses tanıma teknolojisi, klavyeyle veri girişi yapmanın getirdiği zaman kaybını azaltarak, kullanıcının veriye daha hızlı ve etkili bir şekilde erişmesini sağlar (Çıplak & Keser, 2021). Bu nedenle, ses tanıma teknolojisinin kullanımı, bilgi işlem alanında önemli bir ilerlemedir.

Ellerini gerektiği gibi kullanamayan ya da hiç ellerini kullanmayan bazı bilgisayar kullanıcıları istediği verimi tam olarak alamazlar. Birim zamanda yapılan iş miktarını ve verimi artırmak için sese

duyarlı yazılımlara ihtiyaç artmaktadır. Bu sayede klavye kullanımından uzaklaşmak kullanıcı yelpazesini de genişletir. Bu konuda yapılan araştırmalardan biri de Sangeetha vd. (2019) çarpıcı özelliklerinden biri olan domain bağımsızlığı ile konuşulan dil girişini SQL kelimelerine dönüştürmede, semantik bir eşleştirme tekniği kullanarak bir çalışma ortaya çıkarmıştır. DDİ, dil metnini veya konuşmasını anlayarak tüm bilgisayarların yararlı şeyler yapması için araştıran bir uygulama alanıdır. Böylece doğal dili anlayabilmeleri birçok teknik ve araç geliştirilmesinde rol oynar (Mathur vd., 2016). SQL sorgular için kendi cümle biçimini kullanır ve teknik olarak doğru SQL sorguları yazmak, özellikle yeni bir kullanıcı için karmaşık ve beceri gerektiren bir görevdir. Bu durum, düşük vasıflı bir kişinin belirli bir iş amacı için bir veri tabanı yönetim sistemi kullanması gerektiğinde daha karmaşık hale gelir (Bajwa vd., 2008). Kullanıcının SQL bilgisinin olmaması nedeniyle bir veri tabanından bilgi kurtarma kapasitesi kısıtlanır. Kullanıcılara makul yöntemi bulmak gerekir. Yuanfeng vd. (2022) taraflarınca tasarlanan SpeechSQLNet adlı yeni bir sinir mimarisi ile E2E yöntemi, konuşma sinyallerini metin olarak orta ortam olmadan doğrudan SQL sorgularına dönüştürme üzerinde çalışılmıştır. Veri tabanlarına doğal dilde soru sorulması, sorgu dili sözdizimi ve bir veri tabanının tasarım özellikleri hakkında ileri düzeyde bilgi gerektirmeden veri tabanını sorgulamalarına olanak tanınması, SQL bilenler için ise sorgu yazmadaki hatalardan kaçınılması ve en aza indirilmesi, çok kullanışlı ve kolay bir veri erişim yöntemi olacaktır.

Günümüzde veri miktarı çoktur ve her gün daha da artmaktadır. Veri tabanı kullanımını kolaylaştırma yönünde çalışmalar yapmak oldukça büyük öneme sahiptir. Otomatik konuşma tanıma ve doğal dil işlemedeki son gelişmeler, yeni nesil sağlam ses tabanlı ara yüzlere yol açmıştır. BERT, metin verilerindeki dil yapısını ve bağlamı anlamak ve metinlerdeki kelimelerin gömülmesini (embedding) oluşturmak için kullanılan bir derin öğrenme modelidir (Büyük, 2023). Ayrıca, bu modelin sorgu özgü varlık gömülerini oluşturmak için kullanıldığı ve bu kullanımın daha iyi sonuçlar verdiği birçok çalışmada belirtilmiştir (Chatterjee & Dietz, 2022). Sonuç olarak, önceden eğitilmiş BERT modeli, yalnızca bir ek çıkış katmanı ile ince ayar yapılarak, soru cevaplama ve dil çıkarım gibi geniş bir yelpazede görevler için son teknoloji modelleri oluşturabilir, önemli görev özgü mimari değişiklikleri gerektirmez (Devlin ve ark. 2018). Ancak söylenen cümlenin BERT modeli ile işlenmiş, veri tabanı sistemlerini sorgulamak için kullanılan yazılımlarda eklenti halinde ve Türkçe komutlar ile sorgu yapılabilen bir çalışma yapılmadığı tespit edilmiştir. Yapılmış olan çalışmayı diğer çalışmalardan farklı kılan yanı veri tabanı sorgulama üzerinde herhangi bir kurulum süreci olmadan kısa sürede her teknolojiye uyarlanabilir hafif yapıda bir eklenti olmasıdır. Yapılmış olan çalışmanın içerdiği yenilik ise Türkçe komutlar ile veri sorgusu yapılması bu sayede yerel dil kullanılarak bilimsel çalışmalara katkıda bulunulmasıdır.

Günümüz ve gelecek ara yüz teknolojisinde GUI (Grafiksel Kullanıcı Ara yüzü) tabanlı araçlardan artık doğal ara yüzlere (sesli, hareketli, algısal ara yüzler gibi) geçiş yapılmaktadır (Batukan & Kaya, 2023; Tuncer, vd., 2019). Bu bağlamda çalışmada klavye ya da görsel bileşen kullanmadan, tek bir kod parçası yazmak zorunda kalmadan (veya nasıl yapılacağını bilmeden) ihtiyaç duyulan verileri görüntülemeyi, her kesimin veriye dayalı kararları kolayca almasını ve işlerin daha hızlı gerçekleşmesini sağlayan Türkçe tabanlı sesli etkileşim prototipi web eklentisi formunda gerçekleştirilmiştir. Bu sayede zaman kaybı en aza indirilmiştir. Sesli giriş, kullanıcıların sorgularını doğal bir dilde iletmelerine olanak tanıyan yenilikçi bir teknolojidir (Öztürk & Pashaei, 2021). Bu yaklaşım, kullanıcı deneyimini büyük ölçüde artırarak, teknolojiye aşına olmayan kullanıcılar için bile erişimi kolaylaştırmaktadır. Aynı zamanda bu teknoloji ile metin tabanlı sorgulara göre daha hızlı bir etkileşim kurmak mümkündür. Kullanıcılar, sorgularını konuşarak hızlı ve etkili bir şekilde iletebilirler, bu da işlemlerin daha verimli bir şekilde gerçekleştirilmesine olanak tanır. Bunların yanında sesli giriş, görme veya yazma engeli bulunan bireyler için özel bir avantaj da sunmaktadır. Bu sayede, bu tür kullanıcılar için bilgiye ulaşmak daha kolay ve erişilebilir hale gelmektedir (Tuncer vd., 2019). Ancak, mevcut yaklaşımların dezavantajları da göz önüne alınmalıdır. Sesli veri tabanı sorgularının doğru bir şekilde anlaşılması ve işlenmesi, karmaşıklığı beraberinde getirebilir. Ayrıca, gürültülü ortamlarda veya belirli aksanlara sahip kullanıcılar için tanıma hataları ortaya çıkabilir. Anlam belirsizliği, sesli girişle iletilen sorguların doğal dilin karmaşıklığı nedeniyle zaman zaman belirsiz olmasına neden olabilir. Bu durum, doğru ve anlamlı bir cevap almak için daha fazla çaba sarf etmeyi gerektirebilir. Bu gibi teknik zorluklar, sesli girişin kullanımını sınırlandırabilir. Araştırmanın amacı diğer araştırmalara ışık tutmaktır. Yeni dil eklenerek sesli geri dönütler veren zeki öğretim sistemi ile herhangi bir tarayıcıda veya kullanılan veri tabanı teknolojisine uyarlanarak kullanım alanları çeşitlendirilir. Bu sayede kullanıcı kitlesi genişletilebilir.

Bu çalışma, veri tabanlarının ve SQL sorgularının daha etkili bir şekilde kullanılabilmesi için gerekli olan veri hazırlama ve dil modeli kullanımı gibi temel bileşenleri içermektedir. Çalışma ile aynı zamanda ses tanıma teknolojisinin SQL kullanımını daha da optimize etmek için nasıl kullanılabileceğine dair önemli bir prototip sunmaktadır. Ses tanıma teknolojisi ve sesten SQL sorgu dönüşümü çalışmaları, bilgisayar kullanıcılarının veri tabanlarına erişimini kolaylaştırmak için önemli bir adımdır. Bu çalışmanın önemi, engelli bireylerin dâhil edilmesi ve kullanıcı dostu ara yüzlerin sağlanmasıyla veri tabanlarına erişimde eşitlik sağlamaktadır. Ayrıca, ses tabanlı ara yüzlerin hızlı ve etkili bir şekilde sorguları iletimi, veri tabanı erişimini daha verimli hale getirirken, geniş bir kullanıcı kitlesine erişim sağlamaktadır. Bu teknolojik gelişmeler, ileriye dönük olarak veri tabanı erişimi alanında daha fazla yenilik ve verimlilik sağlama potansiyeli sunmaktadır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Veri Hazırlama

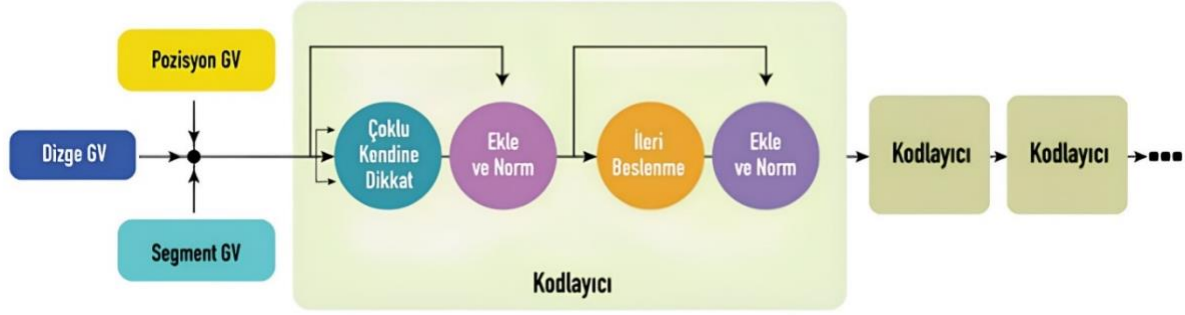
Modelleme yapabilmek için büyük oranda önem içeren kısım verinin hazırlanmasıdır. Bu veri seti günlük kullanımda sıkça karşılaşılan 1300 SQL sorgusu ve bunların doğal dil açıklamalarını içeren Metinden SQL koduna dönüşüm görevleri için veri tabanında çekilmek istenen verilere uygun olarak günlük hayatta kullanılacak sorgular yazarlar tarafından oluşturulmuştur. Bunlardan 966 adedi SELECT, 337 adedi ise DELETE ve UPDATE sorgularından oluşmaktadır. Veri seti Giriş, Sorgu ve Etiket olmak üzere 3 sütun olarak hazırlanmıştır. Veri seti Şekil 1’de verilmiştir.

öğrenciler tablosunda maili eksik olanları getir	SELECT * FROM students WHERE Mail IS NULL	1
müşteriler tablosundan Türkiye oturan kişilerin isimlerini listele	SELECT CustomerName, Country FROM customers WHERE	1
unvanlar tablosundan stajyerlerin isimlerini doğum tarihlerine göre sırala	SELECT titles .TitleName,employees.Name,employees.su	1
çiçekler tablosundan karahindiba kaydını sil	DELETE FROM flowers WHERE Name = ' karahindiba';	0
filmler tablosundan Rus yapımı filmleri süresine göre sırala	SELECT films.Name, countries.CountryName FROM films	1
çiçekler tablosundan susen kaydını sil	DELETE FROM flowers WHERE Name = ' susen';	0
ürünler tablosunda en son eklenen ürün nedir	SELECT ProductName,MAX(ProductID) FROM products	1
çiçekler tablosundan akasya kaydını sil	DELETE FROM flowers WHERE Name = ' akasya';	0
tedarikçiler tablosundan kaç kişi Ankarada yaşıyor	SELECT * FROM suppliers WHERE Address ="Ankara"	1
ürün tablosunda birim fiyatı 40 ile 100 arasındaki ürünleri sırala	SELECT ProductName,Price FROM products WHERE Price	1
siparişler tablosunda gönderici kimliği 3 olanları göster	SELECT * FROM Orders WHERE ShipperID= 3	1
çiçekler tablosundan şakayık kaydını sil	DELETE FROM flowers WHERE Name = ' sakayik';	0
filmler tablosunda onur ünlü tarafından yönetilen filmler nedir	SELECT * FROM films WHERE Director = 'onur ünlü ';	1
dersler tablosunda hangi dersler 3 kredi	SELECT * FROM lessons WHERE credit=3	1
kategoriiler tablosundaki kategori açıklamalarının ne olduğunu söyle	SELECT Description FROM categories	1

Şekil 1. Veri Seti.

2.2. Veri Modellemesi

BERT, DDİ alanında kullanılan bir dil modelidir (Chatterjee & Dietz, 2022). Bu model 2018 yılında Google tarafından geliştirilen bir derin öğrenme modelidir ve GPT-3.5 ve GPT-4 gibi daha büyük dil modellerinin temelini oluşturan GPT-3'ten önce önemli bir dönüm noktasıdır. BERT, Transformer adı verilen bir derin öğrenme mimarisini kullanır. Transformer, önceki dil modellerinden farklı olarak, girdi metni üzerinde paralel işlem yapabilen ve uzun mesafeli bağlantıları daha iyi yakalayabilen bir yapıya sahiptir. Bu sayede BERT, hem sol hem de sağ bağlamı dikkate alarak daha iyi bir anlam çıkarımı yapabilir. BERT modelinin çalışma prensibi Şekil 2’de verilmiştir (Ucar, 2020).



Şekil 2. BERT modeli mimarisi.

BERT, büyük miktarda metin verilerini kullanarak dil öğrenme görevlerini yerine getirmek üzere başlatılan bir ön eğitim süreci ile başlamaktadır. Bu süreç boyunca, BERT modeli dilin temel yapısını ve kelime ilişkilerini içselleştirir. Ön eğitim aşamasının tamamlanmasının ardından, BERT modeli belirli bir Doğal Dil İşleme (DDİ) görevi için özel olarak eğitilir. Bu aşamada, model, ön eğitim sürecinde kazandığı dil yapısı bilgisini kullanarak görev spesifik veri kümesiyle eğitilir. BERT'in dilin genel yapısını anlama yeteneğine sahip olması, feyz alımı aşamasında daha az etiketli veriyle dahi tatmin edici sonuçlar üretebilir (Chatterjee & Dietz, 2022). Bu özellik, BERT'in genel amaçlı bir dil modeli olarak yaygın bir şekilde benimsenmesinin temel nedenlerinden biridir. Bu çerçevede, BERT modelinin ön eğitim sürecinde edindiği derin dil bilgisinin, çeşitli DDİ görevlerinde başarıyla uygulanabileceği görülmektedir.

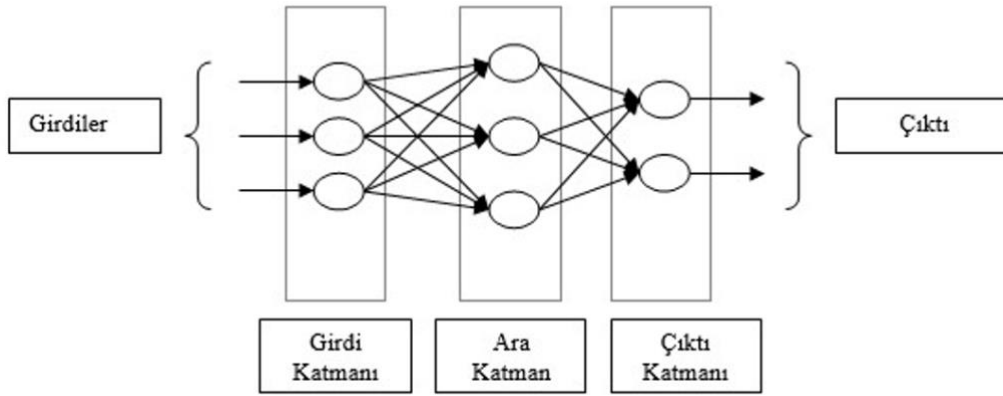
Davinci Modeli Kullanımı: Davinci modeli, OpenAI tarafından geliştirilen güçlü bir dil modelidir. Büyük miktarda veriyle eğitilmiş olan model, dil görevlerinde yüksek performans gösterir. GPT-3.5 tabanlıdır ve geniş bir dizi kullanım alanına sahiptir (Devlin ve ark., 2018). Ses verisini giriş olarak alan Davinci modeli verilen API anahtar tanımlanarak SQL sorgu üretiminde kullanılmıştır. Metinlerin anlamını anlama, metin oluşturma ve çeşitli dil görevlerini gerçekleştirme konusunda yeteneklidir. Davinci modelinin bazı kullanım yerleri aşağıdaki gibi listelenebilir:

- DDİ
- Konuşma ve dil modellemesi
- Chatbotlar - arama motorları
- Eğitim ve öğrenme

2.3. Yapay Sinir Ağları

Yapay sinir ağları, insan beyninin işleyişini taklit eden ve veri içindeki ilişkileri tanımaya çalışan bir algoritmadır (Erdoğan & Özyürek, 2012). Organik veya yapay nöron sistemlerini ifade eden bu ağlar, değişen girdilere uyum sağlayabilir ve çıktı kriterlerini yeniden tasarlamadan en iyi sonucu üretebilirler. Yapay sinir ağları, insan beyninin sinir sistemine benzer şekilde çalışır; bir

nöron, bilgiyi veriye göre toplayan ve sınıflandıran bir fonksiyon olarak işlev görür. Temelde, yapay sinir ağları insan sinir sisteminin matematiksel bir modelidir ve genellikle tahmin, görüntü işleme, sahtekarlık tespiti ve risk analizi gibi çeşitli alanlarda kullanılırlar. Tıp, savunma sanayi, haberleşme, üretim, finansal sistemler, desen tanıma, işaret işleme, otomasyon ve kontrol gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu çeşitli uygulama alanları, yapay sinir ağlarının esnekliğini ve etkinliğini vurgular, onları modern bilgisayar biliminde önemli bir araç haline getirir. Şekil 3'te yapay sinir ağının yapısı verilmiştir.



Şekil 3. Yapay sinir ağı modeli.

2.4. Uygulama Geliştirme ve Ara Yüz Entegrasyonu

Geliştirilen uygulama, hızlı ve basit bir kurulum sürecine sahiptir. Kullanıcılar, Chrome Web Mağazası'ndan eklentiye (Sesli sorgu 1.0) indirip kurduktan sonra mikrofon erişim izni vererek uygulamayı kullanmaya başlayabilirler. Uygulama, arka planda sesleri dinler, ancak pasif olduğunu belirtmek için gri renkte kalır. Uygulama, "Başla" kelimesinin söylenmesiyle etkinleştirilir ve dinleme işlemini başlatır. "Sorgula" komutuyla kullanıcı tarafından söylenen kelimeleri algılar, React kütüphanesi aracılığıyla sesli yanıtları yazıya çevirir. ChatGPT destekli Davinci modeline iletilen bu yazı, kullanıcıya görünür bir giriş alanına yazılır. Davinci modeli, sorguyu işleyerek ürettiği SQL sorgusunu beyaz renkli giriş alanına aktarır. Sorgunun sınıfı, BERT modeli tarafından belirlenir ve sol alt köşede bir buton üzerinde gösterilir. Bu sayede uygulama, kullanıcıya hızlı ve etkili bir şekilde sesli komutları işleme, sorguları yanıtlama ve sonuçları gösterme imkânı sunar. Çalışmada BERT dil modeli, sınıflandırma performansını artırmak amacıyla kullanılmıştır. BERT, dilin genel yapısını kavrayabilme kabiliyetine sahip olduğundan az etiketli verilerle dahi etkileyici sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum, sınıflandırma başarısını olumlu yönde etkilemiştir. Sınıflandırma sonuçları, kullanıcıların ara yüzde hangi sorgu türünün işlendiğini görmelerini sağlar ve böylece modelin performansı değerlendirilebilir. İkili sınıflandırma sonuçları, ara yüzde açık bir şekilde sunulmuştur

ve bu da kullanıcıların modelin başarısını gözlemlemesini kolaylaştırmıştır. Çalışmada eklenti <https://www.w3schools.com/> platformunda denenmiştir. Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6, ara yüz ekranında sorgu kullanımları ve sınıflandırma sonuçlarını göstermektedir.

SQL Statement:

Edit the SQL Statement, and click "Run SQL" to see the result.

Run SQL »

Result:

Number of Records: 91

CustomerID	CustomerName	ContactName	Address	City	PostalCode	Country
1	Alfreds Futterkiste	Maria Anders	Obere Str. 57	Berlin	12209	Germany
2	Ana Trujillo Emparedados y helados	Ana Trujillo	Avda. de la Constitución 2222	México D.F.	05021	Mexico
3	Antonio Moreno Taquería	Antonio Moreno	Mataderos 2312	México D.F.	05023	Mexico
4	Around the Horn	Thomas Hardy	120 Hanover Sq.	London	WA1 1DP	UK
5	Berglunds snabbköp	Christina	Berguvsvägen 8	Luleå	S-958 22	Sweden

Şekil 4. Ses girişinin alınması ve sorgu aktifliği.

SQL Statement:

Edit the SQL Statement, and click "Run SQL" to see the result.

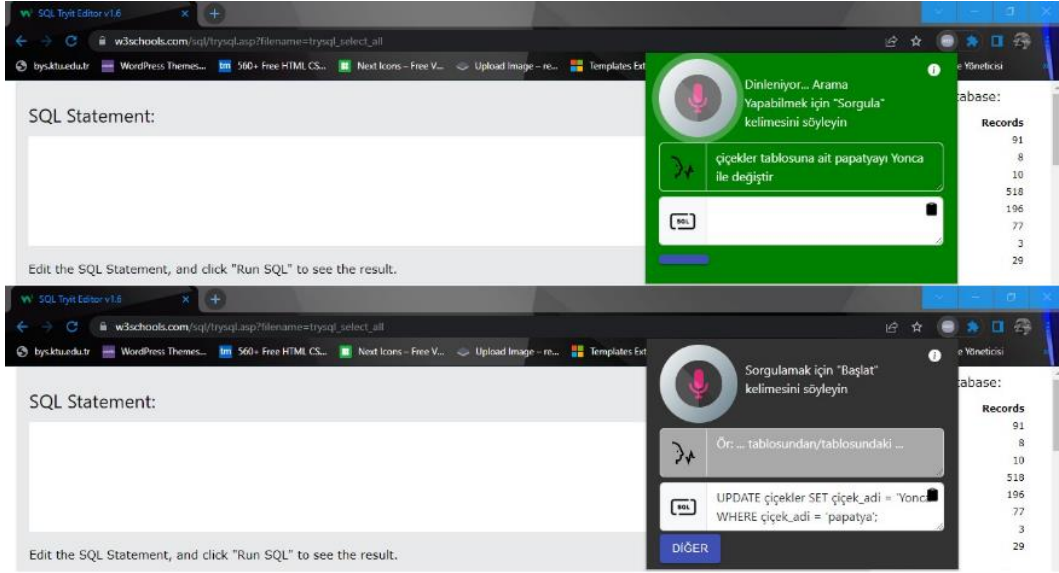
Run SQL »

Result:

Number of Records: 91

CustomerID	CustomerName	ContactName	Address	City	PostalCode	Country
1	Alfreds Futterkiste	Maria Anders	Obere Str. 57	Berlin	12209	Germany
2	Ana Trujillo Emparedados y helados	Ana Trujillo	Avda. de la Constitución 2222	México D.F.	05021	Mexico
3	Antonio Moreno Taquería	Antonio Moreno	Mataderos 2312	México D.F.	05023	Mexico
4	Around the Horn	Thomas Hardy	120 Hanover Sq.	London	WA1 1DP	UK
5	Berglunds snabbköp	Christina	Berguvsvägen 8	Luleå	S-958 22	Sweden

Şekil 5. Select sorgu türü çıktısı.



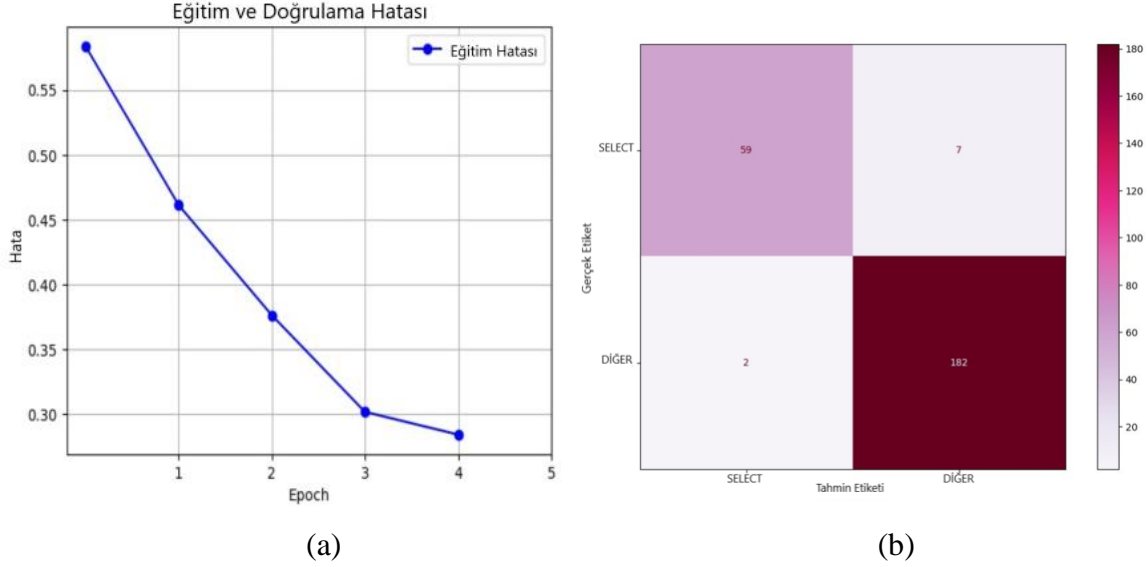
Şekil 6. Diğer sorgu türü çıktısı.

SQL sorgu üretiminin doğru çıktı verebilmesi, büyük miktarda veriyle eğitilmiş olan ve dil görevlerinde yüksek performans gösteren Davinci modelinin kullanımıyla sağlanmıştır. Kullanıcıyı yönlendiren bilgilendirme kutucuğu sayesinde model eğitimde kullanılan yapıya uygun sorular söylenmesi sağlanmıştır. Kullanıcıya dönen SQL sorgusu ile kullanıcının veri tabanı işlemleri klavye kullanmadan sadece ses ile sağlandığından daha kolay hale getirilmiştir. Geniş çaplı kesime hitap edebilmesi ve kullanım kolaylığı sağlayabilmesi açısından yapılan çalışma Google uzantı haline getirilmiştir. Daha farklı çeşit sorgu tiplerine karşılık gelen sorular içeren veri setleri ile hesaplanan hata değerinden çok daha düşük değer elde edilebilme bu güçlü dil modelleri için sağlanabilir.

3. Bulgular ve Tartışma

Geliştirilen ve uygulanan model, test veri setinde başarılı bir performans sergilemiştir. SELECT sınıfı için 59 örneği doğru bir şekilde tahmin etmiş olup, bu da modelin SELECT sınıfını başarıyla tanımlayabildiğini göstermektedir. Ancak, 7 örnekte SELECT sınıfı olarak yanlış bir tahmin yapılması, modelin bazı durumlarda bu sınıfı diğer sınıflardan ayırt etmekte zorlandığını göstermektedir. Diğer yandan, OTHER sınıfı için model 182 örneği doğru bir şekilde tahmin etmiştir. Bu, modelin OTHER sınıfını yüksek bir doğrulukla tanımlayabildiğini göstermektedir. Bununla birlikte 2 örnekte OTHER sınıfı olarak yanlış bir tahmin yapılması, modelin bazı durumlarda bu sınıfı SELECT sınıfı olarak yanlış bir şekilde etiketleyebileceğini göstermektedir. Sonuç olarak model, doğru eşleştirmeleri yanlış eşleştirmelere oranla daha iyi bir performans sergilemektedir. Ancak, SELECT ve OTHER sınıfları arasında bazı kafa karışıklıkları yaşanmaktadır. Bu durum, modelin daha fazla örnekleme ile eğitilmesi gerektiğini göstermektedir. Ayrıca, dengesiz bir sınıf dağılımına

sahip olmamız da etkili olabilir. Parametre ayarlaması çalışması yaparak modelin daha da iyileştirilmesi hedeflenebilir. Hata (Loss) grafiği, modelin eğitim sürecindeki performansını göstermektedir. Her bir epoch (eğitim turu) için ortalama eğitim kaybı (loss) değeri raporlanmıştır. Modelin hata grafiği ve hata matrisi Şekil 7.a ve 7.b'de verilmiştir.



Şekil 7. Hata Grafiği (a) ve Matrisi (b).

Şekil 7 (a) ve (b) incelendiğinde bakıldığında eğitim kaybının ilk epoch'ta 0.58 seviyesinde başladığı görülmektedir. Daha sonra, her epoch ilerledikçe eğitim kaybının azaldığını gözlemlenmiştir. İkinci epoch'ta 0.46, üçüncü epoch'ta 0.38, dördüncü epoch'ta 0.30 ve son olarak beşinci epoch'ta 0.28 eğitim kaybı elde edilmiştir. Bu grafiğe dayanarak, modelin eğitim sürecinde kaybın giderek azaldığını ve modelin veriye daha iyi uyarlandığı söyleyebilir. Daha düşük eğitim kaybı, modelin daha iyi bir genelleme yapabileceğini ve daha iyi sonuçlar elde edebileceğini göstermektedir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, doğal dil işleme yöntemlerinden biri olan BERT modelinin kullanımıyla sesli veri tabanı sorgusu üretimi için bir Google uzantısı şeklinde uygulama geliştirilmiştir. Bu uzantı, sorgu türlerini tanımlamak için ikili sınıflandırma yöntemini kullanarak model başarısını her sorgu üretiminde izlenebilir bir seviyeye getirmiştir. Sorgu örneklerinin çeşitliliğini artırmak ve farklı dil paketlerini kullanmak, modelin genelleme yeteneğini geliştirmek için bir yöntem olabilir. Bu yaklaşım, farklı dil ve içerik gereksinimleri olan kullanıcılar için daha geniş bir uygulama yelpazesi sunabilir ve modelin daha geniş bir veri kümesinde etkili bir şekilde çalışmasına olanak tanıyabilir.

Çalışma kapsamında veri seti ağırlıklı SELECT sorgu örneklerine dayanarak hazırlanmıştır. INSERT, ALTER, RENAME, ve DROP gibi sorgu örnekleri eklenerek veri seti genişletilebilir. Bu sayede çoklu etiket tahmini yapabilecek olan model bu kapsamlı sorgu örnekleriyle genelleme yeteneğini geliştirebilir. Öte yandan veri setinin çeşitlendirilmesi sonucunda modelin kayıp değerlerini ve performans metriklerini değerlendirmek daha sağlıklı ve detaylı bir şekilde gerçekleştirilebilir. Bunun yanında Overfitting'i önlemek veya azaltmak için çeşitli stratejiler kullanılabilir:

Daha fazla ve çeşitli veri kullanımı: Modelin daha genel bilgiler öğrenmesini sağlamak için daha büyük ve çeşitli bir eğitim veri seti kullanılabilir. Bu, modelin spesifik örnekleri ezberlemesini engelleyebilir.

Regülasyon teknikleri: Modelin ağırlıklarını sınırlamak, overfitting'i azaltabilir. Bu yöntemler, modelin aşırı özelleşmesini ve gürültülü verilere aşırı tepki vermesini engelleyebilir.

Dengesiz sınıf dağılımı ile başa çıkma: Eğer sınıflar arasında dengesiz bir dağılım varsa, azınlık sınıflarını daha fazla vurgulayacak örnekleme stratejileri kullanılabilir. Bu, modelin azınlık sınıfları daha iyi öğrenmesine yardımcı olabilir.

Parametre optimizasyonu: Modelin hiper parametreleri, özellikle öğrenme oranı gibi, dikkatlice ayarlanabilir. Bu, overfitting'e duyarlı hiperparametrelerin optimum değerlerini bulmak için kullanılabilir.

Bu stratejilerin bir kombinasyonu, overfitting'i azaltmak ve modelin daha iyi genelleme yapmasını sağlamak adına etkili bir yaklaşım olabilir. Ancak, her projenin özel koşulları ve gereksinimleri olduğundan, hangi stratejilerin kullanılacağını belirlemek deneme-yanılma yöntemine dayanabilir. Gelecek çalışmalarda yeni dil eklenerek sesli geri dönütler veren zeki öğretim sistemi ile herhangi bir tarayıcıda veya kullanılan veri tabanı teknolojisine uyarlanarak kullanım alanları çeşitlendirilebilir. Bu sayede kullanıcı kitlesi genişletilebilir. Yanlış sınıflandırma sonucunun olması durumunda kullanıcının geri bildirim için bir buton eklenebilir. Bu buton ile log kayıtlarına alınan veri, sorgu çıktısı sınıflandırma sonucu ve doğruluk sütunları ile bu kayıtlar, modelin iyileştirilmesinde kullanılabilir. Uzantı halinde hazırlanan proje, deploy edilerek (yazılımı dağıtmak, yaymak) herkesin kullanımına açılabilir hale getirilebilir ve Chrome Web Mağazası'nda yayınlanabilir. Bu sayede Türkçe verilerle literatüre katkıda bulunma amacına ulaşılabilir ve kolay ara yüzüyle geniş çapta her kesimin kullanıma sunulabilir.

Teşekkür

Bu çalışma, 2023 yılında TÜBİTAK 2209-A Üniversite Öğrencileri Yurt İçi Araştırma Projeleri Destek Programı kapsamında 1919B012221180 numara ile desteklenen proje kapsamında yapılmıştır.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

Kaynaklar

- Ates, E. (2019). Derin öğrenme ile sesli komut tanıma, Yayınlanmamış yüksek lisans tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Bajwa, I. S. Mumtaz S., & Naveed M. S. (2008). Database interfacing using natural Language processing. *European journal of scientific research*, 20(4), 844-851.
- Batukan, B. & Kaya, B (2023). El hareketleri ile mutfak gereçlerinin temassız kontrolü: Sanal ocak üzerine bir uygulama arayüzü. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 46(2023), 116-125.
- Büyük, O. (2023). Joint intent detection and slot filling for Turkish natural language understanding. *Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences*, 31(5), 844-859.
- Chatterjee, S. & Dietz, L. (2022, July). *BERT-ER: query-specific BERT entity representations for entity ranking*. In Proceedings of the 45th International ACM SIGIR Conference on Research and Development in Information Retrieval (pp. 1466-1477).
- Çıplak, O. F., & Keser, S. (2021). Gerçek zamanlı ses tanıma ile robot kolu kontrolü. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 31(2021), 34-39.
- Devlin, J. ve ark. (2018). BERT: Pre-training of deep bidirectional transformers for language understanding. *arXiv preprint arXiv:1810.04805*.
- Doğan, S. (1999). PC ortamında sesli komutları tanıma (Doctoral dissertation, Marmara Üniversitesi (Turkey)).

- Ecemiş, O. & Coşkun, A. (2022). Türkiye’de bilişim teknolojileri kullanımının ÇKKV yöntemleriyle incelenmesi 2014-2021 dönemi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 37(2022), 81-89.
- Erdoğan, E. & Özyürek, H. (2012). Yapay sinir ağları ile fiyat tahminlemesi. *Sosyal ve Beşeri Bilimler Dergisi*, 4(1), 85-92.
- Gürler, B. (2014). S. Türkçe konuşma tanıma sistemleri için bir konuşma veritabanı. Yayımlanmamış yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Kamer, V. (2015). Yapılandırılmış Sorgu Dili (SQL) ve Üç Değerli Mantık. *Felsefe Arkivi*, (42), 41-48.
- Kestur, S., Davis, J. D., & Williams, O. (2010, July). *Blas comparison on fpga, cpu and gpu*. In 2010 IEEE computer society annual symposium on VLSI (pp. 288-293).
- Korcuklu, B. (2021). Derin öğrenme tabanlı konuşma tanıma sistem tasarımı. Yayımlanmamış doktora tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa.
- Özdil, U., Arslan, B., Taşar, D. E., Polat, G., & Ozan, Ş. (2021, September). *Ad Text Classification with Bidirectional Encoder Representations*. In 2021 6th International Conference on Computer Science and Engineering (UBMK) (pp. 169-173).
- Öztürk, Ö. F., & Pashaei, E. (2021). Konuşmalardaki duygunun evrimsel LSTM modeli ile tespiti. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*, 12(4), 581-589.
- Özyurt, Ö., & Köse, C. (2006). Türkçe tabanlı diyalog sistemi tasarımı ve internet (chat) ortamlarından bilgi çıkarımı. Yayımlanmamış yüksek lisans tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Song, Y., Wong, R. C. W., Zhao, X., & Jiang, D. (2022, June). *VoiceQuerySystem: A voice-driven database querying system using natural language questions*. In Proceedings of the 2022 International Conference on Management of Data (pp. 2385-2388).
- Sangeetha, J. & Hariprasad, R. (2019). An intelligent automatic query generation interface for relational databases using deep learning technique. *International Journal of Speech Technology*, 22, 817-825.
- Tuncer, I., Az, Ş., Karakaş, A., & Göktürk, M. (2019, November). *Context-based corporate business intelligence assistant*. In 2019 1st International Informatics and Software Engineering Conference (UBMYK) (pp. 1-4). IEEE.
- Ucar, K. (2020, Nisan). BERT Modeli ile Türkçe Metinlerde Sınıflandırma Yapmak. Medium. <https://medium.com/@ktoprakucar/bert-modeli-ile-t%C3%BCrk%C3%A7e-metinlerde-%C4%B1n%C4%B1fland%C4%B1rma-yapmak-260f15a65611> (Erişim Tarihi: 08 Eylül 2023)
- Uzun E, Buluş, H. N., & Erdoğan, C. (2018). Veritabanı tasarımının yazılım performansına etkisi: Normalizasyona karşı denormalizasyon. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(2), 887-895.

Examining the Proliferative Effect of Ozonated Olive Oil and Ozonated Distilled Water on Healthy Colon Fibroblast Cells and Colon Cancer Cells

Ece AVULOĞLU YILMAZ^{1*}, Şenol TOPRAK², Aybüke Afra BABACAN³

Abstract

Ozone therapy is an alternative form of treatment based on the administration of ozone gas to the body in the treatment of diseases and different medical conditions, and ozone applications are recommended in some studies. In this study, it was aimed to determine the possible anti-cancer activity by enriching extra virgin olive oil and distilled water with ozone gas and determining its cytotoxic effect on colon cancer and normal colon fibroblast cells. The effect of ozone enriched extra virgin olive oil and distilled water on cell viability was determined by MTT assay on DLD1 (colon cancer) and CCD-18Co (healthy colon fibroblast) cell lines. In the DLD-1 cell line, ozonated distilled water and olive oil decreased *in vitro* cell viability at all concentrations and this decrease was most pronounced at higher concentrations (5 and 10 ppm). In the CCD-18Co cell line, ozonized distilled water and ozonized olive oil increased *in vitro* cell viability at all concentrations, but this increase was not significant compared to the control. The results of this study are consistent with the results of other studies in the literature. Therefore, ozone therapy is thought to be promising in cancer treatment.

Keywords: Ozone, MTT assay, Colon cancer, DLD1, CCD-18Co

Ozonlanmış Zeytinyağı ve Ozonlanmış Distile Suyun Sağlıklı Kolon Fibroblast Hücreleri ve Kolon Kanseri Hücreleri Üzerindeki Proliferatif Etkisinin İncelenmesi

Öz

Ozon terapi, hastalıkların ve farklı tıbbi durumların tedavisinde ozon gazının vücuda verilmesine dayanan alternatif bir tedavi şeklidir ve bazı çalışmalarda ozon uygulamaları önerilmektedir. Bu çalışmada, saf zeytinyağı ve distile suyun ozon gazı ile zenginleştirilerek olası anti-kanser aktivitesinin belirlenmesi ve kolon kanseri ve normal kolon fibroblast hücreleri üzerindeki sitotoksik etkisinin saptanması amaçlanmıştır. Ozonla zenginleştirilmiş saf zeytinyağı ve distile suyun hücre canlılığı üzerindeki etkisi DLD1 (kolon kanseri) ve CCD-18Co (sağlıklı kolon fibroblastı) hücre hatları üzerinde MTT testi ile belirlenmiştir. DLD-1 hücre hattında, ozonlanmış distile su ve zeytinyağı tüm konsantrasyonlarda *in vitro* hücre canlılığını azaltmıştır ve bu azalma en yüksek konsantrasyonlarda (5 ve 10 ppm) daha belirgindir. CCD-18Co hücre hattında, ozonlanmış distile su ve ozonlanmış zeytinyağı tüm konsantrasyonlarda *in vitro* hücre canlılığını artırmıştır, ancak bu artış kontrole kıyasla anlamlı değildir. Bu çalışmanın sonuçları literatürdeki diğer çalışmaların sonuçlarıyla uyumludur. Bu nedenle, ozon tedavisinin kanser tedavisinde umut verici olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Ozon, MTT testi, Kolon kanseri, DLD1, CCD-18Co

¹Amasya University, Vocational School of Technical Sciences, Department of Health Information Systems, Amasya, Turkey, ece.yilmaz@amasya.edu.tr

²Amasya University, Vocational School of Technical Sciences, Department of Electronics and Automation, Amasya, Turkey, senol.toprak@amasya.edu.tr

³Amasya University, Sabuncuoğlu Şerefeddin Vocational School of Health Services, Department of Health Care Services, Amasya, Turkey, afra.babacan@amasya.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 08.11.2023

Kabul/Accepted: 25.02.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Introduction

Cancer is one of the leading causes of death in the world and is caused by the uncontrolled proliferation of normal body cells. It can spread to surrounding tissues by clonal spread and throughout the body via blood or lymph. The most common types of fatal cancer are lung, breast and colon cancers (Minna et al., 2002; Özer et al., 2019). With the development of cancer, important changes occur within the cell. In the initial stage, cancer manifests itself with epigenome, chromosome and DNA damage that regulates gene expression. The initial phase is followed by a long process. With inflammation, genomically unstable cells grow. In the progression phase, as the cells proliferate, they further damage their genome. transforms into a malignant tumor. Due to their fast metabolism and impaired cellular signaling mechanism, cancer cells have high ROS production. High levels of ROS are generally harmful to cells and the redox state of cancer cells is different from that of normal cells (Çiftçi, 2017; Chung et al., 2020).

Ozone can directly damage the cell membrane through lipid peroxidation. This reaction leads to the formation of hydroperoxides, aldehydes, alkenes and lipoperoxides, which are partially reduced by antioxidant enzymes present in the inner layer of the cell membrane. Molecules that are not reduced react with cytoplasmic molecules such as NADPH. If there is not enough NADPH, they cause acute oxidative stress and damage to the cell, as can happen in cancer cells. In non-cancer cells, these molecules increase the synthesis of antioxidant molecules. Since cancer cells have an overloaded antioxidant system due to the increased level of ROS, they tend to further increase their antioxidant production. Therefore, non-cancerous cells can tolerate doses of ozone that are toxic to the cancer cell. On the other hand, there is a simultaneous increase in membrane permeability, which causes an apoptosis-inducing reaction in the ion concentration of the cytoplasmic fluid (Reuter et al., 2010; Lunov et al., 2014; Karabulut and Gülay, 2016; Glass et al., 2019; Chung et al., 2020).

Ozone (O₃) is a strong oxidizing agent that has been used for disinfection in water treatment for many years, especially in Europe. When ozone is added to water, it reacts with bacteria, viruses, and other organic and inorganic compounds, effectively destroying them, leaving no harmful by-products behind. This makes it an effective and environmentally friendly alternative to traditional disinfection methods such as chlorine. Ozone also has a number of other commercial applications. For example, it is used to disinfect bottled water and to keep swimming pools clean and free of harmful microorganisms. Ozone is also used in industrial processes to prevent contamination of cooling towers, which can increase efficiency and reduce maintenance costs. Disinfection By-Products (DBPs) are formed when chlorine-containing disinfectants react with organic chemical structures in water. Some DBPs, such as trihalomethanes (THM), have been associated with health-threatening problems such as an increased risk of cancer. Ozone is an alternative disinfectant that does not create

harmful by-products and chemical residues. Ozone oxidizes organic chemical structures in water, breaking them down into simpler, less harmful compounds that are not complex (Rubin, 2001; Rakness, 2011). Ozone can be created by a variety of processes, including natural and man-made sources.

Ozone is a thermodynamically unstable compound and can decompose to form oxygen without an external reaction triggering catalyst. The decomposition of the ozone molecule into the oxygen atom and molecule that forms it depends on factors such as temperature and pressure. At high temperatures and lower pressures, ozone molecules tend to decompose into oxygen molecules (Sonntag and Gunten, 2012). Ozone, also called trioxygen, has the chemical formula O_3 . The structure of ozone is often portrayed as a resonant hybrid of two contributing structures: $O=O-O \leftrightarrow O-O=O$. In this resonance hybrid, the bond order of each oxygen-oxygen bond is 1.5. As a result, ozone gas dissolves in water. The corona discharge process is a method of producing ozone, using an electrical discharge to break down the oxygen molecule (O_2), then bringing the oxygen molecules together under high voltage to form ozone (O_3) (Stübinger et al., 2006; Toprak, 2021).

In recent publications, the preclinical hopeful findings of ozone gas on cancer cells was shown (Baeza-Noci and Pinto-Bonilla, 2021; Li et al., 2021). Therefore, in this study, olive oil and water, taken continuously into the human body, were enriched with different concentrations of ozone. Then, to determine their possible anticancer effect, their cytotoxicity in colon cells was examined by 3-(4,5-dimethylthiazolyl-2)-2,5 diphenyltetrazolium bromide (MTT) assay.

2. Materials and Methods

2.1. Test Compounds

The ozone generator at Amasya University Vocational School of Technical Sciences was used. To calculate 10 mg/m³ ozone, 1% O_3 and parts per million (ppm) values of ozone concentration by weight in the mixture. The formula to find 1% O_3 is $C_{1\%O_3} = O_3 \text{ concentration (mg/m}^3) / (1\% O_3 \text{ concentration (g/m}^3) \times 1000) \times 100$. Other concentrations to work with (1.25; 2.5; 5; 10 ppm) were determined by serial dilutions of the 10 ppm master stock concentration.

2.2. Cell Source

DLD-1 cell (ATCC® CCL221TM) and CCD-18Co cell (ATCC® CRL-1459TM) cell lines from the cell culture collection of Amasya University Central Research Laboratory were used.

2.3. Cell Culture

For the DLD-1 cell line, RPMI-1640 (Lot No RNBK9939 Sigma–Aldrich) medium contained with 10% FBS (Cat No 16000044 Gibco) Sodium pyruvate (1%) (Lot No 2051060 Biological Industries), Penicillin/streptomycin (1%) (Cat No P06-07100 Pan Biotech). EMEM (Cat No L0416 Biowest) medium was used for the CCD-18Co cell line. 250 mL of 1X EMEM medium used in cell culture studies was prepared with and 10% FBS, Penicillin/streptomycin (1%), and sodium pyruvate (1%). Cells were produced for 24 hours at 37 °C and 5% CO₂ and 95% humidity until MTT analysis.

2.4. MTT Assay

When the cells reached a sufficient number, necessary calculations were made for MTT analysis. Cells were added to the 96 plate (5×10^3 cells for each well) and incubated for 24 hours. On the second day, ozonated distilled water and ozonated pure olive oil (10; 5; 2.5; 1.25 ppm) were added to the plate at concentrations calculated as triplicate, and negative control and positive control (Mitomycin-C) concentrations were added to the plate. MTT dye is used to detect cell viability. MTT (20%) dye was prepared and incubated with cells in 96-well plates for 3 hours. Then MTT was removed from the wells and DMSO was added to each well. After approximately 10 minutes, absorbance values were determined spectrophotometrically with a Thermo Multiscan Go at 570 nm wavelength. One-Way ANOVA (Tukey test) was used to determine the change in absorbance values compared to the control. Percent cell viability was evaluated using Microsoft Excel and IC₅₀ value (50% inhibitory concentration) was calculated by logarithmic slope plot.

3. Findings and Discussion

Cell viability was calculated after three different replicates obtained by MTT analysis. Values are expressed by the 50% inhibition concentration value (IC₅₀) measured by the linear range regression method. Distilled water and olive oil with ozone used in this study had antiproliferative effect in DLD-1 cancer cell line and they had no cytotoxic effect in CCD18-Co healthy colon cell line (Table 1 and 2).

Table 1. MTT absorbance measurements in ozonated distilled water and ozonated pure olive oil DLD-1 cell line

DLD-1 Cell line	Ozone with distilled water	Ozone with olive oil
	Mean±SE	Mean±SE
Control	1.04 ± 0.02	1.07 ± 0.08
Mitomycin-C	0.44 ± 0.07	0.61 ± 0.07
1.25 ppm	0.80 ± 0.05*	0.82 ± 0.06
2.5 ppm	0.79 ± 0.03*	0.88 ± 0.05
5 ppm	0.74 ± 0.01*	0.79 ± 0.05*
10 ppm	0.73 ± 0.01*	0.72 ± 0.02*

* Different from control $p < 0.05$ One-way ANOVA (Tukey test) SE: Standard Error

Accordingly in DLD-1 cell line ozonated distilled water was reduced on *in vitro* cell viability at all concentrations. Ozonated olive oil was also decreased cell viability at two highest concentrations (5 and 10 ppm). The percentage viability activities of ozonated distilled water in DLD-1 were 60.9% and 76.5%; percentage vitality activities in ozonated pure olive oil were determined between 66.9% and 81.7% (Figure 1 and 2). Therefore, ozonated distilled water and ozonated pure olive oil are thought to have antiproliferative activity in the DLD-1 cell line. When comparing ozonated distilled water and ozonated pure olive oil, it is seen that they show almost the same effect by looking at the percentage vitality values. Because both reduced the cancer cell population by half compared to the control. The 50% inhibitory concentration (IC_{50}) value was determined as 6.75 ppm in ozonated distilled water and 7.12 ppm in ozonated pure olive oil.

Table 2. MTT absorbance measurements in ozonated distilled water and ozonated pure olive oil CCD18-Co cell line

CCD18-Co Cell line	Ozone with distilled water	Ozone with olive oil
	Mean±SE	Mean±SE
Control	0.93 ± 0.02	1.05 ± 0.001
Mitomycin-C	0.41 ± 0.05	0.49 ± 0.005
1.25 ppm	1.12 ± 0.04	1.17 ± 0.06
2.5 ppm	1.11 ± 0.05	1.19 ± 0.07
5 ppm	1.07 ± 0.03	1.13 ± 0.03
10 ppm	1.06 ± 0.04	1.18 ± 0.03

SE: Standard Error

In CCD-18Co cell line, it was determined that ozonated distilled water and ozonated pure olive oil showed no activity on *in vitro* cell viability at all concentrations (Table 2). Therefore, it was observed that ozonated distilled water and ozonated pure olive oil had no cytotoxic effect in the CCD18-Co cell line (Figure 1 and 2).

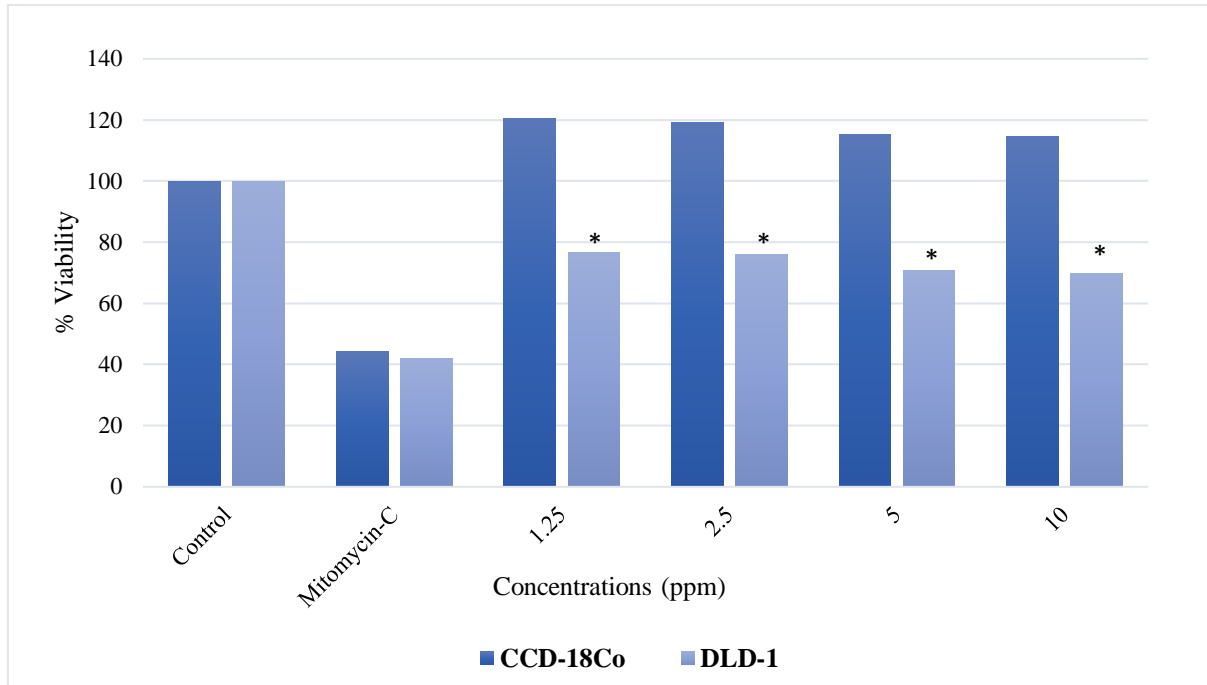


Figure 1. Percentage viability plot of ozonated distilled water on CCD18-Co and DLD-1 cell lines

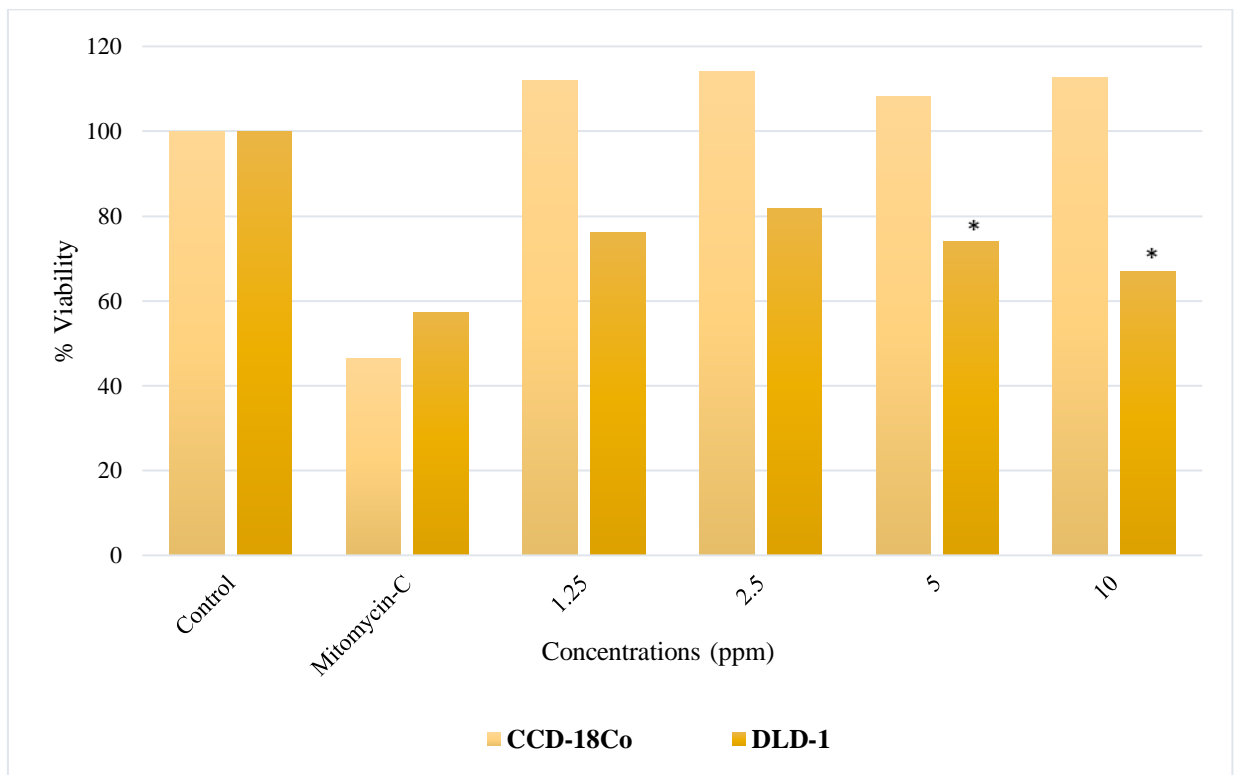


Figure 2. Percentage viability plot of ozonated virgin olive oil on CCD18-Co and DLD-1 cell lines

Cancer develops through the uncontrolled proliferation of normal body cells and causes significant changes within the cell as it develops. Chromosome and/or DNA damage present in early-stage cancer, together with defects in the regulation of gene expression, further damage the genome as cells proliferate. This damage can be caused by free radicals oxygen and nitrogen (Minna et al., 2002). Free radicals are generated by endogenous and exogenous sources. As a result of excessive production of ROS, a condition called "oxidative stress" occurs in cells (Çiftçi, 2017). The need to reduce such exogenous and endogenous increased risk factors in cancer and to investigate new therapies is evident. Through early diagnosis, it can be understood how the best health technology and new treatments can affect cancer. While surgery, radiotherapy, chemotherapy or a combination of both is still the norm for many types of cancer, new complementary and alternative treatments such as immunotherapy are showing promising results (Halliwell, 2006). Ozone therapy can also be classified among these new therapies. According to a study conducted in 2017, HT-29 cell line were incubated with different concentrations of ozone ranging from 10 to 50 µg/ml at alone or in combination with Cisplatin and 5-Fluorouracil. Anti-inflammatory studies have also been performed by incubating HT-29 with or without 20, 30, or 50 µg/ml ozone, with MTT method. Ozone alone appeared to have a time- and concentration-dependent cytotoxicity against HT-29 cell line (IC₅₀: 30 µg/ml). The combination of ozone with cisplatin and 5-fluorouracil increased the cytotoxicity by 15-20%. These results showed that ozone may be beneficial in the treatment of HT-29 colon cancer in with 5-fluorouracil and Cisplatin, with significant inhibition of cytokines. Cytokines have a central role in colon cancer cell survival and chemoresistance (Simonetti et al., 2017). In another study designed to evaluate the therapeutic effects of ozonated olive oil (OzOO) on acute radiation proctitis. The rats were divided into three groups. Control group, radiation irradiation with saline group, and radiation irradiation with OzOO group. The treatment lasted for ten days and at the end of the period, a decrease in significant pathological changes induced by radiation was detected in the animals in the OzOO irradiation group (Gültekin et al., 2013). In different work, the therapeutic effect of radiotherapy and ozone combination, which has the ability to increase the destruction of cancer cells by increasing the oxygen level in the body. It was examined on advanced tongue cancer in rats. A total of 36 female rats were included in this study. At the end of the 20th week, some groups of rats were sacrificed. Others were waited until oral food intake was stopped. The necessary applications were made and the survivals were evaluated. In this study, it has been shown that radiotherapy plus ozone application both provide histopathological improvement and prolong survival in a rat model with advanced tongue cancer (Dogan et al., 2018).

Both the safeness and possible anti-cancer effect of ozonated water were investigated using mice with tumors and normal controls. Ozonated water (20.8, 41.6, 104 and 208 mM) was given

directly to the tumor and was found to inhibit tumor growth by causing necrosis in the tissue. In addition, ozonated water did not affect normal tissue. These results indicate that ozonated water selectively induces necrosis only in tumor cells (Kuroda et al., 2015). Ozone, at the right dosage, appears to maintain normal cellular action without damaging healthy cells because the antioxidant system in these cells can usually overcome this damage, whereas the antioxidant capacity of cancer cells is virtually exhausted. Ozone has been reported to have a radiosensitizing effect when used *in vitro* with some radiotherapy protocols, rendering radioresistant tumor cells radiosensitive. In addition, the biochemical pathways used by ROS to induce cell apoptosis in cancer cells have been described. Accordingly, ozone increases ROS in tumor cells, causing cancer cell damage similar to that produced by cancer drugs (Mokhtari et al., 2019; Li et al., 2021). When chemotherapy drugs and ozone are used together, an enhanced or synergistic effect has been reported, similar to that observed in radiotherapy protocols (Zänker and Kroczeck, 1990). However, in another study, this synergistic effect was investigated again and it was reported that it varied according to the various chemotherapy drugs used and may have different effects on various cancer cell lines (Cannizzaro et al., 2007).

4. Conclusions and Recommendations

In recent years, articles have been published supporting the *in vivo* and *in vitro* role of ozone (O₃), which remains popular in scientific studies, in directly inducing cancer cell damage in a harmless way for non-cancer cells. The *in vivo* and *in vitro* studies have positively affected our work and advanced the ozone view we advocate in cancer treatment. Ozone has a wide variety of medical applications mainly due to its powerful oxidative properties. On the other hand, a few clinical papers were published so it is important to remember that ozonated products should be used under the supervision of a medical or health professional and that there may be potential risks and side effects.

The use of ozone in cancer requires a great deal of *in vivo* and *in vitro* research, including testing of a large number of cancer cell lines with different concentrations of ozone and ozonized products. Ozone application is thought to be promising in the treatment of cancer.

Acknowledgements

Author wishes to thank Dr. Ceren BAŞKAN for her support.

Authors' Contributions

All authors contributed equally to the study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that all the rules required to be followed within the scope of "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" have been complied with in all processes of the article, that The Black Sea Journal of Science and the editorial board have no responsibility for any ethical violations that may be encountered, and that this study has not been evaluated in any academic publication environment other than The Black Sea Journal of Science.

Ethical approval is not required for this research article.

References

- Baeza-Noci, J., and Pinto-Bonilla, R. (2021). Systemic review: ozone: A potential new chemotherapy. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(21), 11796.
- Cannizzaro, A., Falzacappa, C. V., Martinelli, M., Misiti, S., Brunetti, E., and Bucci, B. (2007). O₂/3 exposure inhibits cell progression affecting cyclin B1/cdk1 activity in SK-N-SH while induces apoptosis in SK-N-DZ neuroblastoma cells. *Journal of Cellular Physiology*, 213(1), 115-125.
- Chung, L. Y., Tang, S. J., Wu, Y. C., Yang, K. C., Huang, H. J., Sun, G. H., and Sun, K. H. (2020). Platinum-based combination chemotherapy triggers cancer cell death through induction of BNIP3 and ROS, but not autophagy. *Journal of Cellular and Molecular Medicine*, 24(2), 1993-2003.
- Çiftçi, N. (2017). Oksidatif stresin kanserdeki rolü: Antioksidanlar kanser progresyonunun yakıtı olabilir mi. *Ahi Evran Tıp Dergisi*, 1, 8-13.
- Dogan, R., Hafız, A. M., Kiziltan, H. S., Yenigun, A., Buyukpinarbaslilili, N., Eris, A. H., and Ozturan, O. (2018). Effectiveness of radiotherapy+ ozone on tumoral tissue and survival in tongue cancer rat model. *Auris Nasus Larynx*, 45(1), 128-134.
- Glass, S. B., Gonzalez-Fajardo, L., Beringhs, A. O. R., and Lu, X. (2019). Redox potential and ROS-mediated nanomedicines for improving cancer therapy. *Antioxidants & Redox Signaling*, 30(5), 747-761.
- Gültekin, F. A., Bakkal, B. H., Sümer, D., Köktürk, F., & Bektaş, S. (2013). Effects of ozonated olive oil on acute radiation proctitis in rats. *Balkan Medical Journal*, 2013(4), 369-374.
- Halliwell, B. (2006). Oxidative stress and neurodegeneration: where are we now?. *Journal of Neurochemistry*, 97(6), 1634-1658.
- Karabulut, H., and Gülay, M. Ş. (2016). Serbest radikaller. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 4(1), 50-59.
- Kuroda, K., Azuma, K., Mori, T., Kawamoto, K., Murahata, Y., Tsuka, T., Osaki, T., Ito, N., Imagawa, T., Itoh, F., and Okamoto, Y. (2015). The safety and anti-tumor effects of ozonated water in vivo. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(10), 25108-25120.
- Li, J., Zeng, T., Tang, S., Zhong, M., Huang, Q., Li, X., and He, X. (2021). Medical ozone induces proliferation and migration inhibition through ROS accumulation and PI3K/AKT/NF-κB suppression in human liver cancer cells in vitro. *Clinical and Translational Oncology*, 23, 1847-1856.
- Lunov, O., Zablotskii, V., Churpita, O., Chánová, E., Syková, E., Dejneka, A., and Kubinová, Š. (2014). Cell death induced by ozone and various non-thermal plasmas: therapeutic perspectives and limitations. *Scientific Reports*, 4(1), 7129.
- Minna, J. D., Roth, J. A., and Gazdar, A. F. (2002). Focus on lung cancer. *Cancer Cell*, 1(1), 49-52.
- Mokhtari, H., Farahmand, L., Yaserian, K., Jalili, N., and Majidzadeh-A, K. (2019). The antiproliferative effects of cold atmospheric plasma-activated media on different cancer cell lines, the implication of ozone as a possible underlying mechanism. *Journal of Cellular Physiology*, 234(5), 6778-6782.

- Özer, Ö. F., Güler, E. M., Selek, Ş., Çoban, G., Türk, H. M., and Koçyiğit, A. (2019). Akciğer, meme ve kolon kanserli hastalarda oksidatif stres parametrelerinin değişimi. *Harran Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*, 16(2), 235-240.
- Rakness, K. L. (2011). *Ozone in drinking water treatment: process design, operation, and optimization*. Denver, USA: American Water Works Association.
- Reuter, S., Gupta, S. C., Chaturvedi, M. M., and Aggarwal, B. B. (2010). Oxidative stress, inflammation, and cancer: how are they linked?. *Free Radical Biology and Medicine*, 49(11), 1603-1616.
- Rubin, M. B. (2001). The history of ozone. The Schönbein period, 1839–1868. *Bulletin for the History of Chemistry*, 26(1), 40-56.
- Simonetti, V., Quagliariello, V., Giustetto, P., Franzini, M., and Iaffaioli, R. V. (2017). Association of ozone with 5-fluorouracil and cisplatin in regulation of human colon cancer cell viability: in vitro anti-inflammatory properties of ozone in colon cancer cells exposed to lipopolysaccharides. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 7414083.
- Sonntag, C., and Gunten, U. (2012). *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment*. London, UK: IWA Publishing.
- Stübinger, S., Sader, R., and Filippi, A. (2006). The use of ozone in dentistry and maxillofacial surgery: a review. *Quintessence International*, 37(5), 353-359.
- Toprak, Ş. (2021). Ozone generator and ozone generation. *Journal of Amasya University the Institute of Sciences and Technology*, 2(2), 16-25.
- Zänker, K. S., and Kroczek, R. (1990). In vitro synergistic activity of 5-fluorouracil with low-dose ozone against a chemoresistant tumor cell line and fresh human tumor cells. *Chemotherapy*, 36(2), 147-154.

Tavuk Tüyü ve Zeolitin Atıksu ile Muamelesi Sonucu Ağır Metal Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Onur TEKOĞLU^{1*}, Aysun TÜRKMEN², Çiğdem DİZDAR³

Öz

Toksik etkileri nedeniyle ağır metallerin atık sulardan giderimi hem çevre hem de canlı sağlığı açısından oldukça önemlidir. Her yeni gün daha fazla kirliliğin meydana geldiği dünyamızda bu kirlilikleri önleyecek malzemelere her zamankinden daha çok ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada doğal ve ucuz malzemeler olan tavuk tüyü ve zeolit, kendilerine has yapı ve özellikleriyle atık sulardan metal gideriminde önemli avantajlar sergilemektedirler. Bu çalışmayla da atık sulardaki ağır metal kirliliği üzerine tavuk tüyünün ve zeolitin tek başına ve birlikte ne kadar etki edebileceği araştırılmıştır. Giresun'daki Boğacık Deresinden alınan su numuneleri tavuk tüyü ve zeolit ile muamele edilmiştir. Tavuk tüyü ile zeolit malzemesi farklı gramajlarda tek tek ve karışım halinde kolonlara yerleştirilmiştir. Kolondan alınan su numuneleri ICP-MS cihazı ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak, zeolit ve tavuk tüyü için değerlendirme yapıldığında; zeolitin, elementleri bünyesinde tutmasında daha etkili olduğu ve adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüş olup Al, Zn, Fe gibi elementlerin hem tavuk tüyünde hem de zeolitte uzun süre suda bekletilmesi ile adsorplamayı daha iyi yaptığı düşüncesine varılmıştır. Gramaj farklılığının tek başına muamelede tavuk tüyü ve zeolit için etkili olmadığı fakat birlikte kullanımında zeolitin gramajının fazla olması daha iyi adsorplama yaptığı düşüncesini ortaya çıkarmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, Tavuk tüyü, Zeolit, ICP-MS, Atık su.

Determination of Heavy Metal Concentrations as a Result of Treatment of Chicken Feather and Zeolite with Wastewater

Abstract

Due to their toxic effects, the removal of heavy metals from wastewater is very important for both the environment and living health. In our world where more pollution occurs every day, materials that will prevent this pollution are needed more than ever. At this point, chicken feather and zeolite, which are natural and cheap materials, exhibit significant advantages in metal removal from wastewater with their unique structure and properties. In this study, it was investigated how much effect chicken feather and zeolite could have on heavy metal pollution in wastewater, individually and together. Water samples taken from Boğacık Stream in Giresun were treated with chicken feathers and zeolite. Chicken feather and zeolite material were placed in columns in different weights, individually and as a mixture. Water samples taken from the column were analyzed with the ICP-MS device. As a result, when evaluation is made for zeolite and chicken feather; It has been observed that zeolite is more effective in retaining the elements and has a higher adsorption capacity, and it has been concluded that elements such as Al, Zn, Fe are better adsorbed by keeping both chicken feathers and zeolite in water for a long time. It is thought that the difference in grammage is not effective for chicken feather and zeolite when used alone, but when used together, the higher the grammage of the zeolite, the better the adsorption.

Keywords: Heavy metal, Chicken feather, Zeolite, , ICP-MS, Wastewater.

¹Giresun Üniversitesi, Tasarım Bölümü, Giresun, Türkiye, onur.tekoglu@giresun.edu.tr

^{2,3}Giresun Üniversitesi, Kimya Bölümü, Giresun, Türkiye, aysun.turkmen@giresun.edu.tr, cigdemdizdar_28@hotmail.com

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 14.11.2023

Kabul/Accepted: 12.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Günümüzde insan sağlığına tesir eden sorunların başında çevre kirliliği gelmektedir. Endüstriyel prosesler sonucu meydana gelen kirleticiler canlı yaşamına ve doğaya karşı tehlike oluşturmaktadır. İnsanların ve gelecek kuşakların kuşkusuz en zaruri gereksinimi ve hayat kaynağı sudur. Fakat ilerleyen teknoloji ile beraber üretim proseslerinde meydana gelen ve doğaya bırakılan atık suların miktarı sürekli artmaktadır (Seyitoğlu, 2011). Su kirliliği, su kaynaklarının kullanımını bozacak ve zarar verecek seviyede suyun içinde organik, inorganik, radyoaktif ve biyolojik herhangi bir maddenin var olması şeklinde açıklanabilir (Aymaz, 2009). Hayatımızda çok mühim bir konumda olan ve dünyanın büyük bir kısmını meydana getiren suyun farklı sebeplerle kirlendiği bilinmektedir. Dünyadaki su kaynaklarının giderek azalması, dünya nüfusunun zamanla artmasıyla ilgili olarak su tüketiminin yükselmesi ve daha da mühimi suların ve su kaynaklarının farklı sebeplerle kirlenmesi hayatımızı gittikçe güçleştirmektedir (Ali ve ark., 2016). Kirletici maddelerin son noktada bilhassa sucul ortamlara bırakılması ve bu ortamlarda insanların hayatına negatif yönde tesir eden fizikokimyasal ve biyolojik değişikliklere sebep olması, yeryüzünde bu hususa karşı ilgi ve endişenin sürekli olarak hızla yükselmesine sebep olmuştur. İnsanların birtakım kimyasal maddelere ve bilhassa ağır metallere maruz kalmaları sonucu meydana gelen insan sağlığı sorunları sürekli olarak daha da çoğalmaktadır (Türkmen ve Aras, 2011).

Su kirliliğinin en önemli kaynaklarından birisi endüstriyel atık sulardır. Atık su, ev, sanayi, zirai ve diğer kaynaklı kullanımlar neticesinde kirlenmiş veya özellikleri kısmen veya bütünüyle değişmiş sular ile maden ocakları ve cevher hazırlama kuruluşlarından kaynaklanan sular ve yapılaşmış kaplamalı ve kaplamasız şehir bölgelerinden cadde, otopark ve benzeri sahalardan yağışların yüzey veya yüzey altı akışa dönüşmesi neticesinde gelen suları belirtmektedir (Çevre ve iklimlendirme bakanlığı, 2008 RG-13/2/2008-26786). Sanayi kaynaklı atık sulardaki en önemli kirleticiler ağır metallerdir. Ağır metaller, kimyasal özellikleri, yoğunluk, atomik ağırlık ya da toksisite açısından birçok tanımlama mevcut olup gerçekte ağır metal tanımı yoğunluğu 5g/cm^3 'den daha büyük olan metaller şeklinde belirtilmektedir (Özbolat ve Tuli, 2016). Ağır metaller, yeraltı ve yerüstü sularına karışıp canlılar üstünde önemli rahatsızlıklara neden olmaktadır. Sulardaki ağır metaller besin zinciri aracılığıyla bitki ve hayvanlardan insanlara kadar erişebilmektedir. Sanayi etkinlikleri neticesinde açığa çıkan ve ağır metal ihtiva eden atık suların; biyolojik arıtmaya karşı dayanıklı olmaları, yüksek toksisite ihtiva etmeleri ve kanserojen olmaları sebebiyle alıcı çevreye bırakılmadan evvel deşarj standartlarını karşılayacak şekilde arıtılması gerekmektedir (Yıldız, 2019). Neredeyse tüm metaller; su içerisinde yaşayan organizmaların yanında, maruz kalma düzeyi yeterli derecede fazlaysa insanlar için de toksik etki gösterirler. Bundan dolayı insan sağlığı ve su ekosistemleri üstündeki negatif etkileri nedeniyle metal iyonları farklı metotlarla su ve atık sulardan

uzaklaştırılmalıdır (İlhan ve ark., 2004). Ağır metal kirliliği ihtiva eden atık sular, genel olarak BOI değeri düşük olup asidik sulardır (Türkman ve ark., 2001).

Atık sular içerisindeki ağır metallerden krom, kurşun, kadmiyum ve civa besin zincirleriyle canlı bünyesine alındığında uzaklaştırılmadıklarından dolayı canlılarda sınır derişimlerinin aşılması halinde sözü edilen canlıda toksik etkiler meydana gelmektedir (Türkmen ve ark., 2009). Bu nedenle, metalle kirlenmiş sanayi kaynaklı atık suların alıcı ortamlara boşaltılmadan önce arıtılması lazımdır (Rona, 2019).

Adsorpsiyon son zamanlarda en fazla tercih edilen ayırma metotlarından biri olmuştur. Adsorpsiyon metodu başka metotlara nazaran ucuz, verimi fazla ve rahat işletilebilir olması sebebiyle cazip duruma gelmiştir (Chatterjee ve ark., 2010). Proseslerde yararlanılan adsorbanların seçimi çok önemlidir. Sentetik ve doğal halde bulunabilen adsorbanlar için en kıymetli nitelikler maliyetin az olması, geri kazanım, verimin çokluğu ve fazla miktarda temin edilebilmeleridir. Sentetik adsorbanların maliyetlerinin fazlalığı sebebiyle çoğunlukla adsorpsiyon işlemlerinde doğal halde elde edilebilen adsorbanlar seçilmektedir (Can, 2018). Adsorbentlerin; zehirsiz olma, çevre için zararı dokunmama, düşük fiyatlı ve kolayca temin edilebilir olma, adsorbanlarla etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar bulundurma, suda çözünmeme, kolaylıkla geri kazanılabilme ve bilimsel olarak kullanılması kabul edilmiş olma gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir (Bilgin, 2009). Atıksu arıtımında kullanılacak malzeme seçimi için ucuz ve doğal olan tavuk tüyleri ile zeolitlerin bu konuda pek çok uygun özelliğinin bulunması onları potansiyel bir değere dönüştürmektedir.

Zeolitler genel manada içinde alkali ve toprak alkali elementler mevcut olan kristal yapıda sulu alüminyum silikatlardır. Yapılarında SiO_4 ve AlO_4 tetrahedral katmanlarının meydana getirdikleri zincirlerden barındırırlar. Bu zincirler birbirlerine sodyum, potasyum, kalsiyum ve baryum iyonlarıyla bağlanarak ortası kanal benzeri açılmış bir yapı meydana getirmektedirler (Karakaya Çelik ve Karakaya, 1998; Ersoy, 2000). Doğada bolca bulunabilen, maliyetleri az ve yüksek verimli zeolitler son yıllarda ayırma ve saflaştırma proseslerinde fazlaca tercih edilen adsorbanlardan biri haline gelmiştir. Zeolitleri maliyetlerinin azlığı haricinde başka adsorbanlardan farklı kılan baş özellik kanallı, boşluklu ve gözenekli yapılarıdır (Çufadar, 2020). Zeolitler, kolayca suyu adsorbe edebilmektedirler. Bundan başka olarak kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan adsorpladıkları suyu tekrar geri verebilmektedirler (desorpsiyon). Bu nitelikleri nedeniyle aktive edilmiş doğal zeolitlerden, desikant (nem çekici) şeklinde yaygın biçimde yararlanılmaktadır. Zeolitlerin düşük bağıl nemlerde dahi nem çekme niteliklerini kaybetmemeleri, zeolitlerin dikkate değer özelliğidir (Bilgin, 2009). Ayrıca yüksek sıcaklık, zeolitlerin koordinasyon alanlarında, metal iyonlarının daha verimli tutulmasını sağlamakta ve sanayiinin ağır metallerle kirlenmiş atık sularını maliyeti az zeolit ile giderebilme imkanları bulunmaktadır (Grant ve ark., 1987).

Tavuk tüyü ise, tavukçuluk üretiminde arzu edilmeyen bir ürün şeklinde görülmekte ve atık bir malzeme olarak kabul edilmektedir. İşletmelerde üretim sonrası meydana gelen atık tüyler çevre açısından katı atık problemini de oluşturmaktadır (Bartels, 2003). Tüyler % 90 civarında proteinden oluşmakta olup ana bileşenini lifli bir yapı ve disülfid bağları vasıtasıyla yaygın olarak çapraz bağlanan çözünmez yapı proteini, beta-keratin oluşturmaktadır (Saravanan, 2012). Tüyler % 91 keratin, % 1,3 yağ ve % 7,9 su içermektedir (Schmidt ve Line, 1996). Keratin, sertlik ve kimyasal direnç sağlayan hidrofobik yan zincirler ve sistin bağları zengin bir proteindir (Schmidt ve Jayasundera, 2004). Tavuk tüylerinden elde edilen keratin lifleri aşınmaz, ekolojik olarak dost, biyolojik olarak parçalanabilir, organik çözücülerde çözünebilir ve iyi mekanik özelliklere, düşük yoğunluğa, hidrofobik davranışa ve sonuç olarak düşük maliyete sahiptir (Martinez-Hernandez ve Velasco-Santos, 2012). Tüy lifi higroskopiktir. Tavuk tüyü lifleri ve tüyü % 7 civarında benzer bir nem oranına sahiptir (Fan, 2008). Tavuk tüylerinin içinde bulunan hidrofob nitelikli amino asitlerle hidrofil nitelikli amino asitlerin oranı 60:40 şeklindedir. Bu durum tavuk tüylerinin hidrofob olmasının yanında hidrofil niteliklerinin de olduğunu ifade etmektedir (Saravanan, 2012). Tavuk tüylerinden alınan liflerin içi gözenekli yapıda olup, bu durum liflere yüksek yalıtım özellikleri kazandırmaktadır (Reddy ve Yang, 2007). Tavuk tüyü lifleri içi boş yapısından ötürü hafif ve yumuşaktır. Tavuk tüyü liflerinin özgül ağırlığı aşağı yukarı $0,8\text{g/cm}^3$ olup, bu değer selüloz ($1,5\text{g/cm}^3$) ve yün ($1,3\text{g/cm}^3$) liflerine göre tavuk tüyü liflerinin çok daha hafif olduğunu göstermektedir (Fernbank Science Center, 2011). Günümüzde bilinen hiçbir doğal veya yapay lif hafiflik özelliği bakımından tavuk tüyü ile karşılaştırılmaz (Jones ve ark., 1998). Tek bir keratin lif en fazla $50\text{ }\mu\text{m}$ 'lik çapa sahiptir (Misra ve ark., 2001). Tavuk tüylerinin lif çaplarının çok küçük olması sebebiyle yüzey alanları çok geniştir, bu nedenle lifler yün veya selüloz liflerine göre daha çok su absorblayabilmektedir (Chinta ve ark., 2013). Sanayi kaynaklı atık sularda sık biçimde görülen fenolü emmesiyle bu suların temizlenmesinde de tavuk tüyü liflerinden faydalanılmaktadır. Nemli ortamda bozulmaya karşı direnci yüksek olup suya doymuş halde dahi hacmini muhafaza etme eğilimindedir (Uzun, 2010). Tüyler, nano gözenekli yapısı, çokça fonksiyonel grup barındırması ve metal alımı artışında önemli olan tüylere düzenli kimyasal işlem uygulanması nedeniyle metal arıtımında avantajlıdır (Zhang, 2014). Deneysel neticeler, bilhassa ağır metal iyonunun düşük konsantrasyonda bulunduğu atık sular veya kullanım suları için, tavuk tüylerinin az maliyetli ve gelecek için umut veren biyolojik bir malzeme olduğunu ortaya çıkarmaktadır (Özdemir ve Kocatürk, 2010).

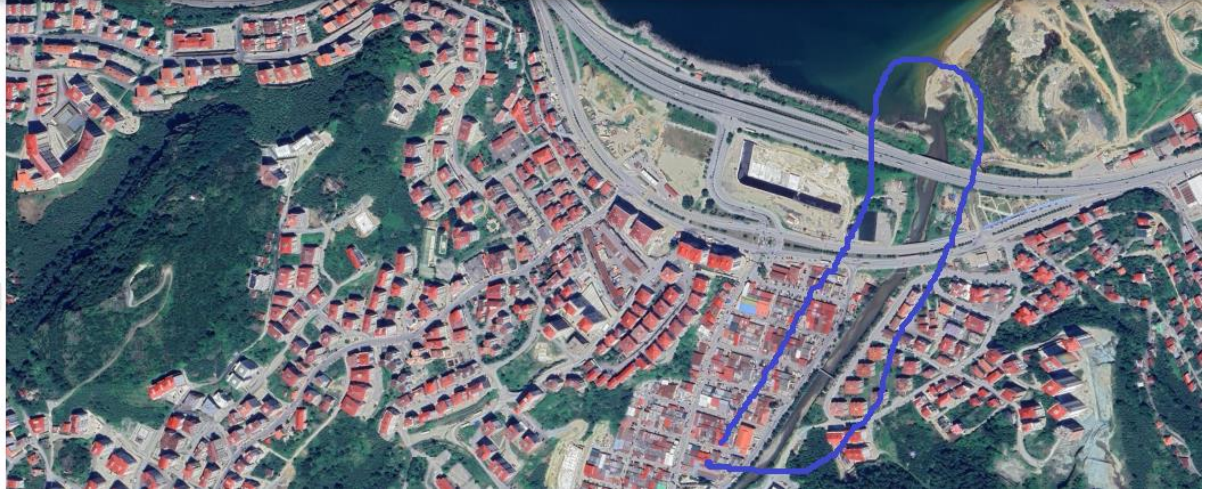
Yapılan bu çalışmanın amacı, endüstride yeterince değerlendirilme şansı bulamayan ve beyaz et üretim sektörünün atığı durumunda bulunan tavuk tüyleri ve doğal kaynak olarak elde edilen zeolit malzemesiyle Giresun ilinde Kasım 2021 tarihinde başta sanayi ve evsel atıklardan kaynaklı kirlenen Boğacık deresi suyunun denize deşarj olan noktasından alınan atık suların ağır metal giderimi

incelemek ve bu ucuz, doğal malzemelerin çevre kirliliğini önleme konusunda ekonomiye kazandırılma potansiyellerini araştırmaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Araştırma Bölgesi

Bu çalışmada endüstri atıklarının yoğun olduğu Giresun ili Boğacık deresinin denize deşarj olan noktasından atık su numuneleri toplanmıştır (Şekil 1). Daha sonra numuneler laboratuvara getirilerek buzdolabında 4°C’de beklemeye alınmış ve kolonların üzerinden boşaltılmaya hazır hale getirilmiştir.



Şekil 1. Boğacık deresi

2.2. Araştırmada Kullanılan Malzemelere Yapılan İşlemler

Zeolit oda sıcaklığında deiyonize su ile yıkanmıştır. 105°C etüvde kurutulmuştur. Havanda ezilerek, 20 ve 50 mesh el ekten geçirilip, 90°C kül fırınında kurutulmuştur. Aktifleştirilmiş zeolit 90 dakika süresince 50°C’de % 0,25’lik KOH ve % 0,25’lik NaOH ile işlem görerek aktifleştirilmiştir. Çözeltiler süzülüp ve pH 7’ye gelene kadar saf su ile yıkanmıştır. Kuruduktan sonra kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. Zeolit malzemesinin görüntüsü Şekil 2’de, zeolit malzemesinin özellikleri Tablo 1’de gösterilmektedir.



Şekil 2. Zeolit malzemesi

Tablo 1. Zeolit malzemesinin özellikleri

Çap	5-10 mm
Safılık	En az % 90 safılık
Cins	Klinoptilolit, (Ca,K ₂ ,Na ₂ ,Mg) 4Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ .24H ₂ O, filtre özelliği
Sertlik	3,5-4,0 mohs
Akışkanlaşma sıcaklığı	1506 °C
Renk	Fildişi rengi

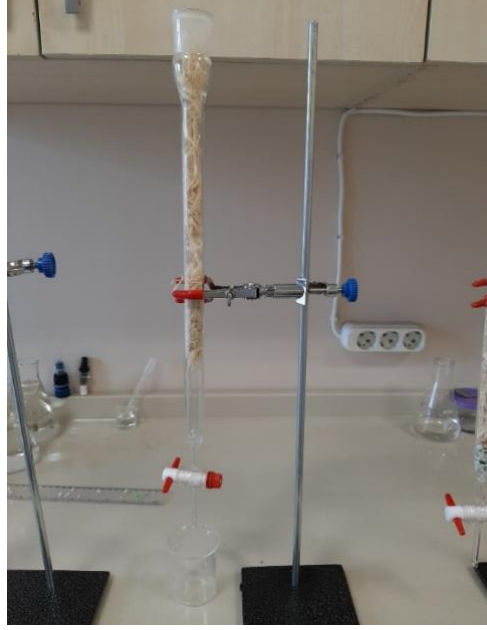
Tavuk tüyleri beyaz et üretim sektörüne ait bir işletmeden temin edilmiştir. Tavuk çiftliklerinden elde edilecek tavuk tüylerinin yıkanması 40°C yıkama sıcaklığında %10 noniyonik deterjanla pH 5-7'de 60 dk. süresince yapılarak ardından 60 dk. temiz su ile durulanmıştır. Durulamadan sonra 40° C'de fırında kurutma yapılmıştır. Yıkanmış tüyler %95'lik etanol çözeltisi ile dezenfekte edilip ardından 72 saat çeker ocakta kurutulmuştur. İşlem gören tavuk tüyleri deney öncesi defalarca deiyonize su ile yıkama yapılmıştır. Tavuk tüylerinin görüntüsü Şekil 3'de gösterilmektedir.



Şekil 3. Tavuk tüyleri

2.3. Araştırma Yöntemi

Tavuk tüyleri ile zeolitin atıksulardaki ağır metal giderimi üzerine etkilerini tespit etmek amacıyla kolon yöntemi kullanılmış olup yapılan çalışmada iç çapı 20mm, yüksekliği 400mm boyutlarında dikey kolon kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan dikey kolon NS 29/32 ölçülerinde, Boroksilikat 3.3 cam malzemededen imal edilmiş olup çalışmalar Giresun Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarında yapılmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. Kromatografi kolonu

2.4. Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan ICP-MS cihazının özellikleri Tablo 2-3'de, cihazın görüntüsü Şekil 5'de gösterilmektedir.

Tablo 2-3. ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) cihaz özellikleri

Cihazın Amacı	Katı ve sıvı numunelerde elementlerin hassas ve doğru biçimde ppb (mikrogram/kilogram) ve ppt (nanogram/kilogram) mertebesinde nitel ve nicel olarak ölçümü	
Çalışma Prensibi	Elektromanyetik indüksiyonla 10000 °K sıcaklığa ulaştırılan örneğin argon plazması tarafından iyonize edilmesi, iyonize elementlerin kütle spektrometresi tarafından kütle/yük oranına göre ayrıştırılması ve element derişimlerinin elektron çoklayıcı sonrasında bir dedektör tarafından ölçülmesi aşamalarını içerir.	
Uygulama Alanları	Çevre (içme suyu, deniz suyu, atık su, katı atıklar, toprak, çamur), Gıda, Klinik (doku, kan, saç, idrar), Jeoloji (toprak, kayaç), Sanayi (madde karakterizasyonu)	
	Teknik Özellikler	
Marka/ Model	Agilent Technologies / 7700X	ICP-MS Systems
Birincil ve İkincil gazlar	Argon (%99.999 saflık)	
İnterferans Giderici		
Çarpıştırma Hücresi ve Gazı	OSR ³ , Helyum (%99.999 saflık)	
Kütle Filtresi ve Dedektörü	Quadrupol, Dual mode (9 order	dynamic)
Oto Örnekleyici	ASX-520 Autosampler	
Yardımcı Ünite	Mikrodalga Çözündürme Ünitesi,	Milestone Start D 260

Cihaz	Agilent 7700X ICP-MS
RF gücü	1550 W
RF denklığı	2.1 V
Numune derinliği	8 mm
Numune alım oranı	0.1 mL min ⁻¹
Plazma gazı akış hızı	15 L min ⁻¹
Yardımcı gaz akış hızı	1.0 L min ⁻¹
Taşıyıcı gaz akış hızı	0.95 L min ⁻¹
He gaz akış hızı	4.3 mL min ⁻¹
Püskürtme odası sıcaklığı	2 C
Püskürtme odası tipi	Yumuşak çift geçişli tip
Meşale	Kuvars cam meşale

**Şekil 5.** ICP-MS cihazı

2.5. Standartların Hazırlanması

Ca, Mg, alkali metallerinin ölçümünün sağlıklı olabilmesi için standartların ppm(mg/L) mertebesinde, diğerlerinin Cd, Pb, Hg, As, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Ag, Se, V, Be, Ba, Tl, U, Ga, Li, Rb, Cs, Sr, Mo, Gd, P, Ti, B, Sb nin ppb ($\mu\text{g/L}$) mertebesinde hazırlanmıştır.

Mevcut standartlarımız: {1000ppm(mg/L= $\mu\text{g/ml}$) Mo, Ti, P, B, Sb, Si, Gd, Ca, Mg, Hg, Th, {10ppm Mix Cd, Pb, As, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Ag, Se, V, Be, Ba, Tl, U, Ga, Li, Na, Ca, Mg, K, Rb, Cs, Sr}

Stok Çözelti: %5 HNO₃ %1 HCL: Ara stok suyu. 250 ml'lik kaba yaklaşık yarım oluncaya kadar ultra saf su konur 13 ml suprapur HNO₃ (65%), 6ml HCl (%30) konulup ardından 220 ml çizgisine kadar saf suyla tamamlanmıştır.

Standart Çözelti: %1 HNO₃ %0.15 HCl: Standart suyu. 250 ml'lik kaba yaklaşık yarım oluncaya kadar ultra saf su konur 2.5 ml suprapur HNO₃(65%), 1 mL HCl (%30) konur. Ardından 220 ml çizgisine kadar saf suyla tamamlanmıştır.

Hg-Ara1:100 ppm: Test tübe 1ml 1000 ppm ($\mu\text{g/ml}$, mg/l) (sigma28941) Hg ve 9 mL WS konur
Hg-Ara2: 10ppm: Test tübe 1ml 100ppm (Hg-Ara1) ve 9ml WS konur. 1000 ppm liklerin hepsi Hg1, Hg2 gibi hazırlanır.

A1: 1ppm 27 elementli mix, Mo, Ti, P, B, Sb, Si, Gd, Th 200ppb Hg hazırlanması: Test tübe 1ml 10ppm mix (Agilent 8500-6940 2A) ve 1ml 10ppm, Mo, Ti, P, B, Sb, Si, Gd, Th ve 0.2ml 10ppm Hg den konur üzerine 1.8 ml. Standart çözelti konur.

A2:0.1ppm 27 elementli mix, Mo, Ti, P, B, Sb, Si, Gd, Th 20 ppb Hg hazırlanması: Test tübe 1ml A1 üzerine de 9 ml standart çözelti konur.

Çalışmamızda su örnekleri EPA 200.8 yöntemi ile 'Düşük matrisli (TDS < % 0.1) sulara ve sulu numunelerde eser elementlerin tayini' ölçümler sırasında dikkate alınmıştır. 10 ml su numuneleri 0.1 ml konsantre HNO₃ (suprapur %65) eklenerek asitlendirilmiştir. Kalibrasyon eğrileri için Agilent tarafından sağlanan çok elementli standart solüsyonlar (27 element karışımı: 8500-6940 2A ve 8500-6940 Hg) kullanılmıştır. Kalite güvencesi ve kontrolü, üçlü ölçüm ve sertifikalı referans malzemeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir: UME CRM 1201 kaynak suyu. Analitik kesinlik \pm %5 hata içinde. Bu çalışmada ayrıca 1ppm dahili standart (Agilent 5188-6525) numunelerle sürekli olarak analiz edilmiştir. CRM'deki öğelerin doğruluğu %95 ile %100 arasında değişmiştir. Her element için tespit limiti (LOD) ve miktar limiti (LOQ) tespit edilmiştir. Analizler üç tekerrürlü olarak yapılmış olup veri analizi için ortalama değerler kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Farklı gramajlarda kolona yerleştirilen zeolit ve tavuk tüyü atık suyla yıkandıktan sonra alttan alınan su numuneleri analiz edilmiştir. Bulunan konsantrasyonlar ppb olarak Tablo 4-5’de gösterilmektedir.

Tablo 4-5. Numune analiz sonucu atıksularda bulunan metal konsantrasyonları

Kodlar	Metaller									
	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb
2.5T1	2.69	1.93	228	106	1.67	6.54	21.19	411	2.14	7.43
2.5T2	0.95	5.96	303	33.76	3.33	10.02	14.01	1946	2.18	6.32
5T1	2.49	3.38	235	79.69	1.53	10.62	21.52	596	1.92	5.83
5T2	1.09	8.65	465	22.17	4.25	18.77	27.60	2951	1.96	5.73
2.5Z1	3.01	1.27	304	107	0.91	2.71	14.32	96.55	5.73	29.95
2.5Z2	3.03	1.91	173	103	0.81	2.63	9.96	73.14	5.67	16.32
5Z1	3.03	1.25	158	136	0.96	2.89	13.63	124	10.65	85.82
5Z2	2.88	1.01	153	97.82	0.77	2.52	10.20	88.13	16.82	18.71
2.5TZ1	2.63	1.97	214	101	1.46	4.39	19.17	441	6.91	25.08
2.5TZ2	1.12	1.89	259	18.33	2.09	7.85	17.82	1738	14.61	10.93
5TZ1	2.38	1.58	232	76.50	1.81	8.15	20.87	586	6.04	27.63
5TZ2	1.69	1.96	209	44.75	19.94	7.08	55.46	1338	15.05	45.71
10T5Z1	2.52	3.48	287	63.80	2.26	31.45	28.41	898	9.14	58.09
10T5Z2	0.93	18.87	616	18.83	6.32	33.77	29.64	3386	13.55	12.93
5T10Z1	2.41	1.94	239	64.11	1.69	14.56	19.70	673	8.98	58.38
5T10Z2	1.10	7.25	372	15.81	3.98	21.50	22.05	2610	21.70	16.67
BDS	2.52	0.16	156	309	0.00	1.32	12.68	101	0.26	3.60

Kodlar	Metaller										
	Sr	Mo	Cd	Sb	Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	U	Al
2.5T1	293	0.85	0.63	1.17	0.97	58.65	0.05	0.43	3.89	0.62	166
2.5T2	286	0.85	0.91	1.15	0.75	66.30	0.06	0.42	2.24	0.54	122
5T1	267	0.69	0.65	1.18	0.51	56.84	0.05	0.40	3.21	0.56	111
5T2	320	0.46	0.99	1.11	0.48	68.15	0.07	0.40	5.37	0.53	66.16
2.5Z1	422	0.82	0.62	1.25	4.07	42.31	0.06	0.49	27.07	0.81	239
2.5Z2	451	0.54	0.56	1.35	2.07	47.62	0.05	0.44	2.68	0.71	132
5Z1	576	1.69	0.82	1.54	12.01	44.55	0.16	0.69	4.10	0.81	160
5Z2	558	1.79	0.54	1.76	2.40	42.30	0.08	0.44	2.68	0.71	111
2.5TZ1	406	1.34	0.68	1.37	3.80	47.86	0.05	0.48	3.29	0.65	167
2.5TZ2	379	1.55	0.79	1.60	1.45	55.45	0.06	0.41	2.83	0.58	78.54
5TZ1	449	1.11	0.72	1.37	4.82	53.82	0.08	0.54	13.71	0.64	126
5TZ2	837	1.89	1.00	1.77	7.53	28.77	0.09	0.57	4.45	0.61	59.71
10T5Z1	648	1.47	1.24	2.26	11.09	56.05	0.17	0.94	4.07	1.07	113
10T5Z2	561	0.61	0.89	1.38	1.79	62.30	0.10	0.43	2.05	0.54	67.76
5T10Z1	620	2.35	0.78	1.52	9.17	52.73	0.17	0.59	2.42	0.60	119
5T10Z2	670	2.36	1.13	2.30	2.28	54.92	0.25	0.44	2.28	0.62	72.43
BDS	146	0.00	0.00	0.56	0.00	41.03	10.51	0.00	4.26	0.06	211

Çalışmada kullanılan numune kodlarından 2.5T1, ilk süzmeden alınan 2,5 gr. tavuk tüyünü; 2.5T2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 2,5 gr. tavuk tüyünü; 5T1, ilk süzmeden alınan 5 gr. tavuk tüyünü; 5T2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 5 gr. tavuk tüyünü; 2.5Z1, ilk süzmeden alınan 2,5 gr. zeoliti; 2.5Z2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 2,5 gr. zeoliti; 5Z1, ilk süzmeden alınan 5 gr. zeoliti; 5Z2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 5 gr. zeoliti; 2.5TZ1, ilk süzmeden alınan 2,5 gr. tavuk tüyü + zeoliti; 2.5TZ2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 2,5 gr. tavuk tüyü + zeoliti; 5TZ1, ilk süzmeden alınan 5 gr. tavuk tüyü + zeoliti; 5TZ2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 5 gr. tavuk tüyü + zeoliti; 10T5Z1, ilk süzmeden alınan 10 gr. tavuk tüyü + 5 gr. zeoliti; 10T5Z2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 10 gr. tavuk tüyü + 5 gr. zeoliti; 5T10Z1, ilk süzmeden alınan 5 gr. tavuk tüyü + 10 gr. zeoliti; 5T10Z2, bir gün sonra 2. süzmeden alınan 5 gr. tavuk tüyü + 10 gr. zeoliti ve BDS, Boğacık dere suyunu temsil etmektedir.

Tablodaki değerler genel olarak incelendiğinde;

Krom elementinde, atık suyun tavuk tüyü ile muamelesi sonucunda gramaj artırılınca ve bir gün bekletilince sudaki konsantrasyonunda artış gözlenmiştir. Zeolitte ise bir değişiklik olmamıştır. İki birlikte suyla muamele edildiğinde zeolit miktarının artması ile sudaki miktarının azaldığı görülmüştür. Mangan elementinde, zeolitte daha fazla bekletilince sudaki konsantrasyonunda azalma görülmüştür. Gramaj değişikliğinde çok fark olmadığı görülmüştür. Demir elementinde, tavuk tüyü ve zeolitte anında muamele etmekle bir gün bekletme arasında fark görülmektedir. Fazla bekleyince konsantrasyonda düşme olurken gramaj değişikliğinin fazla etkili olmadığı görülmektedir. Birlikte kullanımında ise, yine bir gün bekleme sonucu sudaki konsantrasyonu azalmıştır. Kobalt, nikel, bakır ve vanadyum elementlerinde, zeolit ve tavuk tüyü için gramaj ve süre uzatımının etkili olmadığı görülmekte olup birlikte kullanıldığında da gramaj farklılığının çok etkili olmadığı görülmüştür. Çinko elementinde ise suda bekletilmeyle sudaki değerlerin hem zeolit hem tavuk tüyünde hem de birlikte muamele edildiğinde arttığı görülmüştür. Arsenik elementinde, suda bekletilmeyle sudaki değerlerin hem zeolit hem tavuk tüyü hem de birlikte muamele edildiğinde fazla değişmediği, gramaj değişikliğinin de adsorplamada fazla etkili olmadığı görülmüştür. Aliminyum elementinde gramaj değişikliğinin çok etkili olmadığı fakat bekletilmeyle sudaki konsantrasyonunun arttığı gözlenmiştir. Stronyum, molibden, kadmiyum, antimon, sezyum, baryum, civa, talyum, uranyum ve kurşun elementlerinde, tavuk tüyü ve zeolit kullanımı ile sudaki konsantrasyonlarında gramaj değişikliği yapmanın ve uzun süre bekletilmenin etkili olmadığı görülmüştür.

Türkman ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, endüstriyel atık sulardan kurşun uzaklaştırma kapasitesi belirlemek için klinoptilolit zeolit ile çalışma yapmıştır. İyon değiştirme çalışmasını; kesikli deney mekanizmasında, çeşitli karıştırma süreleri, karıştırma hızları ve Pb^{+2}

konsantrasyonları için sentetik su ve kurşun çinko madeni işleme kurumu ham atık su örneklerinde devamlı akışlı kolonda gerçekleştirmiş ve çalışma neticesinde aktive edilmiş zeolitle daha fazla arıtma verimi sağlanmıştır (Türkman ve ark., 2001).

Yapılan diğer bir çalışmada Manisa Gördes klinoptilolitinin sulu çözeltilerden Ni^{+2} iyonlarının adsorpsiyon tekniğiyle uzaklaştırılmasında kullanılabilirliği hakkında araştırma yapılmış ve giderimde verime tesir eden çeşitli parametrelerle metal kaplama sanayisine nasıl uygulanabileceği araştırılmıştır. Araştırmada 0,4- 8 g/L aralığında değişen klinoptilolit doz miktarları için 5-50 dk süre aralığında, durağan pH değerlerinde ve iki değişik sıcaklıkta oluşturulan ağır metal giderme verimi inceleme neticesinde en fazla verim veren adsorbent dozunun 8 g/L olduğu ve karıştırma süresinin en uygun değeri olan 50 dk temas zamanı olarak belirtilmiştir (Özer, 2007).

Cesur, sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının kimyasal olarak modifiye edilmiş tavuk tüyü ile uzaklaştırılması çalışmasında, tavuk tüyleri deterjanla yıkanmış, 40°C'de fırında kurutulmuş ve 1-3mm uzunluğunda kısa filamentler halinde kesilmiştir. Tavuk tüyleri, ağır metal iyonları alımını artırmak için farklı koşullarda sitrik asit, hidrojen peroksit ve sodyum hidroksit ile modifiye edilmiştir. İşlem gören tavuk tüyleri sorpsiyon deneyleri öncesi defalarca deiyonize su ile yıkanmıştır. Sonuç olarak hidrojen peroksitle modifiye edilmiş tavuk tüyünün en yüksek metal alım kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir (Cesur, 2010).

Uzun, 2014 tarihinde doğal adsorban olarak zeolit (Bigadiç/Balıkesir) ile sulardan ağır metal gideriminin araştırılması çalışmasında; üç farklı ağır metalin (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) doğal materyal olan zeolitle adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorban olarak Balıkesir/Bigadiç yöresine ait zeolitten yararlanılmıştır. Kinetik ve izoterm araştırmalarına ilaveten adsorpsiyon işlemine tesir eden etmenler (karıştırma zamanı, adsorban madde miktarının değişimi, adsorban madde boyutu, karıştırma hızı, pH değişimi, ortam sıcaklığı) her bir metal için araştırılmıştır. Gerçekleşen bütün araştırmalar neticesinde, ülkemizde çok yüksek miktarda bulunan ve maliyeti itibariyle gayet hesaplı olan zeolitin Cr (III), Ni ve Cu gibi ağır metaller açısından iyi bir adsorban olduğunu bildirmiştir (Uzun, 2014).

Al-Asheh ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada. atıksudan ağır metallerin uzaklaştırılmasında tavuk tüylerinin faydalı kullanımı çalışmasında, doğal ve kimyasal olarak işlenmiş tavuk tüylerinin atıksudan bakır ve çinko giderimi için adsorban olarak yetenekleri test edilmiş, sonucunda Freundlich izoterm modeli, çinko ve bakıra yönelik tüm adsorbentlerin denge sonuçlarını iyi temsil ettiğini belirtmiştir (Al-Asheh ve ark., 2003).

Özdemir ve Kocatürk muamele edilmiş tavuk tüyü ile sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının giderilmesi çalışmasında Cu , Cd , Ni ve Zn iyonlarının düşük konsantrasyonlardaki sulu çözeltilerinden giderilmesinde tavuk tüyleri kullanılmıştır. Çalışma sonucunda bilhassa ağır metal

iyonunun düşük konsantrasyonda bulunduğu atık sular veya kullanım suları için, tavuk tüylerinin az maliyetli ve gelecek için umut veren biyolojik bir malzeme olduğu belirtilmiştir (Özdemir ve Kocatürk, 2010).

Yapılan çalışmalarda dikkate alındığında tavuk tüyünün her element için değil bazı elementler için arıtımda uygun ve zeolitin de adsorplama özelliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bizim çalışmamız da bunu desteklemektedir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Sonuç olarak, zeolit ve tavuk tüyünün, elementleri bünyesinde tutmasında zeolitin daha etkili olduğu ve zeolitin adsorplama kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmekle beraber Al, Zn, Fe gibi elementlerin hem tavuk tüyünde hem de zeolitte uzun süre suda bekletilmesi ile adsorplamayı daha iyi yaptığı düşüncesine varılmıştır. Uzun süreli bekletmenin adsorplama üzerine etkisi elementten elemente değişmektedir. Hem zeolit hem tavuk tüyü birlikte kullanıldığında atık su arıtımında olumlu etkisi gözlemlenmiştir. Gramaj farklılığının tek başına muamelede tavuk tüyü ve zeolit için etkili olmadığı fakat birlikte kullanımında zeolitin gramajının fazla olması daha iyi adsorplama yaptığı düşüncesini ortaya çıkarmıştır. Böyle bir çalışma çok yeni ve daha önceden yapılmadığı için bilime katkısı anlamında önemlidir. Daha önceki çalışmalar incelendiğinde tavuk tüyü malzemesinin bazı elementlerin arıtımında önemli olduğu, çalışmada kullanılan diğer malzeme olan zeolitin de adsorplama özelliğinin daha iyi olduğu görülmekle birlikte bu sonuçlar yapılan çalışmayla uyum göstermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklendiği için birime desteklerinden dolayı teşekkür ederiz (Proje No: FEN-BAP-A-250221-42).

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

Kaynaklar

- Al-Asheh S., Banat F. (2003), “Adsorption of Phenol Using Different Types of Activated Bentonites”, *Separation and Purification Technology*, 33:1-10.
- Ali, R.M., Hamada, H.A., Hussein, M.M. and Malash, G.F. (2016). Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, 91, 317-332.
- Aymaz, R. (2009). *Isparta Antalya Burdur üretim işletmelerinin çevre konularına ve çevre muhasebesine yaklaşımlarına ilişkin bir araştırma*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Isparta.
- Bartels, T. (2003). Variations in the morphology, distribution, and arrangement of feathers in domesticated birds. *Journal of Experimental Zoology Part B: Molecular and Developmental Evolution*, 298(1), 91-108.
- Bilgin, Ö. (2009). *Gördes zeolitlerinin hammaddesel özelliklerinin incelenmesi ve değişik sektörlerde kullanılabilirliğinin araştırılması*. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Can, C. E. (2018). *İtakonik asidin anyonik reçineler kullanılarak sulu fazlardan ayrımı*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Cesur, N. (2010). *Sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının kimyasal olarak modifiye edilmiş tavuk tüyü ile uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Chatterjee, S., Lee, M.W. and Woo, S.H. (2010). Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes. *Bioresource Technology*, 101 (6), 1800-1806.
- Chinta, S.K., Landage, S.M. and Yadav, K. (2013). Application of chicken feathers in technical textiles. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2 (4), 1158-1165.
- Çufadar, F. (2020). *Şabazit minerali (zeolit) ile sentetik boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Ersoy, B. (2000). *Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin klinoptilolit (doğal zeolit) üzerine adsorpsiyon mekanizmalarının incelenmesi ve modifiye klinoptilolit ile sıvılardaki non-iyonik organik kirleticilerin tutulması*. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Fan, X. (2008). *Value-added products from chicken feather fibers and protein*. Ph. D. Dissertation, Auburn University, Department of Polymer and Fiber Engineering, Auburn, Alabama, USA.
- Fernbank Science Center (2011). Feather structure and types of feathers. Web site: <http://fsc.fernbank.edu/Birding/feathers.htm>.
- Grant, D.C., Skriba, M.C. and Saha, A.K. (1987). Removal of radioactive contaminants from westvalley waste streams using natural zeolites. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 6, 104-109.
- İlhan, S., Nourbakhsh, N.M., Kılıçarslan, S. and Özdağ, H. (2004). Removal of chromium, lead and copper ions from industrial waste waters by staphylococcus saprophyticus. *Turkish Electronic Journal of Biotechnology*, 2, 50-57.

- Jones, L. N., Riven, D. E. and Tucker, D. J. (1998). *Handbook of fiber chemistry*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Karakaya Çelik, M. ve Karakaya, N. (1998). *Sistemik mineraloji*. Konya: Bizim Büro Basımevi.
- Martinez-Hernandez, A. L. and Velasco-Santos, C. (2012). *Keratin fibers from chicken feathers: structure and advances in polymer composites. Keratin: Structure, Properties and Applications*. Nova Science Publishers, Inc.
- Misra, M., Kar, P., Priyadarshan, G. and Licata, C. (2001). Keratin protein nano-fiber for removal of heavy metals and contaminants. *MRS Symposium Fall* (pp. 1-7). Boston.
- Özbolet, G. ve Tuli, A. (2016). Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502-521.
- Özdemir, G. ve Kocatürk, S. (2010). İşlem görmüş tavuk tüyü kullanılarak sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması. *IX. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi* (s. 356-362). Ankara: Gazi Üniversitesi.
- Özer, Ç. (2007). *Endüstriyel atık sularından kaynaklanan nikelin klinoptilolit kullanımı ile giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Reddy, N. and Yang, Y. (2007). Structure and properties of chicken feather barbs as natural protein fibers. *Journal of Polymers and The Environment*, 15(2), 81-87.
- Rona, E. B. (2019). *Endüstriyel atık sularındaki ağır metallerin çeşitli adsorbanlar kullanılarak giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Saravanan, K. (2012). Exploration on amino acid content and morphological structure in chicken feather fiber. *Journal of Textile and Apparel Technology and Management*, 7(3), 1-6.
- Schmidt, W. F. and Jayasundera, S. (2004). *Microcrystalline avian keratin protein fibres, Natural fibers, plastics and composites*. F.T. Wallenbergerand N.E. Weston (Ed.) Kluwer Academic Publishers: Boston.
- Schmidt, W. F. and Line, M. J. (1996). Physical and chemical structures of poultry feather fiber fractions in fiber process development. *Nonwovens Conference TAPPI Proceedings* (pp. 135-141). Tennessee.
- Seyitoğlu, M. F. (2011). *Sulu çözeltilerden metilen mavisinin bazı biyosorbentler ile uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- T.C. Çevre ve İklimlendirme Bakanlığı (2008) RG-13/2/2008-26786
- Türkman, A., Aslan, Ş. ve Ege, İ. (2001). Doğal zeolitlerle atıksulardan kurşun giderimi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 3(2), 13-19.
- Türkmen, A. ve Aras, S. (2011). İskenderun Körfezi'nde deniz suyu ve sedimentte oluşan ağır metal birikiminin incelenmesi. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 1(3), 1-23.
- Türkmen, M., Türkmen, A., Tepe, Y., Tore, Y. and Ates, A. (2009). Determination of etals in fish species from Aegean and Mediterranean Seas. *Food Chemistry*, 113(1), 233- 237.
- Uzun, F. (2014). *Doğal adsorban olarak zeolit (Bigadiç/Balıkesir) ile sularından ağır metal gideriminin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aksaray.
- Uzun, M. (2010). Tavuk tüyü ile dünyayı kurtarmak. *Bilim ve Teknik Dergisi*, 516, 82-85.
- Yıldız, S. (2019). *Hidrotermal yöntem kullanılarak sentezlenen nanoparçacıklar ile sularından ağır metal gideriminin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- Zhang, H. (2014). *Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using keratin biomaterials*. Doctoral Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, Facultat de Ciències, Departament de Química, Barcelona, Spain.

α,β -Konjuge Enon Bileşiklerinin 2-Diazo-5,5-Dimetil-1,3-Sikloheksandion ile $Rh_2(OAc)_4$ -Katalizli Tepkimeleri

Fusun Şeyma GÜNGÖR^{1*} , Ayşe DAUT-ÖZDEMİR^{2*} 

Öz

α,β -Konjuge enon bileşikleri ile 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-heksandionun dirodyum tetraasetat ($Rh_2(OAc)_4$) katalizörlüğünde tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin yapıları FT-IR, GC-MS ve ¹H NMR ve ¹³C NMR yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Çalışmada kullanılan ilk α,β -konjuge enon bileşiği olan 3-metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-onun tepkimesinden 6,6-dimetil-3,5,6,7-tetrahidro-4H-spiro[benzofuran-2,2'-bisiklo[2.2.1]heptan]-3',4-dion bileşiği tek ürün olarak elde edilmiştir. İkinci α,β -konjuge enon bileşiği olan 1-morfolinoprop-2-en-1-on Rh-karbeni ile tepkime vermemiş olup bu tepkimeden sadece karben dimeri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Diazodikarbonil, Konjuge Enon, Dihidrofuran, $Rh_2(OAc)_4$.

$Rh_2(OAc)_4$ -Catalyzed Reactions of α,β -Conjugated Enon Compounds with 2-Diazo-5,5-Dimethyl-1,3-Cyclohexandione

Abstract

Reactions of α,β -conjugated enone compounds, and 2-diazo-5,5-dimethyl-1,3-hexanedione were carried out under the dirhodium tetraacetate ($Rh_2(OAc)_4$) catalyst. The structures of the obtained products were characterized by FT-IR, GC-MS, ¹H NMR, and ¹³C NMR methods. 6,6-Dimethyl-3,5,6,7-tetrahydro-4H-spiro[benzofuran-2,2'-bicyclo[2.2.1]heptane]-3',4-dione was obtained from the reaction of 3-methylidene-bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, the first α,β -conjugated enone compound used in the study, as a single product. The second α,β -conjugated enone compound, 1-morpholinoprop-2-en-1-one, did not react with Rh-carbene, and only the carbene dimer was obtained from this reaction.

Keywords: Diazodicarbonyl, Conjugate Enone, Dihydrofuran, $Rh_2(OAc)_4$.

^{1,2}İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE, gungorfus@itu.edu.tr, daut@itu.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

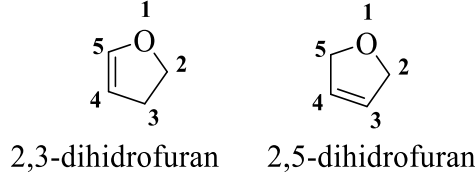
Geliş/Received: 20.11.2023

Kabul/Accepted: 14.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Doğal ve biyolojik olarak aktif bileşiklerin çoğunda dihidrofuran yapısı mevcuttur. Bu nedenle dihidrofuran türevleri, heterohalkalı bileşikler içinde önemli bir yer tutar. 2-Substitüe, 2,2-disubstitüe, 2,3- veya 2,5-dihidrofuraneleri içeren moleküllere literatürde çokça rastlanmaktadır (Şekil 1) ve bunların pek çok sentez yöntemleri mevcuttur (Slavinskaya ve ark., 1982; Dean, 1982; Dean ve Sargent, 1984; Kilroy ve ark., 2005; Jaques ve ark., 2016).



Şekil 1. Dihidrofuran yapıları

Dihidrofuran bileşiklerinin sentez yöntemlerinden biri katalitik koşullarda karbon tepkimeleriyle oluşturulmuş karbonil ilürlerin (ylide) formal [1,5]-halka kapanma tepkimeleridir (Doyle ve ark., 1988; Anac ve Gungor, 2010, Zheng ve ark., 2008; Zhou ve ark., 2011 ve 2013). Bu katalitik tepkimeler içinde en popüler olanları geçiş-metal katalizörlü olan tepkimelerdir. Literatürde bu alanda Spencer ve ark. 1967'de yapmış olduğu öncü çalışmalarda karbonil ve olefin fonksiyonları birbirine göre *s*-cisoid olan α -metoksimetilen ketonların etil diazoasetat ile bakır-katalizli tepkimeleri gerçekleştirilmiş ve ilk defa karbonil ilür üzerinden metanol ayrılmasıyla furankarboksilik asit esterleri elde edilmiştir (Storm ve Spencer, 1967; Spencer ve ark., 1967). Bu alandaki Storm ve Spencer 1967'deki öncü çalışması temel alınarak Anac ve ark. α,β -doymamış karbonil bileşikleri ile karbonların geçiş-metal katalizörleri ile tepkimelerinden meydana gelen karbonil ilürlerin 1,5-elektrohalkalaşmasını incelemişlerdir (Anac ve Gungor, 2010). Tepkimelerde geçiş metal katalizörü olarak bakır(II) asetilasetonat [Cu(acac)₂] ve dirodyum tetraasetat [Rh₂(OAc)₄] kullanılmıştır. α,β -Doymamış karbonil bileşikleri de α,β -doymamış keton, ester, diester, enamion, fenoksi ve etoksi olmak üzere geniş bir spektrumda çalışılmıştır (Anac ve Daut, 1997; Daut-Ozdemir ve ark., 2002; Anac ve ark., 2003 ve 2004; Gungor ve ark., 2011 ve 2020; Kışkan 2023). Tepkimelerden genellikle ana ürün olarak dihidrofuran bileşikleri (**1**) yüksek verimlerle başarıyla elde edilmiştir (Şekil 2).

kullanılarak alınmıştır. Kimyasal kaymalar (δ) ppm olarak verilmiştir. Sinyallerin yarılmalarında s (singlet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet) ve bs (broad singlet) olarak gösterilmiştir. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizlerinde Helwett-Packard 5890 cihazına bağlı HP-1 (25 m, cross-linked fenil metil siloksan dolgulu) kolon kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 100°C'de 5 dakika izotermal, dakikada 20°C hız ile 290°C'de 5 dakika izotermaldir. Alıkonma zamanları (t_R) dakika cinsinden verilmiştir. Elektron iyonlaşma kütle spektroskopisi dedektörü (EI-MS) kullanılarak helyum taşıyıcı gazıyla analizler yapılmıştır.

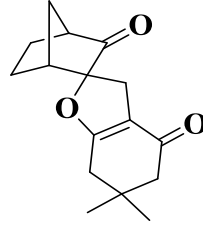
2.1 2-Diazo-5,5-Dimetil-1,3-Sikloheksandion (5) Sentezi (Regitz ve Standler, 1965)

5,5-Dimetil-1,3-sikloheksandion (71.0 mmol) 25 mL susuz etanolde çözüldü. Üzerine trietilamin (72.1 mmol) eklendi ve tamamen çözününceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözündükten sonra karışım buz banyosunda 0°C'ye soğutuldu. Üzerine tosil azid (71.0 mmol) tek seferde eklendi. Karışımın sıcaklığı 15-20°C yükseldiği gözlemlendi. Karışım yarım saat daha buz banyosunda karıştırıldıktan sonra sarı kristaller oluştu. Karışıma 25 mL dietileter eklendi ve 15 dakika daha buz banyosunda karıştırıldı. Ardından vakumda süzme yapılarak 6.7 g sarı kristaller %58 verimle elde edildi. Çözeltide kalan ve çökmeyen ürünü elde edebilmek için karışıma 200 mL daha dietileter eklendi ve organik faz 0.36 M KOH çözeltisi ile (200 mL) ekstraksiyon yapıldı. Ardından organik faz sırasıyla su ve tuzlu su ile yıkandı. Organik faz susuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Dietileter dönel buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı, bakiye etanolden kristallendirildi. 1.8 g iğne sarı kristaller elde edildi (toplam verim %70). Ürünün erime noktası: 107-108°C. FT-IR (neat): $\bar{\nu}$ 2188, 2142 (N₂), 1631 (C=O) cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃): δ 2.37 (s, 4H), 1.05 (s, 6H).

2.2 α,β -Konjuge Enon ve 2-Diazo-5,5-Dimetil-1,3-Sikloheksandion Tepkimesinin Genel Reçetesi

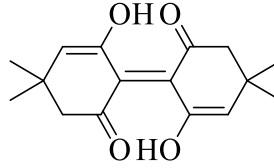
α,β -konjuge enon (7.93 mmol), 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (1 mmol, 0.166 g) ve Rh₂(OAc)₄ (0.01 mmol) tepkime balonuna konuldu ve azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Tepkimenin ilerleyişi FT-IR ile izlendi. 2142 cm⁻¹'deki 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion bileşiğine ait karakteristik diazo bandı kaybolduğunda tepkime sonlandırıldı. Ham tepkime karışımı silika dolgulu kolon kromatografisi ile heksan: etil asetat (1:1) yürütücü karışımı ile saflaştırıldı.

6,6-Dimetil-3,5,6,7-tetrahidro-4H-spiro[benzofuran-2,2'-bisiklo[2.2.1]heptan]-3',4'-dion (6)



Bölüm 2.2'deki genel reçete kullanılarak bileşik **6**, 3-metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on (**4a**) ve 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**) tepkimesinden ana ürün olarak %42 verimle yağimsı madde olarak elde edildi. FT-IR (neat): $\bar{\nu}$ 2965, 2877, 1734, 1649, 1453, 1395, 1250, 1104, 1065, 936, 774 cm^{-1} ; t_R : 13.5; EI-MS (m/z): 260 (M^+ , 33), 232 (16), 192 (100), 176 (19), 149 (18), 107 (7), 55 (11); ^1H NMR (CDCl_3): δ 2.82-2.81 (m, 2H), 2.69 (dd, $J = 3.93/0.75$ Hz, 1H), 2.61 (bs, 1H), 2.35-2.13 (m, 2H), 2.22 (s, 2H), 2.20 (s, 2H), 1.94-1.66 (m, 4H), 1.08 (s, 3H), 1.07 (s, 3H); ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 211.8, 194.2, 174.4, 111.5, 93.5, 59.6, 51.0, 47.9, 44.9, 37.7, 34.4, 31.2, 28.7, 28.5, 24.8, 21.9.

(E)-6,6'-dihidroksi-4,4,4',4'-tetrametil-[1,1'-bi(sikloheksiliden)]-5,5'-dien-2,2'-dion (7)
(Konnur ve Nandibewoor, 2019)

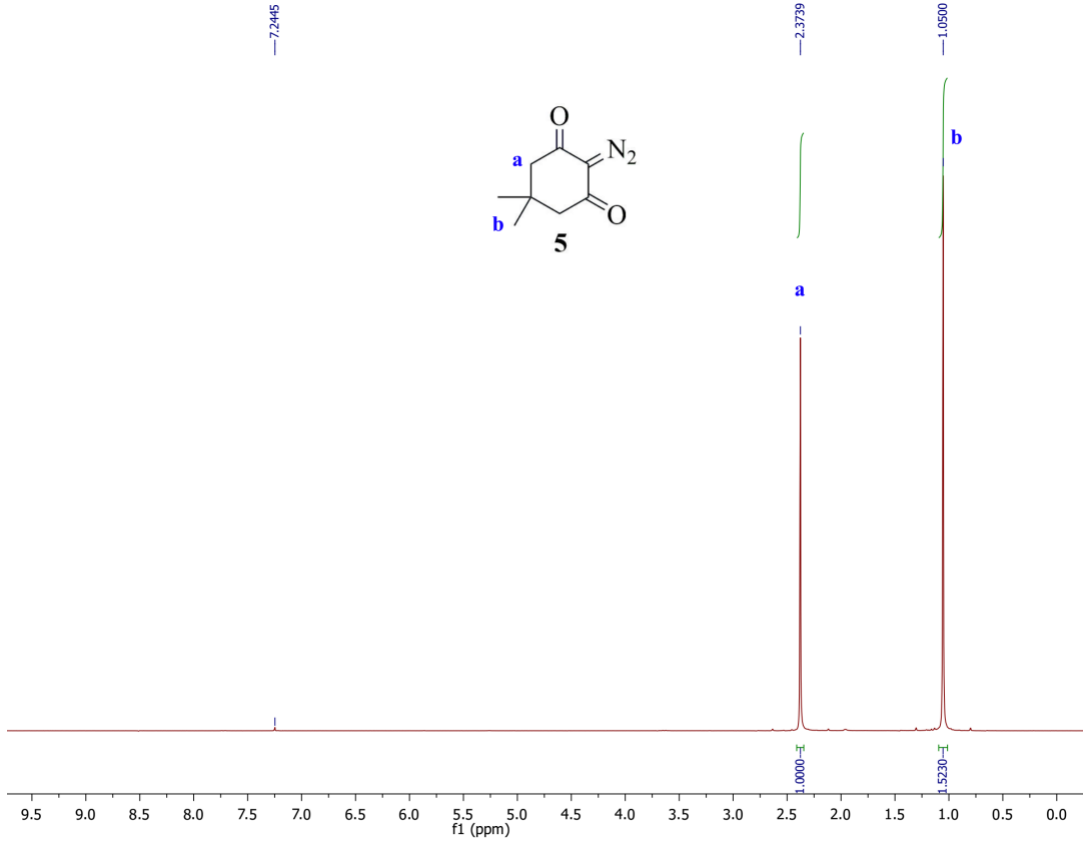


Bileşik **7**, 1-morfolinoprop-2-en-1-on (**4b**) ve 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**) tepkimesinden tek ürün olarak elde edildi. FT-IR (neat): $\bar{\nu}$ 2956, 2877, 1734, 1709, 1650, 1453, 1395, 1250, 1137, 1065, 936, 773 cm^{-1} ; t_R : 9.89; EI-MS (m/z): 276 (M^+ , 5), 269 (100), 213 (39), 177 (36), 155 (30), 121 (13), 57 (31); ^1H NMR (CDCl_3): δ 6.50 (s, 2H), 2.51 (s, 2H), 2.40 (s, 2H), 1.11 (s, 12H); ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 193.9, 173.1, 142.0, 114.5, 54.6, 34.1, 28.6, 28.2.

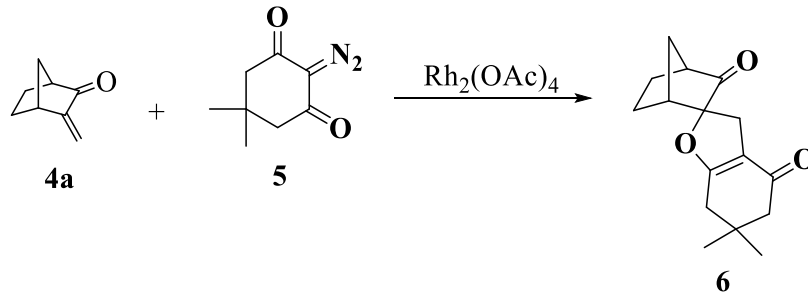
3. Bulgular ve Tartışma

Çalışmamızda ilk olarak tepkimelerde kullanacağımız diazodikarbonil bileşiği olan 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**) literatür prosedürüne (Regitz ve Stadler, 1965) göre sarı kristaller halinde sentezlendi. 2-Diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**) bileşiğinin yapısı FT-IR ve ^1H NMR spektroskopisi ile de kanıtlanmıştır. Şekil 4'deki diazodikarbonil bileşiğinin ^1H NMR spektrumundan da anlaşılacağı üzere 2.37 ve 1.05 ppm'deki singlet sinyaller sırasıyla yapıdaki 4 adet CH_2 ve 6 adet CH_3 protonlarına aittir.

Çalışmamızın ikinci aşamasında iki adet α,β -konjuge enon bileşikleri (**4a-b**) ile 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandionun (**5**) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ katalizörü varlığında tepkimeleri incelenmiştir. Bu tepkimelerde, 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandionun (**5**) kimyasal reaktivitesinden dolayı diazo bileşiği ortamdaki çözücü ile tepkimeye girerek istenmeyen yan ürünleri oluşturabilir (Shevchenko ve ark., 2006; Chapyshev ve ark., 1996). Bundan dolayı tepkimeler her iki α,β -konjuge enon bileşiğinin sıvı formda olması sebebiyle de çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiştir. Tepkimeye sokulan ilk α,β -konjuge enon bileşiği yapısındaki *s-cis* konformasyonundan dolayı 3-metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on (**4a**)'dur. Tepkime sonucunda dihidrofuran türevi (**6**) tek ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 5).



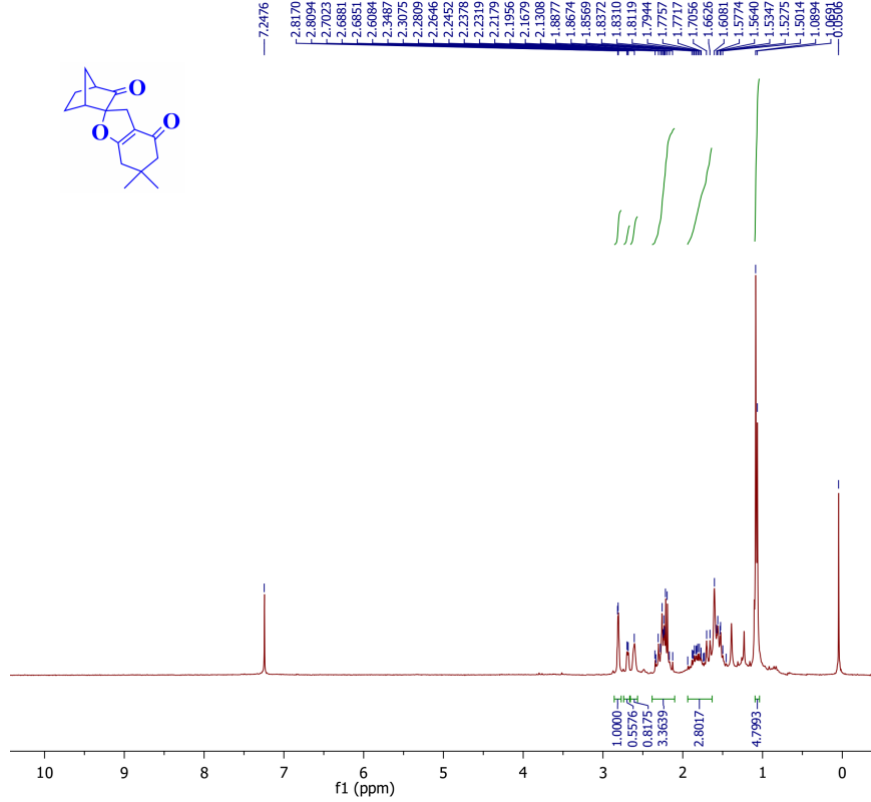
Şekil 4. 2-Diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**) bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



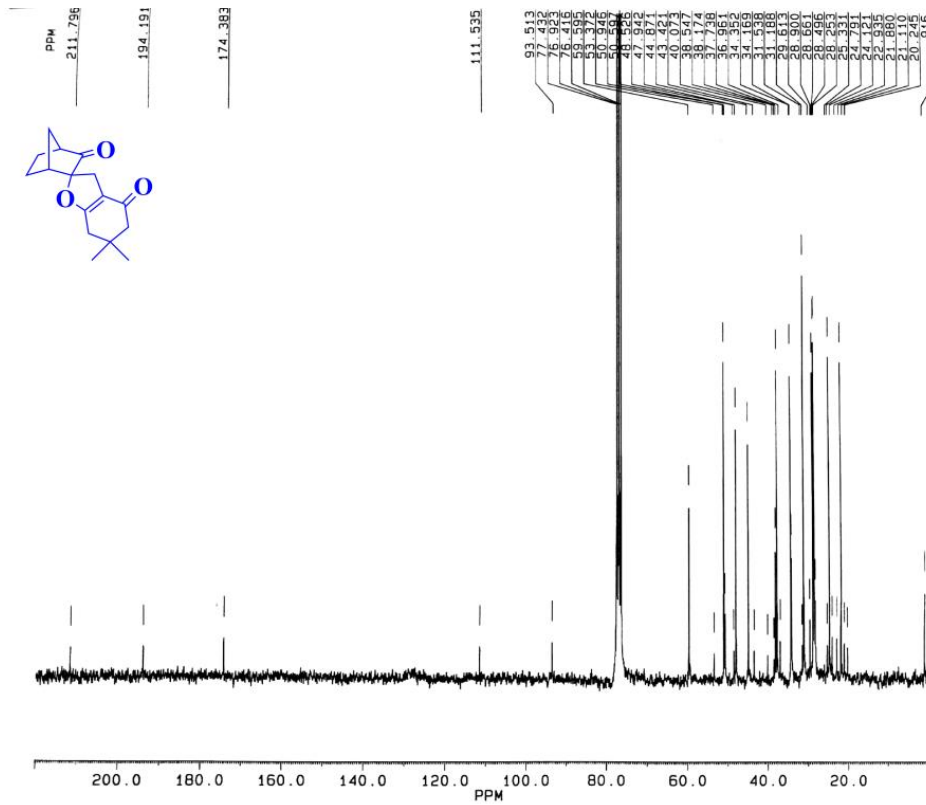
Şekil 5. 3-Metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on (**4a**) ile 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandionun (**5**) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ katalizörlü tepkimesi

Elde edilen bileşiğin yapısı spektroskopik olarak kanıtlanmıştır. Bileşiğin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları Şekil 6'da verilmiştir.

Bileşiğin ^1H NMR spektrumuna bakıldığında 3-metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on'un yedi üyeli bisiklik yapısının korunduğu görünmektedir. Ayrıca diazodikarbonil bileşiğinden gelen 2 adet metil grubu da 1.08 ve 1.07 ppm'lerdedir. Bileşiğin ^{13}C NMR spektrumunda ise yapıdaki iki adet farklı özellikte karbonil grubunun varlığı gözlenmiştir.



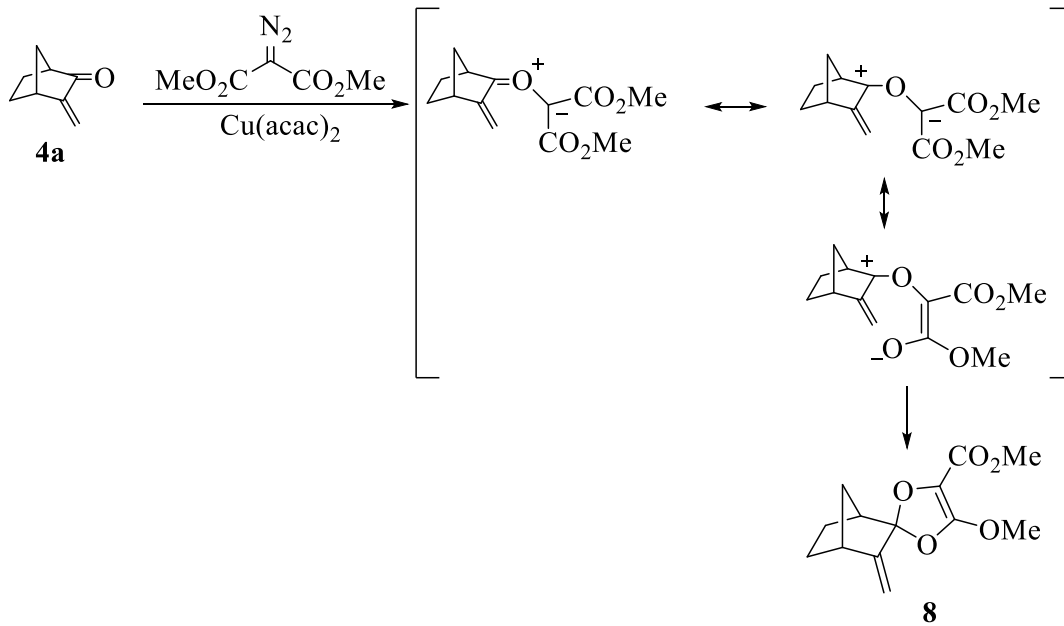
(a)



(b)

Şekil 6. 6,6-Dimetil-3,5,6,7-tetrahidro-4*H*-spiro[benzofuran-2,2'-bisiklo[2.2.1]heptan]-3',4-dion (**6**) bileşiğinin ^1H NMR (a) ve ^{13}C NMR (b) spektrumları

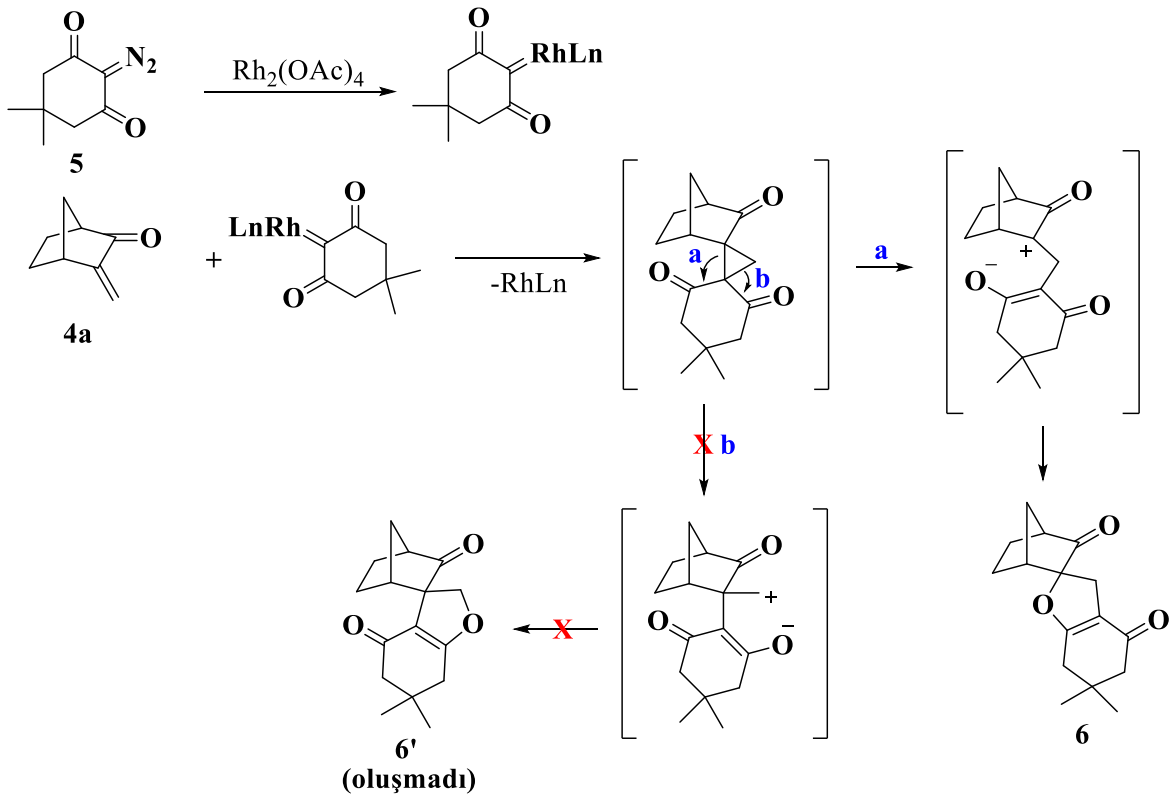
Daha önce Çelik ve ark., 2007 yılındaki bir çalışmasında, 3-metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on (**4a**) bileşiğinin halkalı olmayan dimetil diazomalonat ile $\text{Cu}(\text{acac})_2$ katalizörlüğünde tepkimesi incelenmiştir (Şekil 7).



Şekil 7. 3-Metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on bileşiğinin dimetil diazomalonat ile tepkimesi

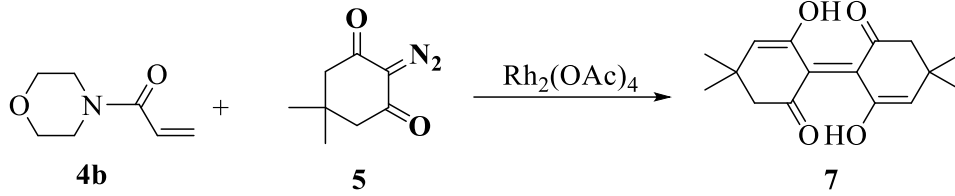
Çalışmada karben kaynağı olarak dimetil diazomalonat kullanılmıştır. Katalizörlü ortamda yapılan çalışmada metal-karben yapıdaki karbonil grubu ile karbonil-ilür oluşturmuş ve her iki yönden de kararlı 1,3-dipol yapısı, ester grubu üzerine dağılarak 1,5-dipol yapısına dönüşüp dioksalen ürününü (**8**) meydana getirmiştir (Şekil 7).

2-Diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandiondan oluşan Rh-karbende iki adet keton fonksiyonu varken dimetil diazomalonattan oluşan metal-karbende iki adet ester fonksiyonu vardır. Dolayısıyla Rh-karbenoidde elektrofilik karakter dimetil diazomalonattan oluşan metal-karbene göre kısmen de olsa azdır. Bu reaktivite farkından dolayı Rh-karben tepkimede karbonil-ilür oluşturmak yerine doğrudan çift bağ ile siklopropan ara-yapısı oluşturmuştur. Bu yapı hızlıca Şekil 8'de gösterilen **a** yolundan açılarak dihidrofuran ürününü meydana getirmiştir. Siklopropan ara yapısının Şekil 8'de gösterilen **b** yönünden açılıp alternatif bir dihidrofuranı (**6'**) oluşturmadığı gözlenmiştir. Ürünün **6'** yapısında olmadığını gösteren en önemli veri de ¹H NMR spektrumunda, **6'** yapısındaki dihidrofuranda OCH₂ protonlarına ait 3.5-4.5 ppm bölgesinde olması gereken sinyalin gözlenmemesidir. Siklopropan ara yapısının **a** ya da **b** yolları ile açılarak oluşturduğu olası ara ürünlere bakıldığında **a** yolundan oluşan dipolar ara yapının **b** yolundan oluşan dipolar ara yapıya göre termodinamik olarak daha kararlı olduğu da söylenebilir.



Şekil 8. 6,6-Dimetil-3,5,6,7-tetrahidro-4H-spiro[benzofuran-2,2'-bisiklo[2.2.1]heptan]-3',4-dion (**6**)'un oluşumu için önerilen mekanizma

2-Diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandionun (**5**) ile $Rh_2(OAc)_4$ katalizörü varlığında tepkimesi incelenen ikinci α,β -konjuge enon bileşiği 1-morfolinoprop-2-en-1-on (**4b**)'dur. Tepkime sonucunda sadece karben dimeri (**7**) ürün olarak elde edilmiştir (Şekil 9). Tepkime tekrarlarından da aynı sonuç alınmıştır. 1-Morfolinoprop-2-en-1-on (**4b**) Rh-karben ile tepkimeye girmemiştir.



Şekil 9. 1-Morfolinoprop-2-en-1-on (**4b**)'un 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**) ile $Rh_2(OAc)_4$ -katalizli tepkimesi

4. Sonuçlar ve Öneriler

Sonuç olarak bu çalışmada α,β -konjuge enon olan 3-metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on (**4a**) ve 1-morfolinoprop-2-en-1-on (**4b**) ile 2-diazo-5,5-dimetil-1,3-sikloheksandion (**5**)'un $Rh_2(OAc)_4$ -katalizli tepkimeleri incelenmiştir. 3-Metiliden-bisiklo[2.2.1]heptan-2-on (**4a**) ile tepkimeden 6,6-dimetil-3,5,6,7-tetrahidro-4*H*-spiro[benzofuran-2,2'-bisiklo[2.2.1]heptan]-3',4-dion (**6**) dihidrofuran bileşiği tek ürün olarak ele geçmiştir. 1-Morfolinoprop-2-en-1-on (**4b**) ile Rh-karben tepkime vermemiş olup tepkimeden sadece karben dimeri (**7**) elde edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma İ.T.Ü. Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi tarafından (Proje no: İTÜ-Bap proje ID-kod 9039-1819) desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

Yazarların makaleye olan katkıları eşit şekildedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

Kaynaklar

- Anac, O., and Daut, A. (1997). Reactions of α,β -enones with diazo compounds. Part 2: Synthesis of dihydrofuran derivatives. *Liebigs Annalen / Recueil*, 6, 1249-1254. doi: <https://doi.org/10.1002/jlac.199719970630>
- Anac, O., Daut-Ozdemir, A., and Sezer, O. (2003). Reactions of α,β -enones with diazo compounds. Part 3: On the nature of the 1,5-ring closure of α,β -enone ylides. *Helvetica Chimica Acta*, 86(2), 290-298. doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.200390030>
- Anac, O., Gungor, F. S., Kahveci, C., and Cansever, M. S. (2004). Reactions of α,β -enones with diazo compounds. Part 4: Reaction pathways from (Z)- and (E)- α,β -enones with dimethyl diazo malonate. *Helvetica Chimica Acta*, 87(2), 408-415. doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.200490039>
- Anac, O., and Gungor, F. S. (2010). Electrocyclization reactions of vinyl, styryl, and butadienyl conjugated carbonyl/azomethine ylides. *Tetrahedron*, 66, 5931-5953. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.05.058>
- Celik, M. A., Yurtsever, M., Tuzun, N. S., Gungor, F. S., Sezer, O., and Anac, O. (2007). Metal-catalyzed cyclization reactions of carbonyl ylides: Synthesis and DFT study of mechanisms. *Organometallics*, 26(12), 2978-2985. doi: <https://doi.org/10.1021/om0609970>
- Chapyshev, S. V., Nakano, H., and Ibata, T. (1996). Formal C-H insertion of diketocarbene generated by rhodium(II)-catalyzed decomposition of diazodimedone into a benzene molecule. *Russian Chemical Bulletin*, 45, 471-473. doi: <https://doi.org/10.1007/BF01434000>
- Cornell, R., Scavo, F., Helquist, P., and Akermark, B. (1986). Functionalized oxazoles from rhodium(II)-catalyzed reaction of dimethyl diazomalonnate with nitriles. *Tetrahedron Letters*, 27(46), 5559-5562. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)85265-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)85265-X)
- Davies, H. M. L., and Romines, K. R. (1988). Direct synthesis of furan by 3 + 2 cycloaddition between rhodium(II) acetate stabilized carbenoids and acetylenes. *Tetrahedron*, 44(11), 3343-3348. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)85968-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)85968-8)
- Daut-Ozdemir, A., Anaç, O., and Somer, M. (2002). Crystal Structure of 3R(S)-1'S(R)-2,2-Dimethoxycarbonyl-3-(2',6',6'-trimethyl-2'-cyclohexen-1'-yl)2,3-dihydrofuran, C₁₈H₂₆O₅. *Zeitschrift für Kristallographie- New Crystal Structures*, 217, 607-608. doi: <https://doi.org/10.1524/ncrs.2002.217.jg.607>
- Dean, F. M. (1982). Advances in Heterocyclic Chemistry. In A. R. Katritzky (Ed.), (Vol 30, pp. 167-238). New York NY: Academic Press.
- Dean, F. M., and Sargent, M. V. (1984). Comprehensive Heterocyclic Chemistry. In C. W. Bird and G. W. H. Cheeseman (Eds.) (Vol 4, pp. 531-598). NY: Pergamon Press.
- Doyle, M. P., McKervey, T., and Ye, T. (1988). *Modern catalytic methods for organic synthesis with diazo compounds*. New York: Wiley
- Gungor, F. S., Anac, O., and Sezer, O. (2011). Synthesis of naphthalenone, dihydroquinoline, and dihydrofuran derivatives. *Helvetica Chimica Acta*, 94(6), 1115-1129. doi: <https://doi.org/10.1002/hlca.201000386>
- Gungor, F. S., Merey, G., and Anac, O. (2020). Chemoselective carbenoid reactions of furan/thiophene/pyrrole ring containing carbonyl and conjugated carbonyl at their 2-positions. *ChemistrySelect*, 5, 5337-5340. doi: [10.1002/slct.202000584](https://doi.org/10.1002/slct.202000584)
- Jaques, R., Pal, R., Parker, N. A., Sear, C. E., Smith, P. W., Ribaucourt, A., and Hodgson, D. M. (2016). Recent applications in natural product synthesis of dihydrofuran and pyran formation by ring-closing alkene

- metathesis. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 14, 5875-5893. doi: <https://doi.org/10.1039/C6OB00593D>
- Kilroy, T. G., O'sullivan, T. P., and Guiry, P. J. (2005). Synthesis of dihydrofurans substituted in the 2-position. *European Journal of Organic Chemistry*, 23, 4929-4949. doi: <https://doi.org/10.1002/ejoc.200500489>
- Kıışkan, F. Ş. (2023). Copper-catalyzed reactions of β -alkoxy/phenoxy enones with dimethyl diazomalonate. *Turkish Journal of Chemistry*, 47(1), 81-87. doi: 10.55730/1300-0527.3519
- Konnur, S. B., and Nandibewoor, S. T. (2019). Kinetic investigations of ruthenium(III) catalyzed oxidation of dimedone by diperiodatocuprate(III) in aqueous alkaline media. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 93(9), 1686-1698. doi: <https://doi.org/10.1134/S003602441909022X>
- Lee, Y. R., and Suk, J. Y. (1998). Efficient synthesis of β -substituted α -chloro enones by rhodium(II)-catalyzed reactions of cyclic diazodicarbonyl compounds with acid chlorides. *Chemical Communications*, 2621-2622. doi: <https://doi.org/10.1039/A806993J>
- Lee, Y. R., Suk, J. Y., and Kim, B. S. (1999). Rhodium(II)-catalyzed reactions of 3-diazo-2,4-chromenediones. First one-step synthesis of pterophyllin 2. *Tetrahedron Letters*, 36(3), 6603-6607. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)01317-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)01317-9)
- Lee, Y. R., Suk, J. Y., and Kim, B. S. (1999). Efficient synthesis of oxindoles by thermal and rhodium(II)-catalyzed Wolff rearrangement. *Tetrahedron Letters*, 40(17), 8219-8221. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)01714-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)01714-1)
- Lee, Y. R., and Kim, D. H. (2001). Novel method for the synthesis of β -substituted α -haloenones by rhodium(II)-catalyzed reactions of diazodicarbonyl compounds with benzyl halides. *Tetrahedron Letters*, 42(37), 6561-6563. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)01345-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)01345-4)
- Lee, Y. R., and Suk, J. Y. (2002). Efficient synthesis of dihydrofurans and furans by rhodium(II)-catalyzed reactions of cyclic diazodicarbonyl compounds. *Tetrahedron*, 58(12), 2359-2367. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(02\)00118-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(02)00118-7)
- Lee, Y. R., Cho, B. S., and Kwon, H. J. (2003). A convenient and efficient preparation of β -substituted α -haloenones from diazodicarbonyl compounds. *Tetrahedron*, 59(47), 9333-9347. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2003.09.087>
- Lee, Y. R., Hwang J. C. (2005). Efficient synthesis of five- and seven-membered-ring heterocycles by rhodium(II)-catalyzed [3+2] and [3+4] cycloaddition of diazodicarbonyl compounds with conjugated dienes. *European Journal of Organic Chemistry*, 1568-1577. doi: <https://doi.org/10.1002/ejoc.200400452>
- Padwa, A., and Kinder, F. R. (1993). Rhodium(II)-catalyzed cyclization of 2-alkynyl 2-diazo-3-oxobutanoates as a method for synthesizing substituted furans. *Journal Of Organic Chemistry*, 58(1), 21-28. doi: <https://doi.org/10.1021/jo00053a009>
- Regitz, M., and Stadler, D. (1965). Reaktionen aktiver methylenverbindungen mit Aziden VIII. Über α, α' -azo- β -dicarbonylverbindungen bzw. deren tautomere. Ein Beitrag zur aliphatischen Azokupplung. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 687(1), 214-231. doi: <https://doi.org/10.1002/jlac.19656870120>
- Shevchenko, V. V., Shakhmin, A. A., and Nikolaev, V. A. (2006). Catalytic decomposition of 5-diazo-2,2-dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione and its analogs. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 42, 1741-1744. doi: <https://doi.org/10.1134/S1070428006110273>
- Shi, G., and Xu, Y. (1989). Ethyl 3-trifluoro-2-diazo-propionate as a potentially useful CF_3 -containing building block: Preparation and $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ -catalyzed reaction with nitriles. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 607-608. doi: 10.1039/C39890000607
- Slavinskaya, V. A., Karakhanov, R. A., Brezhnev, L. Y., Geiman, I. I., Bulenkova, L. F., and Strautinya, A. K. (1982). Catalytic synthesis of dihydrofurans. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 18, 997-1008. doi: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00503178>
- Spencer, T. A., Villarica, R. M., Storm, D. L., Weaver, T. D., Friary, R. J., Posler, J., Shafer, P. R. (1967). Total synthesis of racemic methyl vinylcarbazole. *Journal of American Chemical Society*, 89(21), 5497-5499. doi: <https://doi.org/10.1021/ja00997a060>
- Storm, D. L., and Spencer, T. A. (1967). Furan synthesis by 1,4 addition of carboethoxycarbene to α -methoxymethylene ketones. *Tetrahedron Letters*, 8(20), 1865-1867. doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)90743-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)90743-3)
- Ye, T., and McKervey, M. A. (1994). Organic synthesis with α -diazo carbonyl compounds. *Chemical Reviews*, 94, 1091-1160. doi: <https://doi.org/10.1021/cr00028a010>

- Zheng, J.-C., Zhu, C.-Y., Sun, X.-L., Tang, Y., and Dai, L.-X. (2008). Highly diastereoselective and enantioselective formal [4+1] ylide annulation for the synthesis of optically active dihydrofurans. *Journal of Organic Chemistry*, 73(17), 6909-6912. doi: <https://doi.org/10.1021/jo801135j>
- Zhou, J.-L., Liang, Y., Deng, C., Zhou, H., Wang, Z., Sun, X.-L., Zheng, J.-C., Yu, Z.-X., and Tang, Y. (2011). Tunable carbonyl ylide reactions: Selective synthesis of dihydrofurans and dihydrobenzoxepines. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(34), 7874-7878. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201100551>
- Zhou, J.-L., Wang, L.-J., Xu, H., Sun, X.-L., and Tang, Y. (2013). Highly enantioselective synthesis of multifunctionalized dihydrofurans by copper-catalyzed asymmetric [4+1] cycloadditions of α -benzylidene- β -ketoester with diazo compound. *ACS Catalysis*, 3(4), 685-688. doi: <https://doi.org/10.1021/cs400019u>

New Locality Record of the Italian Wall Lizard, *Podarcis siculus* (Rafinesque-Schmaltz, 1810) (Squamata: Lacertidae) from the Western Black Sea Region of Türkiye

Ufuk BÜLBÜL^{1*}, Sema SARIKURT², Engin ZAMAN³

Abstract

The present study provides a new locality record (Hıdırlık Street in Safranbolu district of Karabük province) of *Podarcis siculus* from the western Black Sea region of Türkiye. Our findings show that the distribution of this species in Türkiye may cover more areas than known. It is possible that the species, which has not been reported to be distributed anywhere between Bolu and Samsun provinces so far, is also likely to be found in the areas between Karabük and Samsun provinces. Pholidolial and morphometric characteristics of the Safranbolu specimens were compared to those of the specimens reported in the literature from other parts of Türkiye. It was concluded that the samples from the Hıdırlık population were similar to the *P. siculus* samples reported in the literature.

Keywords: Distribution, Safranbolu, Pholidosis, Morphometry, Karabük, *Podarcis siculus*

İstanbul Kertenkelesi, *Podarcis siculus* (Rafinesque-Schmaltz, 1810) (Squamata: Lacertidae)'un Türkiye'nin Batı Karadeniz Bölgesi'nden Yeni Lokalite Kaydı

Öz

Bu çalışma, Türkiye'nin Batı Karadeniz bölgesindeki *Podarcis siculus*'un yeni bir lokalite kaydını (Karabük ili Safranbolu ilçesi Hıdırlık Caddesi) sunmaktadır. Bizim bulgularımız, bu türün Türkiye'deki yayılışının bilinenden daha fazla alanı kapsayabileceğini göstermektedir. Şu ana kadar Bolu ile Samsun illeri arasında herhangi bir yerde yayılış göstermediği bildirilen türün, Karabük ile Samsun illeri arasındaki bölgelerde de bulunması muhtemeldir. Safranbolu örneklerinin folidolial ve morfometrik özellikleri literatürde Türkiye'nin diğer bölgelerinden bildirilen örneklerle karşılaştırıldı. Hıdırlık popülasyonuna ait örneklerin literatürde bildirilen *P. siculus* örneklerine benzer olduğu sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler: Dağılım, Safranbolu, Folidosis, Morfometri, Karabük, *Podarcis siculus*

^{1,2}Karadeniz Technical University, Department of Biology, Faculty of Science, Trabzon, Türkiye, ufukb@ktu.edu.tr, ssarikurt@ktu.edu.tr

³Hayat Neighbourhood, Elvancık District, Zonguldak, Türkiye, enginzaman67@hotmail.com

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 01.12.2023

Kabul/Accepted: 08.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Introduction

The Italian wall lizard, *Podarcis siculus* (Rafinesque-Schmaltz, 1810) is a lizard species living in the Mediterranean zones from the Iberian Peninsula to Tunisia (Corti et al., 2011).

Podarcis siculus is a medium-sized lizard species in the Lacertidae family. The adult individuals reach 25 cm in length (Grano et al., 2011). The dorsal color of *P. siculus* changes from green to brown. There were black individuals with blue ventral sides in the insular populations, while the mainland individuals of *P. siculus* have reticulated green patterns on the dorsal side. Nearly half of the outer ventral scales of males are blue. The ventral is greenish or whitish and it is unspotted (Speybroeck et al., 2016). Habitat of the species occurs in the walls of buildings, gardens, and cemeteries within cities. Besides, the species prefers to live in rocky and stony areas in the coastal regions. The woody areas in the city parks are other preferred habitats of the species. The species can be found from the sea level to about 1800 m altitudes (Baran and Atatür, 1998). However, it was found up to 2200 m in Etna, Sicily (Speybroeck et al., 2016). The existence of species near urban areas and the surviving ability in changed anthropogenic environments, without an important loss of biodiversity over time, allow the Italian wall lizard to be considered a non-threatened IUCN species (Rondinini et al., 2013). *P. siculus* has been classified in the LC (Least Concern) category of the IUCN Red List of Threatened Animals (Isailovic et al., 2009).

The distribution of *P. siculus* originates throughout the mainland areas in Italy and extends to the circumambient islands with the inclusion of Corsica, Sardinia, Sicily, and the East Adriatic coast from Italy to Croatia, additionally countless islands and islets. By the anthropogenic pathways, the species has spread to plenty of countries. It is frequently thought an invasive alien lizard harmful to the native species and a population of *P. siculus* was introduced to New York in 1967 (Speybroeck et al., 2016). In addition, a population was found in Russia (Tuniyev et al., 2020).

In Türkiye, *Podarcis siculus* is distributed in the Marmara region including Thrace, and the western and central Black Sea regions (Bird, 1936; Podnar et al., 2005; Tok et al., 2015; Kurnaz et al., 2019). It is found in the provinces of İstanbul (Asian and European parts) (Bird, 1936; Bodenheimer, 1944; Başoğlu and Baran, 1977; Franzen, 1990; Çevik, 1999; Jablonski and Stloukal, 2012; Matur et al., 2022), Bursa (Uğurtaş et al., 2000; Mollov, 2009), Çanakkale [Ida Mountain (Hür et al., 2008) and Gelibolu (Tok and Çiçek, 2014; Kurnaz et al., 2019)], Balıkesir (Türkoğlu, 2023), Kocaeli (Kurnaz et al., 2019), Sakarya (Kurnaz et al., 2019), Düzce (Kurnaz et al., 2019), Bolu (Türkoğlu, 2023), Zonguldak (İlgaz et al., 2013; Kurnaz et al., 2019; Matur et al., 2022), and Samsun (Tok et al., 2015; Kurnaz et al., 2019; Matur et al., 2022).

The first Turkish record of the Italian wall lizard was given from the Anatolian part of İstanbul province. It is thought that the Italian wall lizard was transported to the Marmara Region incidentally,

via ships or other ways caused by humans (Başoğlu and Baran, 1977; Uğurtaş et al., 2000). *P. siculus* is an extremely adaptable species. The specimens of the species from the Safranbolu district of the Karabük province in the Western Black Sea region of Türkiye are reported in the present study. In addition, the pholidolial and morphometric characteristics of the specimens belonging to the new locality are given.

2. Materials and Methods

2.1. Sampling

Two adult male individuals were caught from a locality; Hıdırlık street in the Safranbolu district of the Karabük province (N: 41° 14' 633'' and E: 32° 41' 666'', 445 m a.s.l.) on 24 April 2023 (Fig. 1).



Figure 1. The map indicating the localities of *P. siculus* in Türkiye: 1) İstanbul; 2) Beykoz-İstanbul; 3) Bosphorus-İstanbul; 4) Bursa; 5) İznik-Bursa; 6) Hamdibey-Çanakkale; 7) Çanakkale; 8) Çanakkale; 9) Çanakkale; 10) Atakum-Samsun; 11) Gelibolu-Çanakkale; 12) Mudanya-Bursa; 13) Marmara Islands; 14) Filyos-Zonguldak; 15) İstanbul; 16) Darıca-Kocaeli; 17) Serdivan-Sakarya; 18) Arifiye-Sakarya; 19) Maşukiye-Kocaeli; 20) Sapanca-Sakarya; 21) Arifiye-Sakarya; 22) Arifiye-Sakarya; 23) Ereğli-Zonguldak; 24) Devrek-Zonguldak; 25) Filyos-Zonguldak; 26) Çaycuma-Zonguldak; 27) Gelibolu Çanakkale; 28) Çaycuma-Zonguldak; 29) Kilimli-Zonguldak; 30) Filyos-Zonguldak; 31) Filyos-Zonguldak; 32) Filyos-Zonguldak; 33) Filyos-Zonguldak; 34) Akçakoca-Düzce; 35) Ereğli-Zonguldak; 36) Ereğli-Zonguldak; 37) Filyos-Zonguldak; 38) Güngören-İstanbul; 39) Üsküdar-İstanbul; 40) Tuzla-İstanbul; 41) Beyoğlu-İstanbul; 42) Samandıra-İstanbul; 43) Bursa; 44) Gebze-Kocaeli; 45) Gebze-Kocaeli; 46) Sakarya; 47) Adapazarı-Sakarya; 48) Karesi-Balıkesir; 49) Eskiçağa-Bolu; 50) NewLocality, Safranbolu, Karabük indicated by yellow star.

The individuals of *P. siculus* were taken from a stone wall from an area with sparse herbaceous plants without woody plants (Fig. 2). We observed the individuals during a day excursion between 16:40 and 17:00.



Figure 2. Habitat of *Podarcis siculus* in Hıdırlık street (Safranbolu-Karabük)

After pholidolial examinations and morphometric measurements, we released the lizards into their habitats where they were captured.

2.2. Morphological Data

We examined all pholidolial characters by a stereo microscope and morphometric features of all specimens were measured using a digital caliper with an accuracy of 0.01 mm. All mensural and meristic data were compared with the findings of Çevik (1999), Ilgaz et al. (2013), and Tok et al. (2015). The following pholidolial characteristics were evaluated: supraciliar granules (right–left, SCGa–SCGb), supraciliar plates (right–left, SCPa–SCPb), supralabial plates (right–left, SRLa–SRLb, number of labials anterior to center of eye), inframaxillar plates (right–left, IMA–IMb), transversal series of gular scales between inframaxillar symphysis and collar (MG), collar (C), supratemporals (right–left, STa–STb), ventral plates (transversal and longitudinal, TVP and LVP), femoral pores (right–left, FPa–FPb), subdigital lamellae in the 4th toe (right–left, SDLa–SDLb), transversal series of dorsal scales at the midbody (DS), and number of preanal scales surrounding anals (PA1) and all plates surrounding anals (PA2).

The morphometric measurements were: snout-vent length (SVL), tip of snout to anal cleft; tail length (TL), anal cleft to tip of tail; pileus width (PW), at the widest point between parietal plates; pileus length (PL), tip of snout to posterior margins of parietals; head width (HW), at widest point of

head; head length (HL), tip of snout to posterior margin of ear opening; total body length (TBL), tip of snout to tip of tail.

3. Results

3.1. Morphological Data

Pholidolial characteristics: The numbers of sublabial plates (SRL) were 4-4 (right-left) in both male specimens. The numbers of supraciliar plates (SCP) were 7-6 and 7-7 (right-left) in both specimens, respectively. Other pholidolial characteristics are shown in Table 1.

Morphometric measurements: The TBLs for two male specimens were 240.56 mm and 243.05 mm, respectively. The SVLs were 73.73 mm and 75.80 mm, respectively. In two male specimens, the TLs were 153.91 mm and 156.89 mm, respectively. Other morphometric measurements are shown in Table 1.

Table 1. Pholidolial and morphometric characters of the specimens of *Podarcis siculus* collected from Hıdırlık population (Safranbolu-Karabük)

Characters	1 st ♂	2 nd ♂	Characters	1 st ♂	2 nd ♂
SCGa	12	12	TVP	27	27
SCGb	13	12	LVP	6	6
SCPa	7	7	FPa	23	24
SCPb	6	7	FPb	23	24
SRLa	4	4	DS	66	70
SRLb	4	4	PA1	2	2
SDLa	27	28	PA2	6	6
SDLb	27	28	SVL	73.73	75.80
IMa	6	6	TL	153.91	156.89
IMb	6	6	PW	8.27	8.98
STa	5	5	PL	17.73	18.15
STb	4	5	HW	11.33	12.12
MG	25	26	HL	18.78	19.00
C	11	13	TBL	240.56	243.05

3.2. Color-Pattern Features

The color of the top of the head was brownish and gray in both male specimens. There was the same coloration on the laterals of the head in both specimens, except for green coloration on the supralabial plates (Fig. 3). In both male specimens, the dorsum was greenish up to hind limbs while

it was light brown after the hind limbs. The laterals of the body were brown. There were intensive and circular green spots in both specimens. The ventral was light greenish in both specimens.



Figure 3. The two male individuals of *Podarcis siculus* from Hıdırlık population (Safranbolu- Karabük)

4. Discussion

According to the results of this study, it is understood that the pholidosis and morphometric characteristics of Safranbolu samples are compatible with the characteristics of individuals of the species found in other parts of Türkiye whose information is reported by Bird (1936), Çevik (1999), Uğurtaş et al. (2000), Ilgaz et al. (2013), Tok et al. (2015), and Kurnaz et al. (2019). Based on partial sequences of two mitochondrial genes (16S rRNA and CytB), monophyly was revealed in the Turkish populations of *Podarcis siculus*. The nominate subspecies, *Podarcis siculus siculus* is representative of these lizards in Türkiye (Silva-Rocha et al., 2012; Koç et al., 2018). However, Matur et al. (2022) suggested that the specimens obtained from Türkiye were grouped into two different haplotypes (similar to their geographic isolation) based on their phylogenetic and species delimitation analyzes. The authors concluded that these two haplotype groups are different resource groups and the differentiation of these haplotypes may be at the subspecies level.

Field observations carried out in Türkiye in recent years have revealed that some amphibian and reptile species exist in the country (Bülbül et al., 2016). In addition, these studies have shown that some species known to exist in Türkiye are also found in different geographical regions where they were not previously distributed (Bülbül et al., 2015; Olgun et al., 2015; Candan et al., 2020).

In recent studies based on the *Podarcis siculus*, the presence of the species has been reported in Kocaeli, Sakarya, Düzce, Bolu, and Balıkesir provinces besides the provinces where the

distribution of the species is known (Kurnaz et al., 2019; Türkoğlu, 2023). The findings of our study showing that the species is also present in the Safranbolu district of Karabük province are an indication that the distribution of this species in Türkiye covers more areas than known. It is seen that the distribution of these lizards, which are thought to have come to Türkiye accidentally by ships many years ago and was first seen in İstanbul province and its surroundings, is gradually spreading in the country. It is possible that the species also exists in other provinces in the area from Karabük to Samsun. To reveal this, field studies need to be carried out. Introduction of *P. siculus* in different areas was indicated to be disturbing to autochthonous lacertids, particularly in micro-insular habitats (Nevo et al., 1972; Capula, 2002; Capula and Ceccarelli, 2003; Podnar et al., 2005; Valdeón et al., 2010; Mateo et al., 2011; Carretero and Silva-Rocha, 2015; Ribeiro and Sá-Sousa, 2018). *Podarcis siculus* is thought as both an opportunistic species and an accomplished exotic colonizer, having high ecological tolerance, associated with superior distribution ability (Nevo et al., 1972; Capula and Ceccarelli, 2003; Isailovic et al., 2009; Silva-Rocha et al., 2014; Ribeiro and Sá-Sousa, 2018). Invasive species symbolize one of the main distresses in nature conservation (Schulte, 2012; Ribeiro and Sá-Sousa, 2018). The detriment because of invasive reptiles mostly originates from deterioration and replacement in the local food chains and functions of the ecosystems. This affects sensitive species. Hybridization and competition with native species can happen, and vectorization of new parasites may occur (Kraus, 2009; Fujisaki et al., 2010; Ribeiro and Sá-Sousa, 2018).

It is important to determine the existing range of distribution belonging to the introduced *P. siculus* and evaluate the rate of spatial distinction enforced by the exotic species over the autochthonous species (Ribeiro and Sá-Sousa, 2018). Field observations made in recent years reveal that the distribution area of *Podarcis siculus* in Türkiye is expanding. There is a need to continue detailed field observations in the habitats of this species and other lizard species that are likely to be suppressed in the areas where they are distributed.

Authors' Contributions

Ufuk BÜLBÜL: Carrying out field study, planned and wrote the article.

Sema SARIKURT: Carrying out field study, determining pholidosis characteristics and performing morphometric measurements.

Engin ZAMAN: Carrying out field study.

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that all the rules required to be followed within the scope of "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" have been complied with in all processes of the article, that The Black Sea Journal of Science and the editorial board have no responsibility for any ethical violations that may be encountered, and that this study has not been evaluated in any academic publication environment other than The Black Sea Journal of Science. No experimental procedures have been performed on animals.

References

- Baran, İ. and Atatür, M. K. (1998). *Türkiye Herpetofaunası Kurbağa ve Sürüngenler*, Ankara: Çevre Bakanlığı.
- Başoğlu, M. and Baran, İ. (1977). *Türkiye Sürüngenleri, Kısım 1, Kaplumbağa ve Kertenkeleler*, İzmir: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kitaplar Serisi.
- Bird, C. G. (1936). The distribution of reptiles and amphibians in Asiatic Turkey, with notes on a collection from the vilayets of Adana, Gaziantep, and Malatya, *Annals and Magazine of Natural History*, 18(104), 257-281.
- Bodenheimer, F. S. (1944). Introduction into the knowledge of Amphibia and Reptilia of Turkey. *Revue de la Faculté des sciences de l'Université d'Istanbul. Série B*, 9, 1-78.
- Bülbül, U., Kurnaz, M., Eroğlu, A. İ., Koç, H., and Kutrup, B. (2015). New locality record of *Podarcis tauricus tauricus* (Pallas, 1814) (Squamata: Lacertidae) from the western Black Sea region of Turkey, *Turkish Journal of Zoology*, 39(5), 981-986. <https://doi.org/10.3906/zoo-1411-25>
- Bülbül, U., Kurnaz, M., Eroğlu, A. İ., Szymura, J. M., Koç, H., and Kutrup, B. (2016). First record of *Bombina variegata* (L., 1758) (Anura: Bombinatoridae) from Turkey, *Turkish Journal of Zoology*, 40(4), 630-636. <https://doi.org/10.3906/zoo-1508-40>
- Candan, K., Gül, S., Kumlutaş, Y., Yıldırım, E., and Ilgaz, Ç. (2020). New Locality Record of the Red-Bellied Lizard, *Darevskia parvula* (Lantz & Cyrén, 1913) s.l., from eastern Anatolia, Turkey. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 10(4), 2400-2405. <https://doi.org/10.21597/jist.732691>
- Capula, M. (2002). Genetic evidence of natural hybridization between *Podarcis sicula* and *Podarcis tiliguerta* (Reptilia: Lacertidae). *Amphibia-Reptilia*, 23(3), 313-321.
- Capula, M. and Ceccarelli, A. (2003). Distribution of genetic variation and taxonomy of insular and mainland populations of the Italian wall lizard, *Podarcis sicula*. *Amphibia-Reptilia*, 24(4), 483-495. Retrieved from https://brill.com/view/journals/amre/24/4/article-p483_8.xml
- Carretero, M. A. and Silva-Rocha, I. (2015). La lagartija italiana (*Podarcis sicula*) en la Península Ibérica e islas Baleares. *Boletín de la Asociación Herpetológica Española*, 26(2), 71-75.
- Corti, C., Biaggini, M., and Capula, M., (2011). *Podarcis siculus* (Rafinesque-Schmaltz, 1810). In C. Corti, M. Capula, L. Luiselli, E. Razzetti, and R. Sindaco (Eds.), *Fauna d'Italia: Reptilia*, (pp. 407-417).
- Çevik, İ. E. (1999). Trakya'da yaşayan kertenkele türlerinin taksonomik durumu (Lacertilia: Anguinae, Lacertidae, Scincidae). *Turkish Journal of Zoology*, 23(5), 23-35.
- Franzen, M. (1990). Die Eidechsenfauna (Lacertidae) der Türkei. *Die Eidechse* 1, 3-9.
- Fujisaki, I., Hart, K. M., Mazzotti, F. J., Rice, K. G., Snow, S., and Rochford, M. (2010). Risk assessment of potential invasiveness of exotic reptiles imported to south Florida. *Biological Invasions*, 12(8), 2585-2596. <https://doi.org/10.1007/s10530-009-9667-1>

- Grano, M., Cattaneo, C., and Cattaneo, A. (2011). A case of cannibalism in *Podarcis siculus campestris* De Betta, 1857 (Reptilia, Lacertidae). *Biodiversity Journal*, 2(3), 151-152.
- Hür, H., Uğurtaş, İ. H., and İşbilir, A. (2008). The amphibian and reptile species of Kazdağı National Park. *Turkish Journal of Zoology*, 32(3), 359-362.
- Ilgaz, C., Kumlutaş, Y., and Sözen, M. (2013). New locality record for *Podarcis siculus hieroglyphicus* (Berthold, 1842) (Squamata: Lacertidae) in the western Black Sea region of Anatolia. *Turkish Journal of Zoology*, 37(1), 123-127. <https://doi.org/10.3906/zoo-1205-11>
- Isailovic, J. C., Vogrin M., Corti C., Pérez-Mellado V., Sá-Sousa, P., Cheylan, M., Pleguezuelos, J., Sindaco, R., Romano, A., and Avcı, A. (2009). *Podarcis siculus* (errata version published in 2022). *The IUCN Red List of Threatened Species 2009*: e.T61553A221687194. <https://dx.doi.org/10.2305/IUCN.UK.2009.RLTS.T61553A221687194>.
- Jablonski, D. and Stloukal, E. (2012). Supplementary amphibian and reptilian records from European Turkey. *Herpetozoa*, 25(1/2), 59-65.
- Koç, H., Bülbül, U., Kurnaz, M., Eroğlu A. İ., and Kutrup B. (2018). Phylogenetic relationships of *Podarcis siculus* (Rafinesque-Schmaltz, 1810) and *Podarcis tauricus* (Pallas, 1814) in Turkey, based on mitochondrial DNA, Mitochondrial DNA Part A, 29(5), 664-673.
- Kraus, F. (2009). *Alien reptiles and amphibian. A scientific compendium and analysis (Invading nature: springer series in invasion ecology 4)*. Springer.
- Kurnaz, M., Eroğlu, A. İ., Koç-Gür, H., Bülbül, U., and Kutrup, B. (2019). The potential distribution and morphological data of *Podarcis siculus* (Rafinesque-Schmalstz, 1810) with new locality records from Turkey (Squamata:Sauria:Lacertidae). *Russian Journal of Herpetology*, 26(2), 77-86. <https://doi.org/10.30906/1026-2296-2019-26-2-77-86>
- Mateo, J., Ayres, C., and López-Jurado, L. F. (2011). Los anfibios y reptiles naturalizados en España: historia y evolución de una problemática creciente. *Boletín de la Asociación Herpetológica Española*, 22, 2-42.
- Matur, F., Candan, K., Ilgaz, Ç., Tok, C. V., Sözen, M., Çoğal, M., Yakın, B. Y., Caynak, E.Y., and Kumlutaş, Y. (2022). Species Delimitation Analysis to Reveal the Origin of Turkish *Podarcis siculus siculus* (Rafinesque-Schmaltz, 1810) Populations. *International Journal of Agriculture and Wildlife Science*, 8(2), 340-348. <https://doi:10.24180/ijaws.1027526>
- Mollov I. (2009). A new locality of the Italian Wall Lizard *Podarcis siculus* (Rafinesque-Schmaltz, 1810) from Turkey, *ZooNotes* 6, 1-3.
- Nevo, E., Gorman, G., Soulé, M., Yang, S. Y., Clover, R., and Jovanovic, V. (1972). Competitive exclusion between insular *Lacerta* species (Sauria, Lacertidae). *Oecologia*, 10, 183-190. <https://doi.org/10.1007/BF00347990>
- Olgun, K., Avcı, A., Bozkurt, E., Üzüüm, N., Tural, M., and Olgun, M. F. (2015). Range extensions of two salamanders [*Neurergus strauchii* (Steindachner, 1887) and *Salamandra infraimmaculata* Martens, 1885] (Caudata: Salamandridae) from Anatolia, Turkey. *Russian Journal of Herpetology*, 22(4), 289-296. <https://doi.org/10.30906/1026-2296-2015-22-4-289-296>
- Podnar, M., Mayer, W., and Tvrtkovic, N. (2005). Phylogeography of the Italian wall lizard, *Podarcis sicula*, as revealed by mitochondrial DNA sequences. *Molecular Ecology*, 14(2), 575-588. <https://doi.org/10.1111/j.1365-294X.2005.02427.x>
- Ribeiro, R. and Sá-Sousa, P. (2018). Where to live in Lisbon: urban habitat used by the introduced Italian wall lizard (*Podarcis siculus*). *Basic and Applied Herpetology*, 32, 57-70. <https://dx.doi.org/10.11160/bah.101>
- Rondinini, C., Battistoni, A., Peronace, V., and Teofili, C. (2013). *Lista Rossa IUCN dei Vertebrati Italiani*. Comitato Italiano IUCN e Ministerodell' Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, Roma.
- Schulte, U. (2012). *Origin, climate niche, population genetics and intraspecific hybridization of introduced wall lizard populations in Central Europe* [Ph.D dissertation, Universität Trier].
- Silva-Rocha, I., Salvi, D., and Carretero, M. A. (2012). Genetic data reveal a multiple origin for the populations of the Italian wall lizard *Podarcis sicula* (Squamata: Lacertidae) introduced in the Iberian Peninsula and Balearic Islands, *Italian Journal of Zoology*, 79(4), 502-510. <https://doi.org/10.1080/11250003.2012.680983>
- Silva-Rocha, I., Salvi, D., Harris, D. J., Freitas, S., Davis, C., Foster, J., Deichsel, G., Adamopoulou, C., and Carretero, M. A. (2014). Molecular assessment of *Podarcis sicula* populations in Britain, Greece and Turkey reinforces a multiple-origin invasion pattern in this species. *Acta Herpetologica*, 9(2), 253-258. https://doi.org/10.13128/Acta_Herpetol-14968
- Speybroeck, J., Beukema, W., Bok, B., Van Der Voort, J., and Velikov, I. (2016). *Field Guide to the Amphibians & Reptiles of Britain and Europe*. Bloomsbury Publishing PLC.

- Tok, C. V. and Çiçek, K. (2014). Amphibians and reptiles in the province of Çanakkale (Marmara Region, Turkey), *Herpetozoa*, 27(1/2), 65-76.
- Tok, C. V., Çiçek, K., Hayretdağ, S., Tayhan, Y., and Yakın, B. Y. (2015). Range extension and morphology of the Italian wall lizard, *Podarcis siculus* (Rafinesque-Schmaltz, 1810) (Squamata: Lacertidae), from Turkey. *Turkish Journal of Zoology*, 39(1), 103-109.
- Tuniyev, B. S., Shagarov, L. M., and Arribas, O. J. (2020). *Podarcis siculus* (Reptilia: Sauria: Lacertidae), a new alien species for Russian fauna. *Proceedings of the Zoological Institute RAS*, 324(3), 364-370. <https://doi.org/10.31610/trudyzin/2020.324.3.364>
- Türkoğlu, P. (2023). Distribution extension for *Podarcis siculus* (Rafinesque- Schmaltz, 1810) (Squamata: Lacertidae), from Turkey, *L@CERTIDAE (Eidechsen online)*, 2, 14-21. Retrieved from <https://www.lacerta.de/AS/L@certidae.php>
- Uğurtaş, İ. H., Yildirimhan, H. S., and Öz, M. (2000). Two new localities of *Lacerta sicula hieroglyphica* Berthold, 1842 (Reptilia, Lacertidae). *Turkish Journal of Zoology*, 24(3), 253-256.
- Valdeón, A., Perera, A., Costa, S., Sampaio, F., and Carretero, M. A. (2010). Evidencia de una introducción de *Podarcis sicula* desde Italia a España asociada a una importación de olivos (*Olea europaea*). *Boletín de la Asociación Herpetológica Española*, 21(1), 122-126.

Second-Order Fuzzy Differential Equation with Variable Coefficients

Hülya GÜLTEKİN ÇİTİL^{1*} 

Abstract

This paper is on a fuzzy initial value problem for second-order fuzzy differential equation with variable coefficients. The solution of the problem is solved via fuzzy Laplace transform method. Example is given to illustrate the problem. To interpret the problem and see the results, the graphics of the problem are drawn for each alpha level set.

Keywords: Fuzzy differential equation, Fuzzy function, Fuzzy problem.

Değişken Katsayılı İkinci-Mertebe Fuzzy Diferansiyel Denklem

Öz

Bu çalışma, değişken katsayılı ikinci-mertebe fuzzy diferansiyel denklem için bir fuzzy başlangıç değer problemi üzerinedir. Problemin çözümü fuzzy Laplace dönüşüm yöntemi ile çözülmüştür. Problemi açıklamak için örnek verilmiştir. Problemi yorumlamak ve sonuçları görmek için, her bir alfa seviye seti için problemin grafikleri çizilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fuzzy diferansiyel denklem, Fuzzy fonksiyon, Fuzzy problem.

¹Giresun University, Department of Mathematics, Giresun, Turkey, hulya.citil@giresun.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 06.12.2023

Kabul/Accepted: 22.02.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Introduction

Many studies have been done by several authors in fuzzy differential equations (Khastan and Nieto, 2010; Akın at al., 2016; Gültekin Çitil, 2020; Eljaoui and Melliani, 2023). There are different approaches to interpret the concept of a solution to fuzzy differential equations. The most popular approach is using the Hukuhara differentiability (Buckley and Feuring, 2000; Nieto at. al., 2006; Gültekin Çitil, 2020). The other approach is the strongly generalized differentiability. This approach was studied in many papers (Bede at al, 2007; Nieto at al., 2009; Gültekin Çitil, 2018). Hüllermeier (1997) interpreted fuzzy differential equations as a family of differential inclusions. Some numerical methods were presented in (Gültekin Çitil, 2019; Saqib at al., 2021; Jafaria at al., 2021).

Fuzzy Laplace transform method was introduced by Allahviranloo and Barkhordary Ahmadi (2010). It gives solution satisfying the initial values of fuzzy differential equation directly. Thus, many researchers used fuzzy Laplace transform (Gültekin Çitil, 2020; Samuel and Tahir, 2021; Belhallaj at al. 2023).

The aim of this paper is to research solutions second-order fuzzy differential equation with variable coefficients via fuzzy Laplace transform method.

In section 2, some basic definitions and theorems which will be used later are provided. In section 3, the considered problem is investigated by the fuzzy Laplace transform method. Numerical example are given. In section 4, conclusions are presented.

2. Materials and Methods

Definition 1. A fuzzy number is a function $u: \mathbb{R} \rightarrow [0,1]$ verifying the following assumptions: u is normal, u is convex fuzzy set, u is upper semi-continuous on \mathbb{R} and $cl\{x \in \mathbb{R} | u(x) > 0\}$ is compact, where cl denotes the closure of a subset (Bede and Gal, 2005).

Let \mathbb{R}_F be the set of all fuzzy number on \mathbb{R} .

Definition 2. The α -level set $[u]^\alpha = [\underline{u}_\alpha, \bar{u}_\alpha] = \{x \in \mathbb{R} | u(x) \geq \alpha\}$ of A fuzzy number satisfy the following requirements:

- (a) \underline{u}_α is left-continuous bounded non-decreasing on $(0,1]$, it is right-continuous for $\alpha = 0$,
- (b) \bar{u}_α is left-continuous bounded non-increasing on $(0,1]$, it is right-continuous for $\alpha = 0$,
- (c) $\underline{u}_\alpha \leq \bar{u}_\alpha$, $0 \leq \alpha \leq 1$ (Allahviranloo and Barkhordary Ahmadi, 2010).

Definition 3. Let be $u_1, u_2 \in \mathbb{R}_F$. If there exists $u_3 \in \mathbb{R}_F$ such that $u_1 = u_2 + u_3$ then u_3 is called the Hukuhara difference of u_1 and u_2 , which we denote by $u_1 \ominus u_2$ (Khastan and Nieto, 2010).

Definition 4. Let $g: (a, b) \rightarrow \mathbb{R}_F$ and $t_0 \in (a, b)$.

i) g is said to be (1)-differentiable at t_0 , if there exists $g'(t_0) \in \mathbb{R}_F$ such that for all $h > 0$ sufficiently small, exists $g(t_0 + h) \ominus g(t_0)$, $g(t_0) \ominus g(t_0 - h)$ and the limits hold

$$\lim_{h \rightarrow 0^+} \frac{g(t_0 + h) \ominus g(t_0)}{h} = \lim_{h \rightarrow 0^+} \frac{g(t_0) \ominus g(t_0 - h)}{h} = g'(t_0),$$

ii) g is said to be (2)-differentiable at t_0 , if there exists $g'(t_0) \in \mathbb{R}_F$ such that for all $h > 0$ sufficiently small, exists $g(t_0) \ominus g(t_0 + h)$, $g(t_0 - h) \ominus g(t_0)$ and the limits hold

$$\lim_{h \rightarrow 0^+} \frac{g(t_0) \ominus g(t_0 + h)}{-h} = \lim_{h \rightarrow 0^+} \frac{g(t_0 - h) \ominus g(t_0)}{-h} = g'(t_0) \quad (\text{Patel and Desai, 2017}).$$

Definition 5. Let $g: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}_F$ be a fuzzy function. The fuzzy Laplace transform of g is

$$G(s) = L(g(t)) = \int_0^\infty e^{-st} g(t) dt = \left[\lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_0^\rho e^{-st} \underline{g}(t) dt, \lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_0^\rho e^{-st} \overline{g}(t) dt \right].$$

$$G(s, \alpha) = L([g(t)]^\alpha) = \left[L(\underline{g}_\alpha(t)), L(\overline{g}_\alpha(t)) \right], \text{ where}$$

$$L(\underline{g}_\alpha(t)) = \int_0^\infty e^{-st} \underline{g}_\alpha(t) dt = \lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_0^\rho e^{-st} \underline{g}_\alpha(t) dt,$$

$$L(\overline{g}_\alpha(t)) = \int_0^\infty e^{-st} \overline{g}_\alpha(t) dt = \lim_{\rho \rightarrow \infty} \int_0^\rho e^{-st} \overline{g}_\alpha(t) dt \quad (\text{Patel and Desai, 2017}).$$

Theorem 1. Let $g'(t)$ be an integrable fuzzy function, $g(t)$ is primitive of $g'(t)$ on $(0, \infty]$. If g is (1)-differentiable, then

$$L(g'(t)) = sL(g(t)) \ominus g(0).$$

If g is (2)-differentiable, then

$$L(g'(t)) = (-g(0)) \ominus (-sL(g(t))) \quad (\text{Allahviranloo and Barkhordary Ahmadi, 2010}).$$

Theorem 2. Let $g(t)$ satisfies the condition of existence theorem of Laplace transform and

$$L(g(t)) = G(s),$$

then

$$L(tg(t)) = -G'(s).$$

If $g'(t)$ satisfies the condition of existence theorem of Laplace transform, then

$$L(tg'(t)) = -sG'(s) - G(s).$$

Similarly,

$$L(tg''(t)) = -s^2G'(s) - 2sG(s) + g(0) \quad (\text{Patel and Desai, 2017}).$$

3. Findings and Discussion

We investigate the problem with variable coefficient

$$\begin{cases} xu'' = -[\mu]^\alpha u' \\ u(0) = [\omega]^\alpha \end{cases}, \tag{1}$$

via fuzzy Laplace transform,

$$[\mu]^\alpha = [\underline{\mu}_\alpha, \bar{\mu}_\alpha], [\omega]^\alpha = [\underline{\omega}_\alpha, \bar{\omega}_\alpha]$$

are positive symmetric triangular fuzzy numbers, u is positive fuzzy function and Laplace transform of u is $L(u(x)) = U(s), x > 0$.

From the equation (1), we obtain the equation

$$-s^2 U'(s) - 2sU(s) + u(0) = -[\lambda]^\alpha (sU(s) \ominus u(0))$$

via fuzzy Laplace transform method. From this, we have

$$-s^2 \underline{U}'_\alpha(s) - 2s \underline{U}_\alpha(s) + \underline{u}_\alpha(0) = -\underline{\mu}_\alpha s \underline{U}_\alpha(s) + \underline{\mu}_\alpha \underline{u}_\alpha(0), \tag{2}$$

$$-s^2 \bar{U}'_\alpha(s) - 2s \bar{U}_\alpha(s) + \bar{u}_\alpha(0) = -\bar{\mu}_\alpha s \bar{U}_\alpha(s) + \bar{\mu}_\alpha \bar{u}_\alpha(0). \tag{3}$$

The equations (2) and (3) give the equations

$$\underline{U}'_\alpha(s) + \frac{2-\underline{\mu}_\alpha}{s} \underline{U}_\alpha(s) = \frac{(1-\underline{\mu}_\alpha)\underline{\omega}_\alpha}{s^2}, \tag{4}$$

$$\bar{U}'_\alpha(s) + \frac{2-\bar{\mu}_\alpha}{s} \bar{U}_\alpha(s) = \frac{(1-\bar{\mu}_\alpha)\bar{\omega}_\alpha}{s^2}. \tag{5}$$

Solving the equations (4) and (5), $\underline{U}_\alpha(s)$ and $\bar{U}_\alpha(s)$ are obtained as

$$\underline{U}_\alpha(s) = \frac{\underline{\omega}_\alpha}{s} + \underline{c}_\alpha \frac{1}{s^{2-\underline{\mu}_\alpha}} \tag{6}$$

$$\bar{U}_\alpha(s) = \frac{\bar{\omega}_\alpha}{s} + \bar{c}_\alpha \frac{1}{s^{2-\bar{\mu}_\alpha}}, \tag{7}$$

where $[c]^\alpha = [\underline{c}_\alpha, \bar{c}_\alpha]$ is arbitrary fuzzy number.

Taking the inverse Laplace transform of (6) and (7), we find the lower and upper solutions of the problem as

$$\underline{u}_\alpha(x) = \underline{\omega}_\alpha + \underline{c}_\alpha x^{1-\underline{\mu}_\alpha},$$

$$\bar{u}_\alpha(x) = \bar{\omega}_\alpha + \bar{c}_\alpha x^{1-\bar{\mu}_\alpha}.$$

So, the fuzzy solution of the problem (1) is

$$[u(x)]^\alpha = [\underline{u}_\alpha(x), \bar{u}_\alpha(x)].$$

This solution must be a valid fuzzy function.

Example 1. We consider the fuzzy problem

$$\begin{cases} xu'' = -[1]^\alpha u' \\ u(0) = [2]^\alpha \end{cases}, \tag{8}$$

where

$$[1]^\alpha = [\alpha, 2 - \alpha], [2]^\alpha = [1 + \alpha, 3 - \alpha].$$

The solution of the problem (8) is

$$\begin{cases} \underline{u}_\alpha(x) = 1 + \alpha + \underline{c}_\alpha x^{(1-\alpha)} \\ \bar{u}_\alpha(x) = 3 - \alpha + \bar{c}_\alpha x^{(\alpha-1)} \end{cases}, [c]^\alpha = [\underline{c}_\alpha, \bar{c}_\alpha] \tag{9}$$

$$[u(x)]^\alpha = [\underline{u}_\alpha(x), \bar{u}_\alpha(x)]. \tag{10}$$

The solution (9)-(10) of the problem (8) must be a valid fuzzy function. So, the graphs of the solution is analyzed:

I) Let $[c]^\alpha = [\underline{c}_\alpha, \bar{c}_\alpha]$ be positive fuzzy number. For example, $[c]^\alpha$ be $[1]^\alpha = [\alpha, 2 - \alpha]$.

Then, the solution is

$$\begin{cases} \underline{u}_\alpha(x) = 1 + \alpha + \alpha x^{(1-\alpha)} \\ \bar{u}_\alpha(x) = 3 - \alpha + (2 - \alpha)x^{(\alpha-1)} \end{cases}, \tag{11}$$

$$[u(x)]^\alpha = [\underline{u}_\alpha(x), \bar{u}_\alpha(x)]. \tag{12}$$

II) Let $[c]^\alpha = [\underline{c}_\alpha, \bar{c}_\alpha]$ be negative fuzzy number. For example, $[c]^\alpha$ be $[-1]^\alpha = [-2 + \alpha, -\alpha]$.

In this case, the solution is

$$\begin{cases} \underline{u}_\alpha(x) = 1 + \alpha + (\alpha - 2)x^{(1-\alpha)} \\ \bar{u}_\alpha(x) = 3 - \alpha - \alpha x^{(\alpha-1)} \end{cases}, \tag{13}$$

$$[u(x)]^\alpha = [\underline{u}_\alpha(x), \bar{u}_\alpha(x)]. \tag{14}$$

From Definition 2 and since $[u(x)]^\alpha$ positive fuzzy function;

The solution (11)-(12) is a valid fuzzy function for $0 \leq x \leq 9$ according to Figure 1, for $0 \leq x \leq 0.7.8732$ according to Figure 2 and for $0 \leq x \leq 7.59375$ according to Figure 3.

Also, the solution (12)-(13) is a valid fuzzy function for $0.111111 \leq x \leq 1$ according to Figure 4, for $0.127013 \leq x \leq 2.44541$ according to Figure 5 and for $0.131687 \leq x \leq 7.59375$ according to Figure 6.

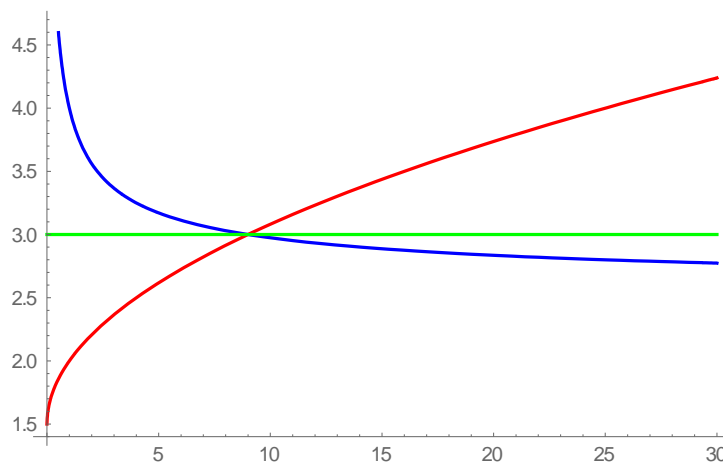


Figure 1. Graphic of the solution (11)-(12) for $\alpha = 0.5$

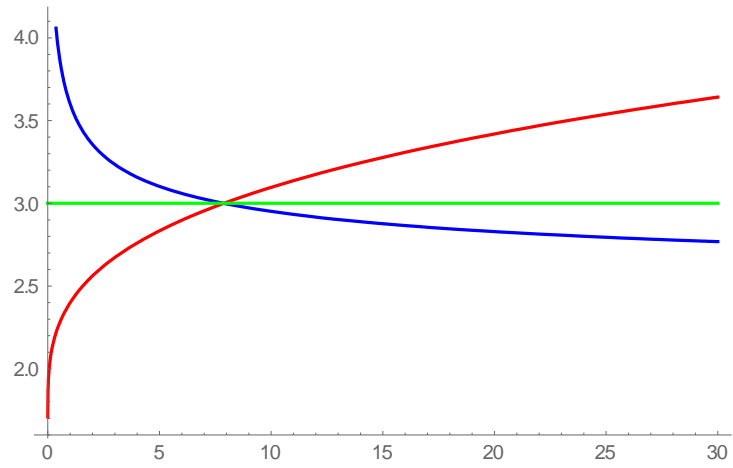


Figure 2. Graphic of the solution (11)-(12) for $\alpha = 0.7$

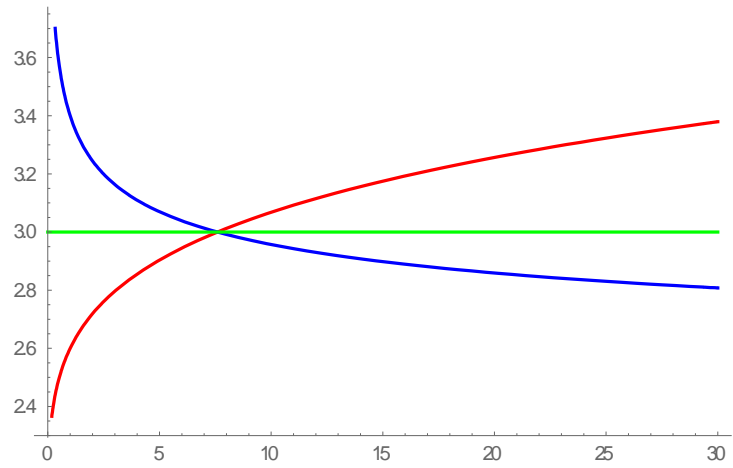


Figure 3. Graphic of the solution (11)-(12) for $\alpha = 0.8$

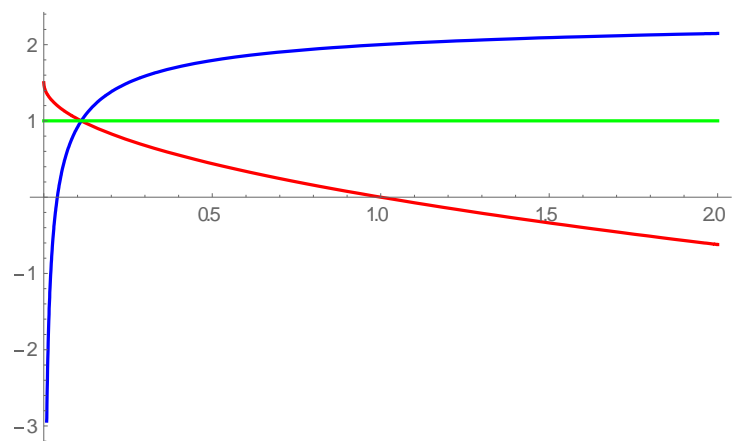


Figure 4. Graphic of the solution (13)-(14) for $\alpha = 0.5$

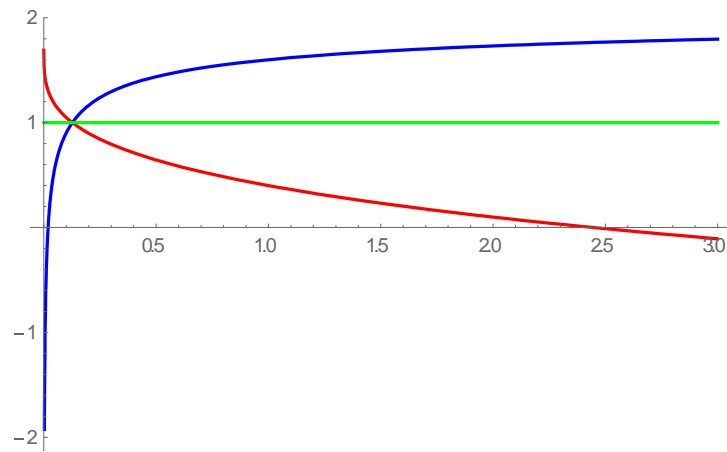


Figure 5. Graphic of the solution (13)-(14) for $\alpha = 0.7$

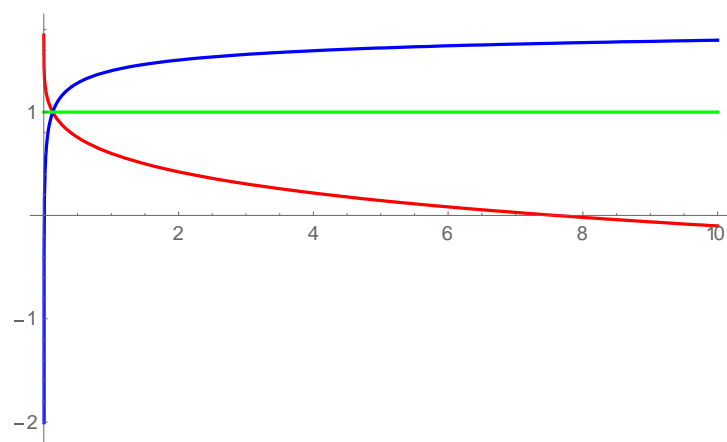


Figure 6. Graphic of the solution (13)-(14) for $\alpha = 0.8$

Red $\rightarrow \underline{u}_\alpha(x)$, Blue $\rightarrow \bar{u}_\alpha(x)$, Green $\rightarrow \bar{u}_1(x) = \underline{u}_1(x)$.

4. Conclusions and Recommendations

In this study, we research an initial value problem for second-order fuzzy differential equation with variable coefficients using the fuzzy Laplace transform method. We give numerical example to illustrate the problem. The graphics of the solutions are drawn for each alpha level set. We search whether the solutions are valid fuzzy functions or not.

It is seen that if the arbitrary fuzzy number in the solution is positive, the interval in which the solution is a valid fuzzy function decreases as the alpha level set increases. Also, if the arbitrary fuzzy number in the solution is negative, the interval in which the solution is a valid fuzzy function decreases as the alpha level set increases.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that all the rules required to be followed within the scope of "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" have been complied with in all processes of the article, that The Black Sea Journal of Science and the editorial board have no responsibility for any ethical violations that may be encountered, and that this study has not been evaluated in any academic publication environment other than The Black Sea Journal of Science.

References

- Allahviranloo T. and Barkhordari Ahmadi M. (2010). Fuzzy Laplace transforms, *Soft Computing*, 14(3), 235–243.
- Akın Ö., Khaniyev T., Bayeğ S. and Türkşen B. (2016), Solving a second order fuzzy initial value problem using the heaviside function, *Turkish Journal of Mathematics and Computer Science*, 4, 16–25.
- Bede B. and Gal S. G. (2005). Generalizations of the differentiability of fuzzy-number-valued functions with applications to fuzzy differential equations, *Fuzzy Sets and Systems*, 151, 581–599.
- Bede B., Rudas I. J. and Bencsik A. L. (2007), First order linear fuzzy differential equations under generalized differentiability, *Information Sciences*, 177, 1648–1662.
- Belhallaj Z., Melliani S., Elomari M. and Chadli L. S. (2023). Application of the intuitionistic fuzzy Laplace transform method for resolution of one dimensional wave equations, *International Journal of Difference Equations*, 18(1), 211-225.
- Buckley J. J. and Feuring T. (2000). Fuzzy differential equations, *Fuzzy Sets and Systems* 110, 43-54.
- Eljaoui E. and Melliani S. (2023). A study of some properties of fuzzy Laplace transform with their applications in solving the second-order fuzzy linear partial differential equations, *Advances in Fuzzy Systems*, 2023 Article ID 7868762, 1-15.
- Hüllermeier E. (1997). An approach to modelling and simulation of uncertain dynamical systems, *International Journal of Uncertainty, Fuzziness and Knowledge-Based Systems*, 5, 117–137.
- Gültekin Çitil H. (2018). The relationship between the solutions according to the noniterative method and the generalized differentiability of the fuzzy boundary value problem, *Malaya Journal of Matematik*, 6(4) 781-787.
- Gültekin Çitil H. (2019), Comparisons of the exact and the approximate solutions of second-order fuzzy linear boundary value problems, *Miskolc Mathematical Notes*, 20(2) 823–837.
- Gültekin Çitil H. (2020). On third-order fuzzy differential equations by fuzzy Laplace transform, *J. BAUN Inst. Sci. Technol.*, 22(1), 345-353.
- Gültekin Çitil H. (2020). The problem with fuzzy eigenvalue parameter in one of the boundary conditions, *An International Journal of Optimization and Control: Theories & Applications*, 10(2), 159-165.
- Gültekin Çitil H. (2020). Solutions of fuzzy differential equation with fuzzy number coefficient by fuzzy Laplace transform, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 73(9), 1191-1200.
- Jafaria R., Yub W., Razvarzb S. and Gegovc A. (2021). Numerical methods for solving fuzzy equations: A survey, *Fuzzy Sets and Systems*, 404, 1–22.
- Khastan A. and Nieto J. J. (2010). A boundary value problem for second order fuzzy differential equations, *Nonlinear Analysis*, 72 (9-10), 3583-3593.
- Nieto J. J., Rodríguez-López R., Franco D. (2006). Linear first-order fuzzy differential equation, *International Journal of Uncertainty Fuzziness Knowledge-Based Systems*, 14, 687-709.
- Nieto J. J., Khastan A. and Ivaz K. (2009). Numerical solution of fuzzy differential equations under generalized differentiability, *Nonlinear Analysis: Hybrid Systems*, 3, 700-707.
- Patel K. R. and Desai N. B. (2017). Solution of fuzzy initial value problems by fuzzy Laplace transform, *Kalpa Publications in Computing*, 2, 25-37.
- Patel K. R., Desai N. B. (2017). Solution of variable coefficient fuzzy differential equations by fuzzy Laplace transform, *International Journal on Recent and Innovation Trends in Computing and Communication*, 5(6), 927-942.

- Samuel M. Y. and Tahir A. (2021). Solution of first order fuzzy partial differential equations by fuzzy Laplace transform method, *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, 14(2), 37 – 51.
- Saqib M., Akram M., Bashir S. and Allahviranloo T. (2021). Numerical solution of bipolar fuzzy initial value problem, *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 40(1), 1309-1341.

Anaerobik Sindirimdeki Demir, Nikel ve Krom İz Elementlerin En İyi Konsantrasyonunun Cevap Yüzey Yöntemi ile Belirlenmesi

Mehtap ERŞAN^{1*}, Halil ŞENOL²

Öz

Anaerobik sindirim (AS) süreci, karmaşık endüstriyel organik atıkların enerji açısından zengin metana dönüştürülmesi ve bunun standartlaşması için güncel çalışmalar ilgi çekicidir. Tavuk gübresinin AS'i ile metan üretimi bu standartta uygun bir alternatiftir. Ancak, esas olarak organik tavuk gübresinin tekli metan verimi oldukça düşük olabiliyor. Bu nedenle, tavuk gübresinin AS verimini arttırmak için küçük ölçekli kesikli tipte metan potansiyel analizlerinde Cr, Fe ve Co ilavesinin (sırasıyla 0-5, 0-150 ve 0-30 mg/l konsantrasyonlarında) etkisini tartışıldı. En uygun optimizasyon değerinin bulunması için Cevap Yüzey Yönteminin Box Behnken Tasarımı uygulanmıştır. Optimizasyon ve model denklemi yüksek doğrulukta ve uygun performansta başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Ön işlemsiz tavuk gübresinin metan verimi 235 ml/g uçucu katı (UK) iken optimum koşullardaki (Fe: 28,6 mg/l, Co:16,2 mg/l ve Cr: 3,66 mg/l) metan verimi 267,5 ml/g UK değerinde bulunmuştur ve bu koşullardaki metan verimi ön işlemsiz metan verimine göre %13,6 kadar artırılmıştır. Bu çalışma kesikli sistemlerde ve laboratuvar ölçeğinde Cr, Fe ve Co iz elementlerinin anaerobik ortama eklenmesi ile substratın metan verimini başarılı bir şekilde artırdığını gösterdi. Bu nedenle gelecek çalışmaların pilot ölçekte Cr, Fe ve Co iz elementlerinin anaerobik ortama eklenmesi ile metan veriminin test edilmesi gereklidir.

Anahtar kelimeler: Biyogaz, Metan, İz elementler, Cevap yüzey yöntemi

Determination of the Optimal Concentration of Iron, Nickel and Chromium Trace Elements in Anaerobic Digestion by Response Surface Method

Abstract

Current studies for the anaerobic digestion (AD) process, the conversion of complex industrial organic wastes into energy-rich biomethane, and its standardization are of interest. Biomethane production by AD of chicken manure is an alternative that complies with this standard. However, mainly the monobiomethane yield of organic chicken manure can be quite low. Therefore, the effect of Cr, Fe and Co addition (at concentrations of 0-5, 0-150 and 0-30 mg/L, respectively) in small-scale batch-type biomethane potential analyzes to increase the AD of chicken manure was discussed. Box Behnken Design of the Response Surface Method was applied to find the most appropriate optimization value. The optimization and model equation were successfully achieved with high accuracy and favorable performance. While the methane yield of untreated chicken manure was 235 ml/g volatile solids (VS), the biomethane yield under optimum conditions (Fe: 28,6 mg/L, Co:16,2 mg/L ve Cr: 3,66 mg/L) was found to be 267.5 ml/g VS. Methane yield under these conditions was increased by 13.6% compared to the methane yield untreated. This study showed that the addition of trace elements Cr, Fe and Co to the anaerobic environment in batch systems and on a laboratory scale successfully increased the methane yield of the substrate. For this reason, future studies need to test the methane yield by adding Cr, Fe and Co trace elements to the anaerobic environment on a pilot scale.

Keyword: Biogas, Methane, Trace elements, Response surface method.

¹Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Sivas Türkiye, mersan@cumhuriyet.edu.tr

²Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, halil.senol@giresun.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 08.12.2023

Kabul/Accepted: 14.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Enerji ihtiyacı haliyle bugün önemli bir sorun oluşturuyor. Dünya enerji ihtiyacını ortalama; %30,3 kömür, %33,1 petrol, %5 nükleer enerji ve %23,7 doğal gaz olmak üzere toplamda yaklaşık olarak %90'ını tükenmekte olan enerji kaynaklarından sağlamaktadır (Qi et al., 2021). Büyüyen nüfus ve ekonomiler enerji sorunları yaratmış, doğal kaynaklar tükenmiş ve büyük miktarlarda hayvan gübresi ve ürün samanı üretilmiştir. Bu nedenlerden dolayı insanlar enerji sıkıntısı ve çevre kirliliği ile karşı karşıya kalmaktadır. Hayvan gübresi ve mahsul samanının enerji üretimi için iyi adaylar olduğu iyi bilinmektedir. Sonuç olarak enerji geri kazanımı, çevre sorunlarını eş zamanlı çözerek enerji sorunlarını azaltmanın en yararlı yolu olduğu için birçok araştırmacı tarafından enerji geri kazanımına çok önem verilmiştir. Hayvan gübresi için yaygın olarak kullanılan bertaraf yöntemleri kompostlama, biyogazlaştırma, depolama ve biyohidrojen üretimi vb.'dir. Bu tekniklerin dezavantajları katı yabancı maddelerin üretilmesi, düşük verim ve kötü sağlık koşullarıdır. Anaerobik sindirim (AS), çeşitli türdeki organik atıkları arıtabilme yeteneğine sahiptir ve en etkili biyolojik atık arıtma süreçlerinden biridir ve besin maddelerinin korunması ve organik maddelerin uzaklaştırılması gibi birçok avantaja sahiptir. Atık hacmini azaltır ve zoonotik patojenleri ve parazitleri ortadan kaldırır. AS, organik madde stabilizasyonu açısından atıktan enerjiye dönüştürme çözümü için en muhtemel seçenektir (Lin et al., 2007).

Tarımsal faaliyetler arasında kümes hayvanları sektörü büyük miktarlarda organik atık üreten en önemli faaliyetlerden biridir. Tüm dünyada üretilen büyük miktardaki tavuk gübresi, bu organik atıkların kontrolsüz bir şekilde çevreye bırakılması, yüzey sularının ötrofikasyonu, toprak ve yeraltı sularının kirlenmesi ve insan sağlığı gibi ciddi çevresel risklere yol açması nedeniyle çevre dostu bir yönetime ihtiyaç duymaktadır. Tavuk gübresi, biyolojik olarak parçalanabilen organik maddesinin yüksek olması nedeniyle (kg uçucu katı başına 450 L biyogaz) anaerobik sindirim için oldukça uygun bir substrattır. Tavuk gübresi yönetiminde anaerobik çürütmenin bir diğer önemli avantajı, koku probleminin azalması ve yüksek metan üretiminin ardından elektriğe ve ısıya dönüştürülmesidir (Karaalp et al., 2015).

AS aşamasında tek başına tavuk gübresindeki uçucu katıların (UK) tam olarak sindirilmemesi gibi sorunlar olabilir. Buna bir çözüm olarak metan oluşumunu hızlandıran ve verimi artırabilen makro ve mikrobeyinlerim prosese ilave edilmesi gerekebilir. Mikrobeyinler metanojenez aşamasını hızlandırarak metan üretimine katkıda bulunabilir (Mancini et al., 2018). AS'de makro (Fe, Ca, Na, Mg, P, K, C, O ve H) ve mikro (Ni, Co, Mn, Cu, W ve Mo) elementler gerekli olduğundan, eser element konsantrasyonları başarılı bir AS'de mikroorganizmaların büyümesi ve metabolik aktivitelerin performansı için ayrıca çok önemlidir (Zhang et al., 2007). AS için yeterli ve dengeli seviyelerde sağlanması gerekir. Ayrıca iz elementler kofaktör ve koenzimler olarak aktif bir role

sahiptir (Zhang et al., 2013). Fe, anaerobik çürütme işlemi için en çok çalışılan eser elementlerden biridir. Fe'nin asetik asidin metana dönüşüm verimliliği üzerindeki etkisi bildirilmiştir (Preeti Rao & Seenayya, 1994). Asetatın metan içine anaerobik fermantasyonunun Fe, Co ve Ni'nin sırasıyla 1 kg/m³ gün, 100 mg/m³ gün ve 200 mg/m³ gün minimum gereksinimlerine sahip olduğu bildirilmiştir (Takashima et al., 1990). Fe, Ni, Co, Mo, Se ve W' de en yaygın olarak incelenen iz elementlerdir ve anaerobik aşı mekanizmalarını etkilediği bilinmektedir (Demirel & Scherer, 2011).

Literatür, her substratın kendine özgü gereksinimleri olduğunu belirten, çeşitli iz element konsantrasyonu aralığına sahip birçok rapordan oluşmaktadır (Schattauer et al., 2011). Bu nedenle bazal ortamdaki her bir eser elementin anaerobik mikroorganizmalar için benzersiz roller oynaması nedeniyle, daha yüksek metan üretim performansları için optimum konsantrasyonların belirlenmesi çok önemlidir. Deneysel çalışmaların istatistiksel ve matematiksel teknikler uygulanması günümüzde oldukça yaygın tekniklerdendir. Bu bağlamda en kullanışlı deneysel tasarım tekniklerinden biri, çalışılan parametreler için işleme değişkenlerinin optimum seviyelerinin belirlenmesi için etkili ve çok yönlü bir metodolojik araç olan Cevap Yüzey Yöntemi (CYY)'nin Box-Benken Tasarımı (BBT)'dir (Can & Ersan, 2013).

Son yıllarda, birçok çalışma iz elementlerin anaerobik süreçlerdeki rolüne odaklanmıştır (Choong et al., 2016). Farklı iz elementlerin gıda atığı, atık su çamuru ve enerji bitkilerinin AS'i üzerindeki etkisi büyük ölçüde araştırılmış ve iz elementlerin ilavesinin biyogaz üretimi üzerinde olumlu etkileri gözlemlenmiştir (Zandvoort et al., 2006). Buna karşılık, tarımsal kalıntılarla çalışan biyogaz reaktörlerinin iz elementlerin gereklilikleri, bu tür hammaddelerin genellikle düşük bir temel iz elementlerin içeriği göstermesine rağmen, bilimsel literatürde nadiren rapor edilmiştir (Mancini et al., 2018). Mikrobiyal büyüme ve tüm anaerobik fermantasyon süreci, iz elementlerin optimal tedarikine ve bunların mikroorganizmalar tarafından kullanılabilirliğine bağlıdır. Demir (Fe), nikel (Ni), kobalt (Co), molibden (Mo), selenyum (Se) ve tungsten (W) gibi iz elementler için metanojenik arkelerin gerekliliği belgelenmiştir (Glass & Orphan, 2012). Ancak, önerilen değerler geniş bir konsantrasyon aralığına yayılmıştır; bu, belirli bir iz elementlerin varlığının, mikroorganizmaların iz elementi alıp onu enzimlerin katalitik merkezine dahil edebildiği anlamına gelmediğini düşündürmektedir. Bu nedenle AS sürecinde iz elementlerin tekli, ikili ve üçlü şekilde eklenmesi ile bunların mikroorganizmalar üzerindeki etkilerinin daha iyi anlaşılmasına ihtiyaç vardır.

Bu çalışmanın amacı anaerobik biyoproseslerde en çok kullanılan iz elementler arasında olan Fe ve Co'a ilaveten Cr iz elementinin anaerobik sürece olan en iyi konsantrasyon etkisini incelemektir. Bu kapsamda CYY'nin BBT için toplam 17 farklı deney koşulu oluşturuldu ve her bir koşul için metan verimi ml/g UK biriminde belirlendi.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Substrat ve Aşı Hazırlama

Anaerobik konsorsiyum (aşı), bir atık su arıtma tesisi üzerinde çalışan anaerobik biyoreaktörden sağlandı. Granül aşı, yaklaşık 50 g/L'lik bir uçucu askıda katı konsantrasyonuna sahipti (Keskin et al., 2019). Substrat olarak tavuk gübresi kullanılmıştır (Mustafa et al., 2018). Aşı/substrat oranı 1,0 olarak seçildi. Bu oran literatürde en sık kullanılan orandır (Şenol, 2020). Aşı ve substratın fizikokimyasal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Substrat ve aşının fizikokimyasal parametreleri

Parametre	Substrat	Aşı
Toplam katı (TK) (%m/m)	27,5 ± 1,1	9,1 ± 0,5
Uçucu katı (UK) (%m/m)	22,4 ± 2,0	5,0 ± 0,7
pH	4,66 ± 0,1	7,66 ± 0,1

2.2. Metan Testleri ve Analitik Yöntemler

Substratların AS testleri mezofilik koşullar altında (35 ± 2 °C) 'de metan verimini test etmek amacıyla 500 ml toplam hacime sahip (400 ml sulu karışım ve 100 ml kafa boşluğu) kesikli tipte çalışan özel yapım bir anaerobik biyoreaktör kullanıldı. Reaktöre toplamda 400 ml hacime kadar substrat ve aşı ile doldurulacak olup aşı/substrat oranı uçucu katı temeline göre 1,0 olarak alındı (Şenol et al., 2020). Reaktörün hava boşluğunda bulunan oksijen miktarı azot gazı ile 5 dakika boyunca süpürüldü (Zheng et al., 2014). AS'de mikroorganizmaların ışıktan etkilenmemesi için reaktör dış yüzeyi alüminyum folyo ile kaplandı (Papirio, 2020). AS boyunca reaktör içerisindeki sulu karışım 12 saatte bir arayla 150 rpm değerinde 10 dakika karıştırıldı. Elde edilen biyogaz hacmi suyun yer değiştirme prensibine göre belirlendi. Metan hacmi her üç günde bir ölçülecek olup CH₄ içeriği biyogaz ölçüm cihazı ile belirlendi (Şenol, 2020). Toplam katı ve uçucu katı analizleri APHA standartlarına göre yapıldı (Apha, 1985). Analizlerin hepsi iki tekrarlı yapıldı ve standart sapmalar eklendi.

2.3. Box Benhken Analizi ve Deney Tasarımı

CYY deney tasarımı olan BBT, bağımsız değişken ve sonuçlar (bağımlı değişkenler) arasındaki ilişkiyi tahmin etmek için en yaygın kullanılan istatistiksel yöntemdir. Ayrıca BBT çoklu bağımsız

değişkenlerinin olduğu durumlarda optimizasyon açısından en az deney sayısı veren tasarımlardan biri olduğu için bu çalışmada kullanıldı (Şenol et al., 2020). Fe, Co ve Cr ön işlemlerin farklı konsantrasyonlarda uygulandığı deneysel tasarım analizi toplam 17 adet farklı deney koşulu Tablo 2'de verilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Metan verimlerini ve oranlarını arttırmak amacıyla AS prosesinde yer alan mikroorganizmaların büyümesi ve enzimatik aktiviteleri için optimum iz elementleri temini gereklidir. Toplam miktardan ziyade biyolojik olarak kullanılabilir miktarın ölçülmesi, mikrobiyal konsorsiyuma iz elementlerin yeterli tedariki hakkında daha iyi bilgi sağlar (Molaey et al., 2018). Bu kapsamda tavuk gübresinin anaerobik sindirim sürecinde Fe, Co ve Cr iz elementlerinin en iyi konsantrasyonu belirlemek için kontrol dahil olmak üzere 18 farklı deney koşulu çalışıldı (Tablo 2).

3.1. Box-Behnken Tasarım Sonuçları

Metan verimine yönelik BBT matrisi yanıt değişkeni olarak kullanılmıştır; BBT tarafından tahmin edilen metan verimleri, Cr, Co ve Fe konsantrasyonları Tablo 2'de verilmiştir. Elde edilen değerler, NaOH ön işlemi (A), Fe (B) ve Co (C) arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için yanıt analizine tabi tutuldu. CYT tasarımıyla önerilen 17 reaktör (Run), Cr (A), Fe (B) ve Co (C) arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için farklı kombinasyonları ile hazırlandı ve metan verim sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. En yüksek metan verimi 289.9 ml/g UK değerinde meydana gelmiş olup 13. deney koşulunda Cr 2,5 mg/L ve Co 30 mg/L konsantrasyonlarında meydana gelmiştir.

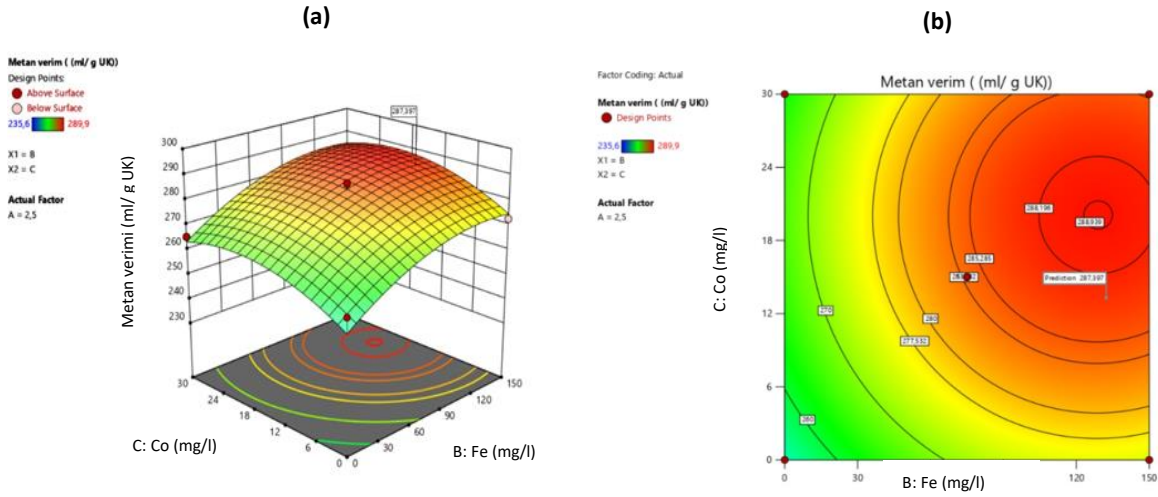
Tablo 2. BBT tarafından önerilen deneylerin sonuçları

Çalışma	Cr (mg/l)	Fe (mg/l)	Co (mg/l)	Metan verimi (ml/g UK)
0	0	0	0	235,6
1	5	0	15	286,7
2	2,5	75	15	272,6
3	2,5	150	0	260,3
4	0	0	15	259,2
5	2,5	0	0	253,8
6	5	75	0	257,0
7	0	75	0	280,2
8	0	75	30	286,7
9	2,5	75	15	279,1
10	2,5	150	30	286,4

11	2,5	75	15	259,1
12	5	75	30	265,4
13	2,5	0	30	289,9
14	0	150	15	286,7
15	2,5	75	15	286,3
16	2,5	75	15	274,7
17	5	150	15	265,0

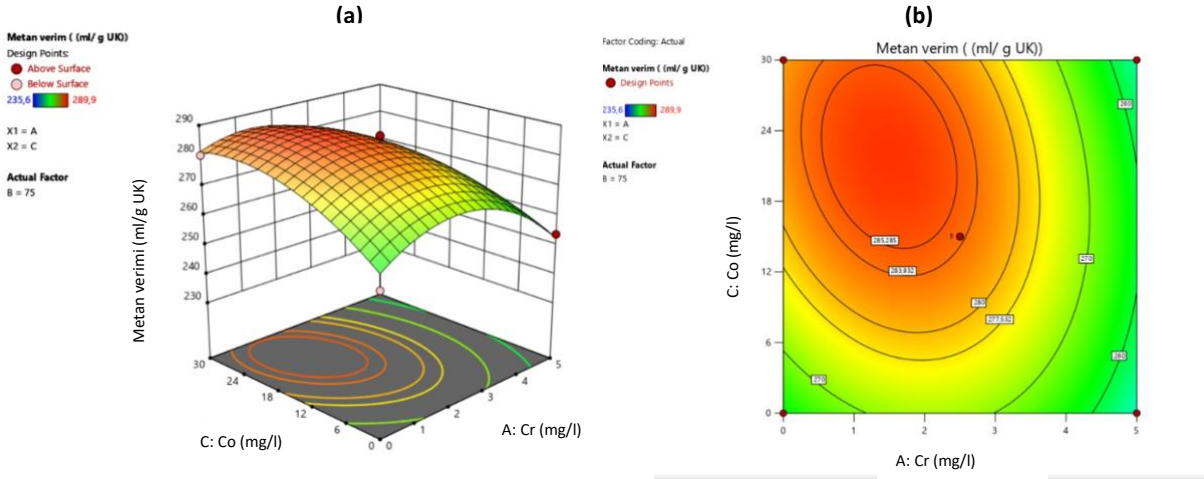
3.2. Bağımsız Değişkenler Arası Etkileşimler

Fe'nin metan üretimi üzerindeki uyarıcı etkisi başka yerlerde de rapor edilmiştir. Bir çalışmada belediye katı atıklarının organik fraksiyonunun ve mezbaa kalıntılarının anaerobik olarak birlikte sindirilmesi sırasında Fe ilavesine bağlı olarak uçucu yağ asiti konsantrasyonunun azaldığını bildirildi; bu, yarı sürekli laboratuvar ölçekli reaktörlerde metanojenik toplulukların artmasıyla da desteklendi (Moestedt et al., 2016). Metan üretim verimleri ve oranları sırasıyla %9 ve %35 arttı. Mikrobiyal enzimlerin aktivitesini uyarmanın yanı sıra, Fe ilavesinin gübre veya kentsel katı atıkların ve kayın talaşı yüklü reaktörlerde sülfid inhibisyonunu pozitif yönde etkisiz hale getirdiği de gözlemlenmiştir (Hansen et al., 1999). Sülfür, demir sülfür olarak çökeltir ve bunun sonucunda biyogaz üretim verimine fayda sağlanır. Bu nedenle, bu çalışmalar, biyolojik olarak daha hızlı parçalanabilen malzemelerin AS'sinin, pirinç samanı gibi karmaşık lignoselülozik substratlara göre Fe dozajından daha fazla fayda sağladığını göstermektedir. Ek olarak, yarı sürekli bir operasyonel strateji kullanıldığında, reaktöre eklenen iz elementlerinin, aşı/substrat karışımında halihazırda mevcut olan elementlerin etkisine üstün geliyor gibi görünmektedir (Pastor-Poquet et al., 2019). Aslında, metanojenik arkeler için daha yüksek organik yüklemelerin ve daha zor koşulların kullanılması, ekstra iz elementlerin eklenmesi gerektiğini savunuyor. AS testleri için Co'nun Fe ile eklenmesi, Co'nun hem asetoklastik hem de hidrojenotrofik metanogenez yollarında (yani asetil-metanogenez yollarında yer alan çeşitli enzimler için ko-faktör olarak kabul edilen önemine rağmen) metan veriminin arttırılması açısından önemli etkilere yol açmıştır (Romero-Güiza et al., 2016).



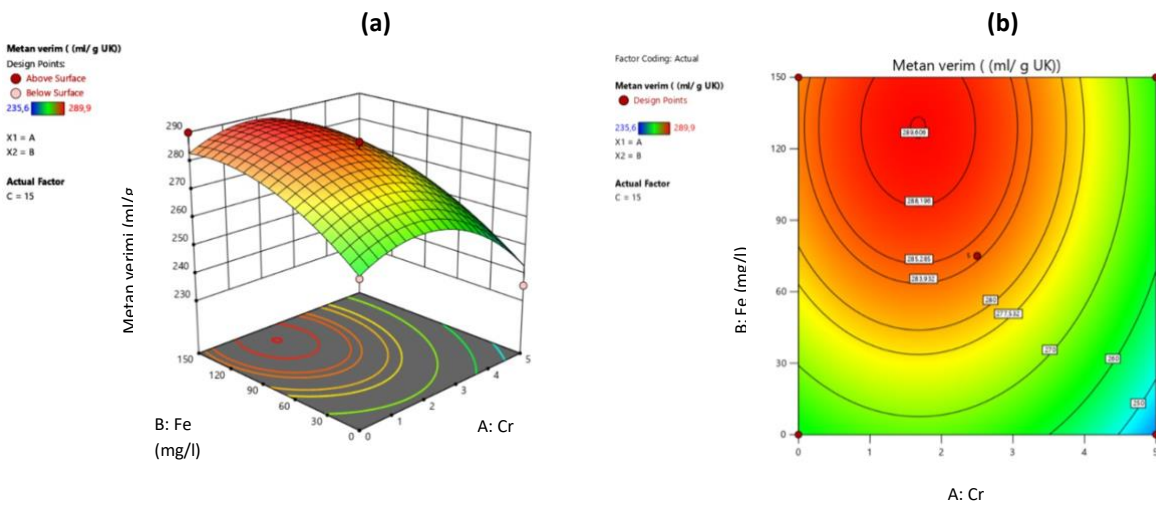
Şekil 1. (a) Fe (B) – Co (C) konsantrasyonları ile metan verimi için 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği ve (b) Fe (B) –Co (C) konsantrasyonları ile metan verimi için kontur plot grafiği

Şekil 1’de Co ve Fe konsantrasyonlarına karşılık gelen metan verimi için üç boyutlu yanıt yüzeyleri grafiği ve Fe (B) – Co (C) konsantrasyonları ile metan verimi için kontur plot grafiği verilmiştir. Ön işlemsiz tavuk gübresinin mezofilik koşullar altında metan verimi 235,6 ml/g UK değerindedir ve bu değer literatürde daha önce beyan edilen 202.62 ml/g UK değerine yakın olması nedeniyle makul bir sonuçtur (Şenol, 2020b). Fe ve Co konsantrasyonlarını içeren en yüksek metan verimi 289,9 ml/g UK ve en düşük metan verimi ise 235,6 ml/g UK olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 1’de Fe ve Co konsantrasyonu arttıkça metan verimine katkısı bir dereceye kadar olumlu görülmektedir ve Fe’in yaklaşık 90 mg/L den daha yüksek konsantrasyonları da nispeten toksik etki yaptığı söylenebilir. Önceki bir çalışmada Fe ve Co eklendikten sonra metan verimleri en fazla sırasıyla %23 ve %48’lik arttı (Mancini et al., 2019). Bu çalışmada ise Fe ve Co eklenmesi ile maksimum metan verimi %23 kadar artmıştır ve rapor edilen literatür ile tutarlılık göstermektedir.



Şekil 2. Cr (A) – Co (C) konsantrasyonları ile metan verimi için 3 boyutlu yanıt yüzeyi ve Cr (A) – Co (C) konsantrasyonları ile metan verimi için kontur plot grafiği

Şekil 2’de benzer şekilde Co ve Cr konsantrasyonlarına karşılık gelen metan verimi için üç boyutlu yanıt yüzeyleri grafiği ve Şekil 3 ile bağlantılı olarak Cr – Co konsantrasyonları ile metan verimi için kontur plot grafiği verilmiştir. Cr ve Co konsantrasyonlarını içeren en yüksek metan verimi 289,9 ml/g UK ve en düşük metan verimi ise 235,6 ml/g UK olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 2’de Co konsantrasyonu sabit tutulduğunda Cr konsantrasyonu arttıkça metan verimi bir dereceye kadar artmıştır ve Cr konsantrasyonu sabit alındığında Co’nun yaklaşık 25 mg/l’ye kadar metan verimini artırdığı söylenebilir. Yine benzer şekilde Cr konsantrasyonu %4’e kadar metan verimini artırmış olup, %5’e kadar çıktıkça nispeten toksik etki gösterdiği görülmektedir.



Şekil 3. Fe (B) – Cr (A) konsantrasyonları ile metan verimi için 3 boyutlu yanıt yüzeyi ve Fe (B) – Cr (A) konsantrasyonları ile metan verimi için kontur plot grafiği

Şekil 3'te Fe (B) – Cr (A) konsantrasyonları ile metan verimi için 3 boyutlu yanıt yüzeyi ve metan verimi için kontur plot grafiği verilmiştir. İz element eklenen ve eklenmeyen substratın metan verimlerinin 235 ile 289 ml/g UK değerlerinde değişiklik gösterdiği açıktır ve bu durum literatür tarafından desteklenmektedir (Şenol, 2020). Şekil 3 (a)'da Cr konsantrasyonu sabit alındığında Fe konsantrasyonu arttıkça metan veriminde arttığı açıktır. Tersine Fe konsantrasyonu sabit alındığında NaOH konsantrasyonu arttıkça metan verimi azalmıştır. Literatürde inek gübresi ve kümes hayvanı altlığı atıklarıyla dolu, günlük beslenen toplu çürütücüleri stabilize etmek için yaklaşık 250 mg/l'lik bir Fe konsantrasyonu kullanıldığında ve uçucu yağ asitlerinin artan kullanımına ve artan metanojen sayısına bağlı olarak metanojenlerin %40 oranında arttığı gözlemlenmiştir (Preeti Rao & Seenayya, 1994). Dolayısıyla Fe ilavesi hem asetik asit tüketimini arttırmak hem de biyogaz üretim verimini arttırmak açısından faydalı olmuştur. Buna karşılık, kullanılan aşımın iz elementi eksikliği olan bir reaktörden toplanmış olması durumunda, metan üretimini arttırmak ve süreci ve biyokütleyi daha sağlam hale getirmek için Fe'nin harici eklenmesi gerekli olacaktır veya mikroorganizmalar üzerindeki olumlu etkisi için akut bir inhibitör gözlemlenmeye izin verecektir.

3.3. Önerilen modelin denklemi ve ANOVA'sı

Cr, Fe ve Co konsantrasyonlarına bağlı metan verimini veren denklem yukarıda verilmiştir. Bu denkleme göre, NaOH ön işlemi, Co ve Fe konsantrasyonlarının her biri metan verimi üzerinde doğrudan etkiye sahiptir. Fe ve Co'nun birincil etkisi metan verimi üzerindedir. Cr ve Co konsantrasyonları birlikte uygulandığında bunun metan verimini doğrudan artırabileceği gözlemlendi. Ancak Co ve Cr dozu, eş zamanlı Cr ve Fe eklenmesi kadar etkili değildi. Ayrıca Cr, Fe ve Co'nun metan üretimi üzerinde ikinci dereceden etkisi vardı.

$$Y = 284,24 - 9,24.A + 10,76B + 5,15C - 0,050AB - 4,47AC + 0,075BC + 830,58A^2 + 236,53B^2 + 247,70C^2 \quad (1)$$

(Y: metan verimi, A: Cr, B: Fe ve C: Co)

Çoklu regresyon analizleri uygulanarak sonuçlar ikinci dereceden bir polinom denklemi ile ifade edilebilir (Açıkel et al., 2010). Gerçek değerlerin bir fonksiyonu olarak elde edilen denklem aşağıdaki gibidir. BBT tarafından oluşturulan matematiksel regresyon modeli Tablo 3'te verilmiştir. Modelin yeterliliğini değerlendirmek için varyans analizi (ANOVA) kullanıldı. Denklemin istatistiksel önemi bir F testiyle doğrulandı ve ilgili tüm veriler yine Tablo 3'te sunuldu. F değeri 7,40 olarak bulunmuştur ve bu değer modelin oldukça anlamlı olduğunu gösterir. 0,05'ten küçük bir P değeri, model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterdi. Kuadratik regresyon modeli, modelin anlamlı olduğunu gösterdi ($p < 0,05$). P değeri, her parametrenin etkileşim gücü de dahil olmak üzere katsayıların önemini kontrol etmek için bir araç görevi görür. Değişkenlerin önemi ne kadar yüksek olursa, P değeri o kadar küçük olur (Wang et al., 2013). Deney tasarımının değerleri AB, AC, BC ve

B^2 ve C^2 hariç çok anlamlı görünmektedir. R^2 değerleri 1'e ne kadar yakınsa, tahmin edilen ve deneysel değerler arasındaki korelasyon o kadar iyi olur (Safari et al., 2018). Metan verimi için R^2 değerinin 0,9049 olması modelin doğruluğunu göstermektedir. R^2 -kuadratik denkleminin değeri 0,9049 olarak bulunmuştur. Bu, metan verimindeki %99,04'lük değişimin model tarafından açıklanabileceğini ve yalnızca yaklaşık %0,96'sının kapsam dışında olduğunu gösterdi. Bu nedenle bu çalışmada kuadratik model seçilmiştir. 0,9807'lik düzeltilmiş R^2 , modelin yüksek anlamlılığını gösterdi. 0,7826'lık tahmin edilen R^2 , metan verimi için tahmin edilen ve deneysel değerler arasında iyi bir uyum olduğunu gösterdi. 0,9539'luk tahmini R^2 değeri aynı zamanda R^2 Adj ile makul yakınlık ta gösterdi. BBT' nin amacı, hangi deneysel parametrelerin sinyal ürettiğini, yani herhangi bir gürültüyle karşılaştırıldığında hangilerinin büyük olduğunu tespit etmektir. 'Hassaslık yeterliliği ' sinyal-gürültü oranını ölçer ve bunun 4'ten büyük olması arzu edilir (Safari et al., 2018). Bu oranın 30.467 olması yeterli bir sinyal olduğunu gösterdi. Değişim katsayısı (%Cv), verilerin ortalamaya göre kalan değişiminin bir ölçüsüdür; Cv ne kadar yüksek olursa deneyin güvenilirliği o kadar düşük olur (Wang et al., 2013) . Bu çalışmada %2,62'lik Cv değeri deneyin daha yüksek bir güvenilirliğe sahip olduğunu gösterdi. Press değeri ne kadar küçük olursa modele uyum o kadar yüksek olur (Jose & Madhu, 2014). Bu çalışmada Press değeri 7777 olarak bulunmuştur. Ayrıca 2,79 olan "Uyum Eksikliği F-değeri" bunun önemsiz olduğunu göstermiştir. Gürültü nedeniyle "Uyum Eksikliği F-değeri" oluşma ihtimali yalnızca %17 idi. Modelde sırasıyla 7,09 ve 270,49 standart sapma ve ortalama buldu. Bu değerler önceki çalışmalar ile uyumludur (Açikel et al., 2010; Jose & Madhu, 2014; Safari et al., 2018).

Tablo 3. Modelin ANOVA'sı

Source	Kareler toplamı	DF	Kareler Ortalaması	F-değeri	p-değeri	Uyum değerleri
Model	3351	9	372,3	7,4	0,0076	Anlamlı
A-Cr	682	1	682,6	13,5	0,0078	
B-Fe	926	1	926,6	18,4	0,0036	
C-Co	216	1	212,1	4,22	0,0791	
AB	0,010	1	0,010	0,0002	0,9891	
AC	80,10	1	80,10	1,59	0,2475	
BC	0,022	1	0,022	0,0004	0,9837	
A^2	830	1	830,5	16,5	0,0048	
B^2	236	1	236,5	4,7	0,0668	
C^2	247	1	247,7	4,9	0,0620	
Kalıntı	352	7	50,32			
Uyum eksikliği	238	3	79,47	2,8	0,1732	Anlamlı değil
Mutlak hata	113	4	28,46			
Cor Total	3703	16				
Ayarlı R^2	0,781					

Tahmini R²	0,9807
Cv	%2,62
Press	7777

Tablo 4'te en iyi metan verimine göre optimum konsantrasyon değerleri verilmiştir. Burdaki en uygun Fe değerine yakın literatür bulguları önceki çalışmada benzer şekilde (yaklaşık 28 mg/l) beyan edilmiştir (Keskin et al., 2019).

Tablo 4. Optimum konsantrasyon verimi

Parametre	Optimum konsantrasyon değerleri
Cr	3,66 mg/l
Fe	28,57 mg/l
Co	16,19 mg/l
Metan verimi	267,53 ml/g UK

Bu çalışma sadece kesikli reaktörlerin laboratuvar ölçekte Cr, Fe ve Co iz elementlerinin ortama eklenmesi ile metan verimlerindeki artışları doğrulamaktadır. Fakat bu geçerliliğin genel kabul görmesi için sadece laboratuvar ölçekte değil hem pilot ölçekte hem de sürecin sürekli veya yarı sürekli reaktörlerde değerlendirilmesini ve ilgili mikrobiyal toplulukların kapsamlı bir şekilde incelenmesini gereklidir.

4. Sonuç

İz element eksikliğinde substrat türü en önemli faktör olduğundan, başarılı bir anaerobik çürütme işlemi için iz elementlerin optimum konsantrasyonları dikkatli bir şekilde belirlenmelidir. Tavuk gübresinin AS'sini arttırmak için küçük ölçekli toplu metan potansiyeli analizlerinde iz element takviyesi (Fe, Co ve Cr) ilavesinin etkisini tartışıldı. Reaktöre eklenen Cr, Fe ve Co konsantrasyon aralıkları sırasıyla 0-5, 0-150 ve 0-30 mg/l değerinde alındığında en uygun optimizasyon aralığının bulunması için CYY'nin box BBT uygulandı ve optimizasyon ve model denklemi yüksek doğrulukta ve uygun performansta başarılı bir şekilde elde edildi. Ön işlemsiz tavuk gübresinin metan verimi 235 ml/g UK iken optimum koşullardaki (Fe: 28,6 mg/l, Co:16,2 mg/l ve NaOH: %3,66) metan verimi 267,5 ml/g UK olarak elde edildi. Optimum koşullardaki metan verimi ön işlemsiz metan verimine göre %13,6 kadar artırılmıştır. CYY'nin BBT'si, zaman ve malzeme tüketen faktöriyel tarama çalışmaları yerine, bazal ortamın iz element konsantrasyonu için etkili bir alternatiftir. Bu çalışmada geliştirilen optimize edilmiş en iyi konsantrasyon değerleri, laboratuvar ölçeğinde veya pilot ölçekli deneylerde kullanılabilir.

Teşekkür

Bu çalışma Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi (CÜBAP) tarafından M-2022-842 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. İlgili kuruma yazarlar tarafından teşekkür etmeyi bir borç biliriz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

Kaynaklar

- Açikel, Ü., Erşan, M., Açikel, Y.S. 2010. Optimization of critical medium components using response surface methodology for lipase production by *Rhizopus delemar*. *Food and Bioproducts Processing*, 88(1), 31-39.
- Apha, A. 1985. Standard methods for the examination of water and wastewater. Apha Washington.
- Can, O., Ersan, M. 2013. Response surface methodology for optimizing the marination conditions during the processing of rainbow trout fillets. *J. Anim. Plant Sci*, 23(6), 1595-1602.
- Choong, Y.Y., Norli, I., Abdullah, A.Z., Yhaya, M.F. 2016. Impacts of trace element supplementation on the performance of anaerobic digestion process: A critical review. *Bioresource technology*, 209, 369-379.
- Demirel, B., Scherer, P. 2011. Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane. *Biomass and bioenergy*, 35(3), 992-998.
- Glass, J.B., Orphan, V.J. 2012. Trace metal requirements for microbial enzymes involved in the production and consumption of methane and nitrous oxide. *Frontiers in microbiology*, 3, 61.
- Hansen, K.H., Angelidaki, I., Ahring, B.K. 1999. Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure. *Water research*, 33(8), 1805-1810.
- Jose, P., Madhu, G. 2014. Optimization of process parameters affecting biogas production from organic fraction of municipal solid waste via anaerobic digestion. *International Journal of Bioengineering and Life Sciences*, 8(1), 43-48.

- Karaalp, D., Doruk, N., Dizge, N., Keskinler, B., Azbar, N. 2015. A novel solution for biogas applications in poultry industry: CLAMBS approach. *Journal of Bioprocessing & Biotechniques*, 5(2), 1.
- Keskin, T., Arslan, K., Karaalp, D., Azbar, N. 2019. The determination of the trace element effects on basal medium by using the statistical optimization approach for biogas production from chicken manure. *Waste and Biomass Valorization*, 10(9), 2497-2506.
- Lin, J.-T., Zhang, J.-S., Su, N., Xu, J.-G., Wang, N., Chen, J.-T., Chen, X., Liu, Y.-X., Gao, H., Jia, Y.-P. 2007. Safety and immunogenicity from a phase I trial of inactivated severe acute respiratory syndrome coronavirus vaccine. *Antiviral therapy*, 12(7), 1107-1114.
- Mancini, G., Papirio, S., Lens, P.N., Esposito, G. 2019. A preliminary study of the effect of bioavailable Fe and Co on the anaerobic digestion of rice straw. *Energies*, 12(4), 577.
- Mancini, G., Papirio, S., Riccardelli, G., Lens, P.N., Esposito, G. 2018. Trace elements dosing and alkaline pretreatment in the anaerobic digestion of rice straw. *Bioresource Technology*, 247, 897-903.
- Moestedt, J., Nordell, E., Yekta, S.S., Lundgren, J., Martí, M., Sundberg, C., Ejlertsson, J., Svensson, B.H., Björn, A. 2016. Effects of trace element addition on process stability during anaerobic co-digestion of OFMSW and slaughterhouse waste. *Waste management*, 47, 11-20.
- Molaey, R., Bayrakdar, A., Sürmeli, R.Ö., Çalli, B. 2018. Influence of trace element supplementation on anaerobic digestion of chicken manure: Linking process stability to methanogenic population dynamics. *Journal of Cleaner Production*, 181, 794-800.
- Mustafa, A.M., Li, H., Radwan, A.A., Sheng, K., Chen, X. 2018. Effect of hydrothermal and Ca (OH) 2 pretreatments on anaerobic digestion of sugarcane bagasse for biogas production. *Bioresource technology*, 259, 54-60.
- Papirio, S. 2020. Coupling acid pretreatment and dosing of Ni and Se enhances the biomethane potential of hazelnut skin. *Journal of Cleaner Production*, 262, 121407.
- Pastor-Poquet, V., Papirio, S., Trably, E., Rintala, J., Escudié, R., Esposito, G. 2019. Semi-continuous mono-digestion of OFMSW and co-digestion of OFMSW with beech sawdust: Assessment of the maximum operational total solid content. *Journal of environmental management*, 231, 1293-1302.
- Preeti Rao, P., Seenayya, G. 1994. Improvement of methanogenesis from cow dung and poultry litter waste digesters by addition of iron. *World Journal of microbiology and Biotechnology*, 10(2), 211-214.
- Preeti Rao, P., Seenayya, G. 1994b. Improvement of methanogenesis from cow dung and poultry litter waste digesters by addition of iron. *World Journal of microbiology and Biotechnology*, 10, 211-214.
- Qi, N., Zhao, X., Zhang, L., Gao, M., Yu, N., Liu, Y. 2021. Performance assessment on anaerobic co-digestion of Cannabis ruderalis and blackwater: Ultrasonic pretreatment and kinetic analysis. *Resources, Conservation and Recycling*, 169, 105506.
- Romero-Güiza, M., Vila, J., Mata-Alvarez, J., Chimenos, J., Astals, S. 2016. The role of additives on anaerobic digestion: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 1486-1499.
- Safari, M., Abdi, R., Adl, M., Kafashan, J. 2018. Optimization of biogas productivity in lab-scale by response surface methodology. *Renewable Energy*, 118, 368-375.
- Schattauer, A., Abdoun, E., Weiland, P., Plöchl, M., Heiermann, M. 2011. Abundance of trace elements in demonstration biogas plants. *Biosystems engineering*, 108(1), 57-65.
- Şenol, H. 2020. Anaerobic digestion of hazelnut (*Corylus colurna*) husks after alkaline pretreatment and determination of new important points in Logistic model curves. *Bioresource technology*, 300, 122660.
- Şenol, H. 2020. Identification of new critical points for logistics model in cumulative methane yield curves after co-digestion of apple pulp and chicken manure with sulphuric acid pretreatment and a new modelling study. *International Journal of Energy Research*, 44(7), 6078-6087.
- Şenol, H., Erşan, M., Görgün, E. 2020. Optimization of temperature and pretreatments for methane yield of hazelnut shells using the response surface methodology. *Fuel*, 271, 117585.
- Takashima, M., Speece, R., Parkin, G.F. 1990. Mineral requirements for methane fermentation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 19(5), 465-479.
- Wang, X., Yang, G., Li, F., Feng, Y., Ren, G. 2013. Response surface optimization of methane potentials in anaerobic co-digestion of multiple substrates: dairy, chicken manure and wheat straw. *Waste management & research*, 31(1), 60-66.
- Zandvoort, M., Van Hullebusch, E., Feroso, F.G., Lens, P. 2006. Trace metals in anaerobic granular sludge reactors: bioavailability and dosing strategies. *Engineering in life sciences*, 6(3), 293-301.
- Zhang, C., Su, H., Tan, T. 2013. Batch and semi-continuous anaerobic digestion of food waste in a dual solid-liquid system. *Bioresource Technology*, 145, 10-16.
- Zhang, R., El-Mashad, H.M., Hartman, K., Wang, F., Liu, G., Choate, C., Gamble, P. 2007. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresource technology*, 98(4), 929-935.

Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y. 2014. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. Progress in energy and combustion science, 42, 35-53.

Newtonyen Olmayan Ölçülebilir Kümeler Üzerine Bir Not

Oğuz OĞUR^{1*}, Zekiye GÜNEŞ²

Öz

Bu çalışmada, ilk olarak sayılabilir çoklukta ν –ölçülebilir kümenin kesişiminin ve bazı koşullar altında birleşiminin de ν –ölçülebilir olduğu gösterildi. Bunun yanında Newtonyen olmayan ${}^{\nu}G_{\delta}$ ve ${}^{\nu}F_{\sigma}$ küme tanımları verilerek, ilgili teoremler elde edildi. Ayrıca Newtonyen olmayan anlamda Cantor mükemmel küme tanımlandı ve ölçü teorisinde önemli örneklerden olan sayılamaz fakat ölçüsü sıfır olan Cantor kümesi Newtonyen olmayan anlamda genelleştirildi.

Anahtar Kelimeler: Newtonyen Olmayan Ölçü, ν –ölçülebilir küme, ν –Cantor Küme

A Note on Non-Newtonian Measurable Sets

Abstract

In this study, it was first shown that the intersection of a countably large number of ν –measurable sets and their union under some conditions are also ν –measurable. Besides, the relevant theorems were obtained, by giving non-Newtonian set definitions ${}^{\nu}G_{\delta}$ and ${}^{\nu}F_{\sigma}$. In addition, the Cantor perfect set was defined in a non-Newtonian sense, and the Cantor set, which is an important example in measure theory being uncountable but has zero measure, was generalized in a non-Newtonian sense.

Keywords: Non-Newtonian Measure, ν –measurable set, ν –Cantor Set.

¹Giresun University, Department of Mathematics, Giresun, Turkey, oguz.ogur@giresun.edu.tr

²Giresun Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Matematik Bölümü, Giresun, Turkey, zekiyeakkaya52@gmail.com

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 15.12.2023

Kabul/Accepted: 05.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Geçmişten günümüze matematik, mühendislik, finans, ekonomi, tıp, biyomedikal gibi birçok uygulama alanına sahip olan Newtonyen olmayan kalkülüs, 1967-1970 yılları arasında Michael Grossmann ve Robert Katz tarafından klasik analize bir alternatif olarak oluşturulmuştur.

Newtonyen olmayan kalkülüsün temelini oluşturan "Non-Newtonian Calculus" isimli kitap, 1972 yılında Michael Grossmann ve Robert Katz tarafından yayınlanmıştır (Grossman & Katz, 1972). Daha sonra Newtonyen olmayan kalkülüs Michael Grossmann tarafından geliştirilerek geometrik, kuadratik ve harmonik hesap sınıfları elde edilmiştir (Grossmann, 1979; Grossmann, 1983).

Newtonyen olmayan analizde elde edilen bazı çalışmalara örnek verecek olursak; Çakmak ve Başar Newtonyen olmayan dizi uzayları (Çakmak & Başar, 2012), Duyar ve Oğur Newtonyen olmayan reel sayıların topolojisi (Duyar & Oğur, 2017), Duyar ve Sağır Newtonyen olmayan açık kümelerin Lebesgue ölçüsü (Duyar & Sağır, 2017), Oğur ve Demir Newtonyen olmayan Lebesgue ölçüsü (Oğur & Demir, 2019) üzerinde çalışmalar yapmışlardır.

Bu çalışmada Duyar ve Sağır'ın "Non-Newtonian Comment Of Lebesgue Measure in Real Numbers" adlı çalışması (Duyar & Sağır, 2017) ile Demir'in "Reel Sayılarda Newtonyen Olmayan Lebesgue Ölçüsünün Bazı Özellikleri" adlı yüksek lisans tezinden (Demir, 2019) faydalanarak Newtonyen olmayan ölçülebilir kümelerin eksik kalan bazı özellikleri verilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde kullanılacak bazı temel tanım ve teoremler verilecektir.

Tanım 1. ν , görüntü kümesi A olan bir üreteç olsun. Her $\dot{p}, \dot{q} \in A$ olmak üzere, bu üretece göre aşağıdaki işlemler ve sıralama bağıntısı ile oluşan yapıya ν –aritmetik denir.

$$\nu - \text{toplama} \quad \dot{p} \dot{+} \dot{q} = \nu\{\nu^{-1}(\dot{p}) + \nu^{-1}(\dot{q})\}$$

$$\nu - \text{çıkarma} \quad \dot{p} \dot{-} \dot{q} = \nu\{\nu^{-1}(\dot{p}) - \nu^{-1}(\dot{q})\}$$

$$\nu - \text{çarpma} \quad \dot{p} \dot{\times} \dot{q} = \nu\{\nu^{-1}(\dot{p}) \times \nu^{-1}(\dot{q})\}$$

$$\nu - \text{bölme} (\nu^{-1}(\dot{q}) \neq 0) \quad \dot{p} \dot{/} \dot{q} = \nu\{\nu^{-1}(\dot{p})/\nu^{-1}(\dot{q})\}$$

$$\nu - \text{sıralama} \quad \dot{p} \dot{\leq} \dot{q} = \nu\{\nu^{-1}(\dot{p}) \leq \nu^{-1}(\dot{q})\}$$

$\mathbb{R}_\nu = \mathbb{R}(N) = \{\nu(x) : x \in \mathbb{R}\}$ kümesine Newtonyen olmayan gerçek sayı kümesi denir (Grossman & Katz, 1972).

Tanım 2. \mathbb{R}_ν deki $(\dot{a}, \dot{b})_N$ ν – açık aralığının ölçüsü

$$m_N(\dot{a}, \dot{b})_N = \nu\left(m\left(\nu^{-1}(\dot{a}), \nu^{-1}(\dot{b})\right)\right)$$

şeklinde tanımlanır (Duyar & Sağır, 2017).

Tanım 3. \mathbb{R}_ν de boş olmayan bir G ν –açık kümesinin Newtonyen olmayan ölçüsü birleşen aralıklarının Newtonyen olmayan ölçülerinin toplamıdır. Yani

$$m_N(G) = \nu \sum_k m_N(\delta_k)$$

Ayrıca

$$m_N(G) = \nu \sum_k m_N(\dot{x}_k, \dot{y}_k)_N = \nu \sum_k \dot{y}_k \dot{x}_k$$

Burada $\delta_k = (\dot{x}_k, \dot{y}_k)_N$ ile tanımlıdır (Duyar & Sağır, 2017).

Tanım 4. \mathbb{R}_ν de tanımlı boş olmayan ν –sınırlı, ν –kapalı F kümesinin ölçüsü

$$m_N F = \nu \{m(\nu^{-1}(A), \nu^{-1}(B)) - m(\nu^{-1}(C_S^F))\}$$

şeklinde tanımlanır. Burada $S = [A, B]_N$, F kümesini içeren en küçük ν –kapalı aralık. Burada $C_S^F = S - F$ kümesi ν –açık kümedir. Yukarıdaki tanım tekrar düzenlenirse

$$m_N F = B \dot{-} A \dot{-} m_N C_S^F$$

elde edilir (Duyar & Oğur, 2017; Oğur & Demir, 2019).

Tanım 5. Boş olmayan ν –sınırlı bir K kümesinin Newtonyen olmayan dış ölçüsü, K kümesini içeren tüm ν –sınırlı, ν –açık kümelerin ölçülerinin en büyük alt sınırıdır. Yani

$$m^*_N K = \nu \inf_{K \subset G} \{m_N G\}$$

ile tanımlanır (Oğur & Demir, 2019).

Tanım 6. Boş olmayan ν –sınırlı bir K kümesinin Newtonyen olmayan iç ölçüsü, K kümesinin içerdiği tüm ν –kapalı kümelerin ölçülerinin en küçük üst sınırıdır. Yani

$$m_{*N} K = \nu \sup_{F \subset K} \{m_N F\}$$

ile tanımlanır (Oğur & Demir, 2019).

Teorem 1. ν –sınırlı bir E kümesi verilsin. Eğer E kümesi ikişer ikişer ayrık ν –ölçülebilir E_k kümelerin sonlu ya da sayılabilir sonsuz kümelerinin birleşimi şeklinde yazılabiliyorsa E , ν –ölçülebilirdir ve

$$m_N E = N \sum_k m_N E_k$$

eşitliği sağlanır (Demir, 2019).

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada, ilk olarak sayılabilir çoklukta ν –ölçülebilir kümenin kesişiminin ve bazı koşullar altında birleşiminin de ν –ölçülebilir olduğu gösterilecektir. Bunun yanında Newtonyen olmayan νG_δ ve νF_σ küme tanımları verilecek ve ilgili teoremler elde edilecektir. Ayrıca

Newtonyen olmayan anlamda Cantor mükemmel küme tanımı verilecek, ölçü teorisinde önemli örneklerden olan sayılamaz fakat ölçüsü sıfır olan Cantor kümesi Newtonyen olmayan anlamda verilecektir.

Teorem 2. Sayılabilir sayıda ν –ölçülebilir kümenin kesişimi ν –ölçülebilirdir.

İspat. E_k kümeleri ν –ölçülebilir kümeler olmak üzere, $E = \bigcap_{k=1}^{\infty} E_k$ olsun. E_k kümeleri ν –ölçülebilir olduğundan $\nu^{-1}(E_k)$ kümeleri ölçülebilirdir. Dolayısıyla $\bigcap_{k=1}^{\infty} \nu^{-1}(E_k)$ kümesi de ölçülebilirdir. Ayrıca

$$\bigcap_{k=1}^{\infty} \nu^{-1}(E_k) = \nu^{-1}\left(\bigcap_{k=1}^{\infty} E_k\right) = \nu^{-1}(E)$$

yazılabileceğinden $\nu^{-1}(E)$ ölçülebilirdir. Dolayısıyla E kümesi ν –ölçülebilir bir kümedir.

Teorem 3. E_1, E_2, E_3, \dots kümeleri ν –ölçülebilir olsun.

$$E_1 \subset E_2 \subset E_3 \subset \dots$$

ise ve

$$E = \bigcup_{k=1}^{\infty} E_k$$

kümesi ν –sınırlı bir küme ise

$$m_N E = \lim_{n \rightarrow \infty} [m_N E_n].$$

İspat. E_1, E_2, E_3, \dots kümeleri ν –ölçülebilir olduğundan, $\nu^{-1}(E_1), \nu^{-1}(E_2), \nu^{-1}(E_3), \dots$ kümeleri ölçülebilir kümelerdir. Yine

$$E_1 \subset E_2 \subset E_3 \subset \dots$$

olduğundan,

$$\nu^{-1}(E_1) \subset \nu^{-1}(E_2) \subset \nu^{-1}(E_3) \subset \dots$$

yazılır. Ayrıca

$$E = \bigcup_{k=1}^{\infty} E_k$$

olduğundan

$$\nu^{-1}(E) = \nu^{-1}\left(\bigcup_{k=1}^{\infty} E_k\right) = \bigcup_{k=1}^{\infty} \nu^{-1}(E_k)$$

olur. E ν –sınırlı olduğundan $\nu^{-1}(E)$ sınırlı olup

$$\begin{aligned} m\nu^{-1}(E) &= \lim_{n \rightarrow \infty} [m\nu^{-1}(E_n)] \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\nu^{-1}\left(\nu(m\nu^{-1}(E_n))\right) \right] \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} [\nu^{-1}(m_N E_n)] \end{aligned}$$

yazılır. Böylece

$$\nu(m\nu^{-1}(E)) = \nu\left(\lim_{n \rightarrow \infty} [\nu^{-1}(m_N E_n)]\right)$$

ve buradan

$$m_N E = \nu \lim_{n \rightarrow \infty} [m_N E_n]$$

olduğu elde edilir.

Teorem 4. E_1, E_2, E_3, \dots kümeleri ν –ölçülebilir ve $E = \bigcap_{k=1}^{\infty} E_k$ olsun. Eğer

$$E_1 \supset E_2 \supset E_3 \supset \dots$$

kapsaması sağlanırsa

$$m_N E = \nu \lim_{n \rightarrow \infty} [m_N E_n]$$

olur.

İspat. E_1, E_2, E_3, \dots kümeleri ν –ölçülebilir olduğundan, $\nu^{-1}(E_1), \nu^{-1}(E_2), \nu^{-1}(E_3), \dots$ kümeleri ölçülebilir kümelerdir. $E = \bigcap_{k=1}^{\infty} E_k$ olduğundan

$$\nu^{-1}(E) = \nu^{-1}\left(\bigcap_{k=1}^{\infty} E_k\right) = \bigcap_{k=1}^{\infty} \nu^{-1}(E_k)$$

yazılır. Ayrıca

$$E_1 \supset E_2 \supset E_3 \supset \dots$$

olduğundan,

$$\nu^{-1}(E_1) \supset \nu^{-1}(E_2) \supset \nu^{-1}(E_3) \supset \dots$$

olur. Buradan

$$\begin{aligned} m\nu^{-1}(E) &= \lim_{n \rightarrow \infty} [m\nu^{-1}(E_n)] \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\nu^{-1}\left(\nu(m\nu^{-1}(E_n))\right) \right] \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} [\nu^{-1}(m_N E_n)] \end{aligned}$$

ve böylece

$$\nu(m\nu^{-1}(E)) = \nu\left(\lim_{n \rightarrow \infty} [\nu^{-1}(m_N E_n)]\right)$$

yani

$$m_N E = \nu \lim_{n \rightarrow \infty} [m_N E_n]$$

elde edilir.

Örnek 1 (ν –Cantor ${}^{\nu}G_0$ Kümesi). $S = [\dot{0}, \dot{1}]_N$ olacak şekilde ν –kapalı aralığı alınsın.

ν –Cantor ${}^{\nu}G_0$ kümesinin yapımı bir dizi adımda oluşturulsun. $[\dot{0}, \dot{1}]_N$ aralığından; ilk adımda $\frac{1}{3}$ uzunluğundaki $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3})_N$ aralığı seçilsin, ikinci adımda buna $\frac{1}{9}$ uzunluğunda $(\frac{1}{9}, \frac{2}{9})_N$ ve $(\frac{7}{9}, \frac{8}{9})_N$ olmak üzere iki aralık eklensin, üçüncü adımda her birinin uzunluğu $\frac{1}{27}$ olan dört aralık daha eklensin.

Benzer şekilde devam edilirse

$${}^{\nu}G_0 = \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}\right)_N \cup \left(\frac{1}{9}, \frac{2}{9}\right)_N \cup \left(\frac{7}{9}, \frac{8}{9}\right)_N \cup \left(\frac{1}{27}, \frac{2}{27}\right)_N \cup \left(\frac{7}{27}, \frac{8}{27}\right)_N \cup \left(\frac{19}{27}, \frac{20}{27}\right)_N \cup \left(\frac{25}{27}, \frac{26}{27}\right)_N \cup \dots$$

Kümesi elde edilir. Böylece

$$\begin{aligned} m_N({}^{\nu}G_0) &= \frac{1}{3} + \frac{2}{9} + \frac{4}{27} + \dots \\ &= \nu \left(\nu^{-1} \left(\frac{1}{3} \right) + \nu^{-1} \left(\frac{2}{9} \right) + \nu^{-1} \left(\frac{4}{27} \right) + \dots \right) \\ &= \nu \left\{ \frac{1}{3} + \frac{2}{9} + \frac{4}{27} + \dots \right\} \end{aligned}$$

olur. Bu ise

$$m_N({}^{\nu}G_0) = \nu\{1\} = \dot{1}$$

olduğunu gösterir.

ν –Cantor Mükemmel ${}^{\nu}P_0$ Kümesi. $S = [\dot{0}, \dot{1}]_N$, ν –kapalı aralığı ${}^{\nu}G_0$ ν –açık aralıklar kümesi çıkarılarak elde edilen ν –kapalı kümesi $F = {}^{\nu}P_0$ ile gösterilsin. ${}^{\nu}G_0 = C_S^F$;

$$\begin{aligned} m_N({}^{\nu}p_0) &= \dot{1} \dot{-} \dot{0} \dot{-} m_N C_S^F \\ &= \dot{1} \dot{-} \dot{1} = \dot{0} \end{aligned}$$

bulunur. Buradan ν –Cantor mükemmel ${}^{\nu}P_0$ kümesi ν –sıfır ölçüsüne sahiptir. ν üretici bire bir örten olduğundan ν –Cantor mükemmel ${}^{\nu}P_0$ kümesi ile Cantor mükemmel kümesinin gücü aynıdır.

Cantor mükemmel kümesi sayılamaz olduğundan ν –Cantor mükemmel ${}^{\nu}P_0$ kümesi de sayılamazdır.

Teorem 5. ν –sınırlı her sayılabilir küme ν –ölçülebilirdir ve ν –sıfır ölçüsüne sahiptir.

İspat. ν –sınırlı E kümesi

$$x_1, x_2, x_3, \dots$$

noktalarından oluşsun. x_k noktasından oluşan tek elemanlı küme E_k olsun. Açıkça, E_k ν –ölçülebilirdir ve bir ν –sıfır ölçü kümedir ve

$$E = \bigcup_{k=1}^{\infty} E_k$$

olur. Teorem 1'den

$$m_N E = \sum_k m_N E_k$$

yazılır. Böylece E kümesinin ν -ölçüsü ν -sıfır olur. ν -Cantor mükemmel kümesi ${}^{\nu}P_0$ 'in gösterdiği gibi teoremin tersi yanlıştır.

Tanım 7. E kümesi, sayılabilir sayıdaki ν -kapalı kümelerin birleşimi olarak temsil edilebilirse, yani

$$E = \bigcup_{k=1}^{\infty} F_k$$

ise E 'nin bir ${}^{\nu}F_{\sigma}$ tipi bir küme olduğu söylenir.

Tanım 8. E kümesi, sayılabilir sayıdaki ν -açık kümelerin kesişimi olarak temsil edilebilirse, yani

$$E = \bigcap_{k=1}^{\infty} G_k$$

ise E 'nin bir ${}^{\nu}G_{\delta}$ tipi bir küme olduğu söylenir.

Teorem 7. ${}^{\nu}F_{\sigma}$ tipi ve ${}^{\nu}G_{\delta}$ tipi her ν -sınırlı küme ν -ölçülebilirdir.

İspat. ${}^{\nu}F_{\sigma}$ tipi kümeler için açıktır. Çünkü kümelerin birleşiminin ν -sınırlılığı, birleşenlerin ν -sınırlılığını ima eder ve ν -kapalı kümeler ν -ölçülebilir olduğundan

$$E = \bigcup_{k=1}^{\infty} F_k$$

ν -ölçülebilirdir.

E , ${}^{\nu}G_{\delta}$ tipinden ν -sınırlı bir küme ise, o zaman E kümesini Δ ile içeren bir ν -açık aralık belirleyerek E 'yi ν -sınırlı ν -açık kümelerin kesişimi olarak temsil edebiliriz,

$$E = \bigcap_{k=1}^{\infty} (\Delta G_k)$$

buradan, ν -sınırlı, ν -açık kümeler ν -ölçülebilir olduğundan sayılabilir sayıda kesişimleri de ν -ölçülebilirdir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bu çalışmada, Newtonyen olmayan ${}^{\nu}G_{\delta}$ ve ${}^{\nu}F_{\sigma}$ küme tanımları verilmiş ve ilgili teoremler elde edilmiştir. Newtonyen olmayan analizde önemli yeri olan Cantor mükemmel küme tanımı verilmiş, ölçü teorisinde önemli örneklerden olan sayılamaz fakat ölçüsü sıfır olan Cantor kümesi Newtonyen olmayan anlamda genelleştirilmiştir. Bu çalışmada tanımlanan ${}^{\nu}G_{\delta}$ ve ${}^{\nu}F_{\sigma}$ kümeleri genel ölçü teorisine Newtonyen olmayan anlamda taşınabilir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

Kaynaklar

- Çakmak, A. F., & Başar, F. (2012). Some new results on sequence spaces with respect to non-Newtonian calculus. *Journal of Inequalities and Applications*(228), 1-12.
- Demir, S. (2019). Reel Sayılarda Newtonyen Olmayan Lebesgue Ölçüsünün Bazı Özellikleri. Giresun: Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Duyar, C., & Oğur, O. (2017). A Note On Topology Of Non-Newtonian Real Numbers. *Journal of Mathematics*(13), 11-14.
- Duyar, C., & Sağır, B. (2017). Non-Newtonian Comment of Lebesgue Measure in Real Numbers. *Journal of Mathematics*, 1-4.
- Grossman, M., & Robert, K. (1972). *Non-Newtonian Calculus*. Pigeon Cove(Lowell Technological Institue).
- Grossmann, M. (1979). *The first nonlinear system of differential and integral calculus*. Galileo Institute.
- Grossmann, M. (1983). *Bigeometric Calculus: A System with a Scale-Free Derivative*. Archimedes Foundation, Rockport Massachussets.

- Oğur, O., & Demir, S. (2019). Newtonyen Olmayan Lebesgue Ölçüsü. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 134-139.
- Oğur, O., & Demir, S. (2019). On non-Newtonian measure for α -closed sets. *New Trends in Mathematical Sciences*, 7(2), 202-207.

Şebinkarahisar'da Yetiştirilen Karadut Odun Çeliklerinin Köklenmesi Üzerine Farklı Oksin Çeşitlerinin Etkisi

Mustafa CÜCE^{1*} 

Öz

Bu çalışmada Şebinkarahisar'da yetiştirilen karadut (*Morus nigra* L.) odun çeliklerinin köklenmesi üzerine üç farklı oksin çeşidinin etkileri araştırılmıştır. Her bir çeliğe ayrı ayrı 0, 1000, 2000, 3000, 4000 ve 5000 mg L⁻¹ indol-3-bütirik asit (IBA), indol-3-asetik asit (IAA) ve α -naftalen asetik asit (NAA) uygulamaları yapılmıştır. Genel olarak IBA uygulamaları diğer oksin uygulamalarına göre daha yüksek köklenme yüzdelerine ulaşmıştır. En yüksek köklenme %40,30 ile 4000 mg L⁻¹ IBA uygulamasında tespit edilmiştir. Çelik başına kök sayısı açısından en yüksek performansı 3,5 adet ile 3000 ve 5000 mg L⁻¹ IAA uygulamaları ile 2000 ve 4000 mg L⁻¹ NAA uygulamaları göstermiştir. Ortalama kök uzunluğu bakımından çelik başına 29,9 cm ile 5000 mg L⁻¹ IBA en yüksek değere ulaşmıştır. Çelik başına ortalama en yüksek ikincil kök sayısına 3000 ve 5000 mg L⁻¹ IAA uygulamaları ulaşırken (13,0 adet), 3000 mg L⁻¹ IBA uygulaması 6,98 mm ile en yüksek ortalama kök kalınlığına sahiptir. Elde edilen tüm bu veriler, IBA uygulamalarının Şebinkarahisar'da yetiştirilen karadut odun çeliklerinin köklenmesi üzerine genel olarak daha fazla olumlu etki yaptığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: *Morus nigra*, Kök uzunluğu, IBA, Odun çeliği

Effect of Different Auxin Types on Rooting of Şebinkarahisar Black Mulberry Wood Cuttings

Abstract

In this study, the effects of different concentrations of three auxins on the rooting of hardwood cuttings of the black mulberry (*Morus nigra* L.) growing in Şebinkarahisar were investigated. The concentrations of 0, 1000, 2000, 3000, 4000 and 5000 mg L⁻¹ indole-3-butyric acid (IBA), indole-3-acetic acid (IAA) and α -naphthalene acetic acid (NAA) were individually applied to each cutting. In general, higher rooting rates were obtained in IBA treatments compared to other auxin applications. The highest rooting rate was calculated as 40.30% in 4000 mg L⁻¹ IBA treatments. Regarding the average number of roots per cutting, 3000 and 5000 mg L⁻¹ IAA with 2000 and 4000 mg L⁻¹ NAA applications showed the highest performance with 3.5 fold. In terms of average root length, 5000 mg L⁻¹ IBA reached the highest value with 29.9 cm per cutting. While 3000 and 5000 mg L⁻¹ IAA applications reached the highest average number of secondary roots per cutting (13.0 fold), 3000 mg L⁻¹ IBA application had the highest average root thickness with 6.98 mm. All these obtained data showed that IBA treatments generally had a more positive effect on the rooting of black mulberry hardwood cuttings growing in Şebinkarahisar.

Keywords: *Morus nigra*, Root length, IBA, hardwood cuttings

¹Giresun Üniversitesi, Şebinkarahisar Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Gıda Teknolojisi Bölümü, Giresun, Türkiye, mustafa.cuce@giresun.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 15.12.2023

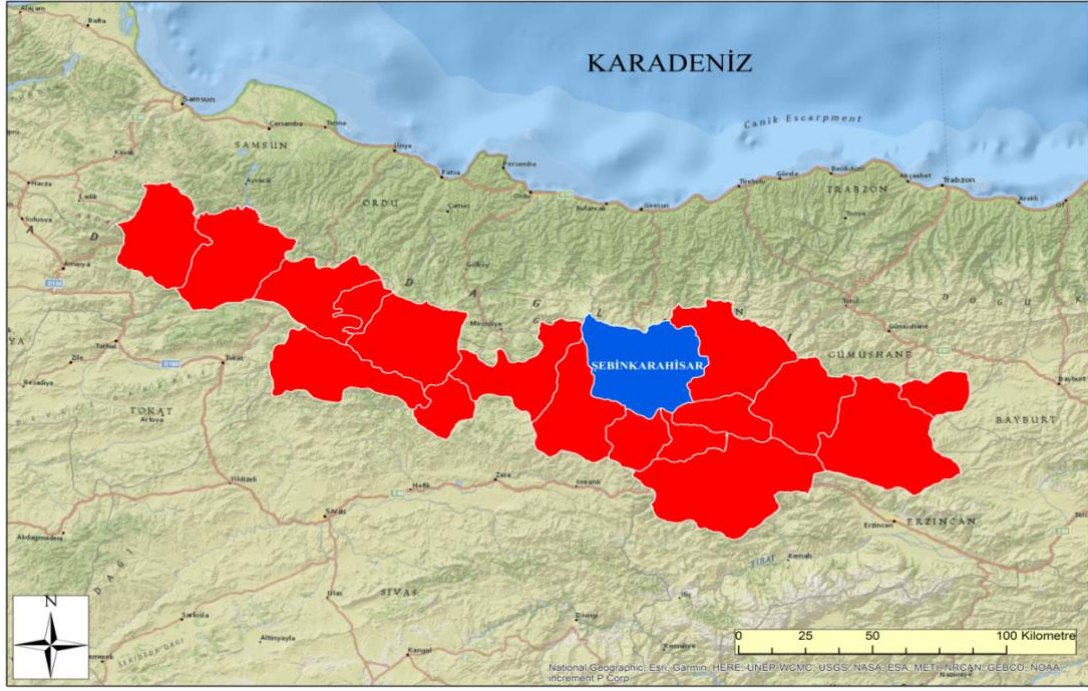
Kabul/Accepted: 14.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Dut, Moreceae familyasında yer alan *Morus* cinsine mensup, oldukça yüksek adaptasyon kabiliyetine sahip bu nedenle dünyanın ılıman ve subtropik iklim bölgelerinde sıklıkla yetişebilen bir meyve türüdür (Özgen, 2010). Köken olarak Hindistan ile Çin arasındaki bir bölgeden dünyaya dağıldığı tahmin edilen dutun sınıflandırması da oldukça karmaşıktır (Skrovankova ve ark., 2022). Güncel veriler *Morus* cinsinin tüm dünyada 24 tür, bir alt tür ve bilinen en az 100 çeşit ile temsil edildiğini bildirmektedir (Ercisli ve Orhan, 2007). *M. alba* (Beyaz dut), *M. nigra* (Karadut), *M. rubra* (Kırmızı dut) ve *M. indica* bu cinsin ana türleridir (Malisetty ve Jatoh, 2013). Geçmişte dut meyvesi Çin'de ipek böcekçiliği endüstrisinin bir yan ürünü olarak görülüyordu. Ancak günümüzde yüksek besin içeriğine sahip kaliteli meyvelere olan talebin artmasıyla birlikte dut meyvesi popüler bir meyve haline gelmiştir. Bunun yanı sıra çeşitli araştırmalar dut meyvelerinin içeriğinde yer alan fenolik asitler, flavanoller ve antosiyaninler sayesinde güçlü antioksidan, antiinflamuar, antidiyabetik, anti-obezite, antihiperlipidemi ve kanser önleyici özellikler gibi pek çok biyokimyasal aktiviteye sahip olduğunu ortaya koymuştur (Chen ve ark., 2005; Bae ve ark., 2007; Chen ve ark., 2012; Lim ve Choi, 2019). *M. nigra* bu türler arasında fitokimyasal bileşenler açısından en zengin türlerden biri olup (Wang ve ark., 2022), ana vatanının İran, Anadolu ve Kafkasya, Güney Batı Asya veya Orta Asya olduğunu bildiren kaynaklar mevcuttur (Wiersema ve ark., 1999; Aubaile, 2012; CABI, 2019). Ancak bu türün Anadolu ve İran'da yabani formunun olduğuna dair veri bulunmadığı için bu hipotez tam olarak ispatlanamamıştır (Browicz, 2001). Antik Yunan ve Roma kayıtlarında İpek Yolu ticaretinden önce İran ve Anadolu'da *M. nigra*'nın varlığı bilinmekle beraber İran'dan İngiltere'ye kadar olan dağılım süreci 500 yıl öncesine dayanmaktadır (Akin ve ark., 2016).

Türkiye'nin yıllık dut üretim kapasitesi Türkiye İstatistik Kurumu'nun 2020 verilerine göre 70.620 ton olup (Anonim, 2020b). Giresun ili için ise bu oran 2010 verilerine göre yıllık ortalama 1,122 ton olarak bildirilmiştir (Anonim, 2010a). Kelkit Vadisi sınırları içerisinde yer alan Şebinkarahisar (Şekil 1) özellikle son 30 yılda *M. alba* kapama bahçelerinin kurulması ile bu tür açısından çok daha yüksek üretim potansiyeli olan önemli bir konumdadır (Anonim, 2022). *M. nigra*'da ise tüm Türkiye'de olduğu gibi ilçede kapama bahçelerin yer almaması ve üreticilerin bireysel olarak ürünlerini pazara sunmalarından dolayı üretim miktarları net olarak bilinmemektedir. İlçede yürütülen arazi çalışmalarında tam meyveye yatmış sağlıklı bir ağaçtan yıllık ortalama 200 kg civarı ürün alındığı ifade edilmektedir. Ancak mevsimsel değişiklikler, ağaç bakımı yetersizliği, Şebinkarahisar'da yetiştirilen karadut ağaçlarının tam verime yatma süresinin çok uzun olması gibi nedenlerden dolayı elde edilen verim oranının da oldukça düştüğü belirlenmiştir.



Şekil 1. Kelkit Vadisi ilçeleri haritası ve Şebinkarahisar

Harita, Türkiye mülki idare sınırları verileri (Anonim, 2021) kullanılarak ArcGIS-ArcMap 10.3 programında yapılmıştır (Anonim, 2021). İlçede meyveye yatmış karadut ağacı konusunda raporlanmış kesin bir veri olmamakla birlikte yapılan arazi gözlemleri ortalama 200 civarında meyve veren karadut ağacının olduğunu ve bu ağaçlarında %60'ının asırlık ağaç niteliğinde olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 2).



Şekil 2. Şebinkarahisar Karadut Çeşidi, a) Asırlık ağaç, b) Gövde, c) Yaprak ve meyve

Şebinkarahisar'da yetiştirilen karadut çeşidi 2021 yılında Türk Patent ve Marka Kurumu'ndan aldığı Coğrafi İşaret Tescil Belgesi ile Şebinkarahisar Karadutu olarak tescillenmiştir. Şebinkarahisar ilçesi coğrafi konum olarak Karadeniz Bölgesi ile İç Anadolu Bölgesi arasında yer alması nedeni ile bir geçiş iklimine sahiptir. Bu özelliği ile başta Şebinkarahisar Ceviz Çeşidi'nin yanı sıra Şebinkarahisar Karadutu, beyaz dut, kızılıklık ve diğer pek çok meyvenin üreticisi konumundadır (Cüce, 2019; Cüce, 2020). Bölgede yer alan karadut ağaçları genel olarak asırlık ağaç niteliğinde olup fidan üretimi çoğunlukla hava daldırma yöntemi ile yapılmaktadır. Meyvelerinden karadut pekmezi üretilen ve özellikle son yıllarda kan değerlerinin düzenlenmesi ve ağız içi yaraların iyileştirilmesi gibi tedavi süreçlerinde sıklıkla tercih edilmesi nedeni ile karadut pekmezi bölgede ciddi bir ekonomik gelir kaynağı olmaya başlamıştır. Bu durum karadut yetiştiriciliğine ilgiyi artırmıştır. Hava daldırma yöntemi ile fidan üretiminin arz talebi karşılayamaması nedeni ile çelikle üretim ve aşı ile üretim yöntemleri denenmeye başlanmıştır. Aşı ile üretim yönteminde beyaz dut anaçlarına karadut kalemleri aşılanmakta, ancak beyaz dut anaçlarının yavaş gelişmesi karadut kalemlerinin ise hızlı gelişip kalınlaşması nedeni ile ilerleyen dönemlerde aşı bölgelerinde kopmalar olduğu bilinmektedir. Tüm bu negatif etmenler daha önce ortaya konulan literatür verileri ile de karşılaştırıldığında Şebinkarahisar Karadut Çeşidi'nin fidan yetiştiriciliğinde 1930'larda keşfi gerçekleştirilen oksinlerin önemini ortaya koymaktadır. Bu çalışma kapsamında da daha önce çelikle üretim çalışmalarında etkisi ortaya konulmayan üç farklı oksin çeşidinin Şebinkarahisar Karadut Çeşidi üzerine köklenme performansları ortaya çıkartılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Araştırma, Giresun Üniversitesi Şebinkarahisar Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu Gıda Teknolojisi Bölümü'nde yürütülmüştür. Araştırmada, Şebinkarahisar'da yetiştirilen karadut ait sürgünlerin orta kısmındaki 15-20 cm uzunluğunda ve en az 15 mm kalınlığındaki odun çelikler kullanılmıştır. Çelikler mevsimsel değişkenliklere de bağlı olarak 2023 yılı Nisan ayının ilk haftasında meyve verimi yüksek ağaçlardan temin edilmiştir. Dikim öncesinde her bir çeliğin dip kısmına kontrol dışında 10 sn boyunca hızlı daldırma yöntemi ile ayrı ayrı 1000, 2000, 3000, 4000 ve 5000 mg L⁻¹ konsantrasyonlarda IBA, IAA ve NAA uygulanmıştır. Çalışmada test edilen 1000, 2000, 3000, 4000 ve 5000 mg L⁻¹ konsantrasyonlu, 20 ml yoğun çözeltilerin hazırlanması için önce 10, 20, 30, 40 ve 50 mg IBA, IAA ve NAA ayrı ayrı tartılarak eriyebileceği miktarda 1 M NaOH eritilmiş ve sonra hacimleri 20 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır. Alttan ısıtma sistemine sahip olmayan iklimlendirme odasında kök bölgesi sıcaklığı 22 ± 2 °C' de tutulmuştur. Çelikler %100 perlit içeren köklendirme ortamında yaklaşık 90 gün bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda uygulamaların köklenme performansını belirlemek için ortalama köklenme yüzdesi, kök sayısı (çelik/adet), kök uzunluğu (cm),

ikincil kök sayısı (en uzun kökten çıkan yan kökler, çelik/adet) ve kök kalınlığı (mm) parametreleri ölçülmüştür.

2.2. İstatistik Analizler

Denemeler tesadüf parselleri deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak kurulmuş ve her tekerrürde 16 çelik kullanılmıştır. İstatistiksel analizler Windows tabanlı, lisanslı bir paket program olan Statistic Package for Social Sciences (SPSS 21) sürümü kullanılarak yapılmıştır. Kök oluşumunda ortalamalar arasındaki farkların istatistiksel önemini belirlemek için tek yönlü varyans analizinden elde edilen Duncan'ın çoklu karşılaştırma testleri kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Elde ettiğimiz köklendirme sonuçları, Şebinkarahisar'da yetiştirilen Karadut'un daha etkili bir köklendirme işlemi için oksin uygulamasına ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir. Bu bağlamda Şebinkarahisar'da yetiştirilen Karadut'un odun çeliklerinin köklenme performansı üzerine denemeye tabi tutulan üç farklı oksin çeşidinin beş farklı konsantrasyonundan elde edilen veriler Çizelge 1'de detayları ile sunulmuştur. Köklenme yüzdesi açısından bakıldığında denemeye tabi tutulan üç farklı oksin çeşidi arasından IBA uygulamalarının IAA ve NAA daha etkili olduğu hesaplanmıştır. En yüksek köklenme yüzdesi %40,30 ile 4000 mg L⁻¹ IBA uygulamasından elde edilmiştir. Kontrol grubundan elde edilen köklenme oranı ile karşılaştırıldığında bu oran %33,36 daha yüksektir ve aralarında önemli bir istatistiksel fark oluşmuştur (P < 0.05). Denemeye tabi tutulan IAA ve NAA konsantrasyonları arasında ise 5000 mg L⁻¹ IAA uygulaması %26,39 ile 4000 mg L⁻¹ NAA uygulaması ise %27,78 ile en yüksek köklenme oranlarına ulaşmıştır. Farklı dönemlerde alınan karadut çelik tiplerinin köklenme başarısı üzerine yürütülen bir çalışmada araştırmacılar odun çelikleri üzerine kontrol, 6000 ve 7000 ppm IBA konsantrasyonlarını denemişler ve en yüksek 6000 ppm uygulamasında %24 köklenme başarısı elde etmişlerdir (Yıldız ve ark., 2009). Oksin ve sinamik asitin (CA) karadut çeliklerinin köklenmesi üzerine yürütülen başka bir çalışmada ise araştırmacılar 0 ve 6000 ppm IBA ile birlikte ve 100 ppm CA ve 100 ppm CA + 6000 ppm IBA konsantrasyonlarını %100 perlit ortamında 60 gün süre test etmişler ve en yüksek köklenme oranına 100 ppm CA + 6000 ppm IBA uygulamasında %64,4 ile ulaşmışlardır (Karabulut ve Saraçoğlu, 2022). Elde edilebilen literatür araştırmasında IBA, IAA ve NAA'nın birlikte kullanılarak karadut çeliklerinin köklenme performanslarının araştırılması şeklinde bir çalışmaya rastlanmamakla birlikte, Edizer ve arkadaşlarının (2016) yaptıkları çalışmada 3000 ppm IBA + 150 ppm NAA uygulamasının karadut odun çeliklerinde %40 köklendirme başarısı gösterdiğini bulmuştur ki bu da çalışmamızda

olduğu gibi farklı oksin çeşitlerinin karadut odun çeliklerinin köklendirme çalışmalarında denenmesinin gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır.

Çelikle çoğaltma çalışmalarında en önemli parametre her ne kadar köklenen çelik sayısı olsa da kök kalitesini ve dolayısıyla köklenme ortamından doğal ortamlarına taşındıklarında köklenen çeliklerin hayatta kalma başarısını artıran çelik başına kök sayısı, kök uzunluğu, ikincil kök sayısı ve kök çapı parametreleri de oldukça önemlidir.

Bu bağlamda çelik başına kök sayısı açısından değerlendirildiğinde genel olarak IAA ve NAA uygulamalarının kontrol ve IBA uygulamalarına göre daha etkili olduğu bulunmuştur. Çelik başına ortalama kök sayısı 3,5 adet ile 3000 ve 5000 mg L⁻¹ IAA ile 2000 ve 4000 mg L⁻¹ NAA uygulamalarında maksimuma ulaşmıştır. Kontrol uygulamasında bu parametre 1,5 adet ile oldukça düşük hesaplanmıştır ve en yüksek değer elde edilen ortamlar ile aralarında önemli derecede istatistiksel fark oluşmuştur (P < 0.05). Karadut odun çeliklerinin köklendirme çalışmalarında araştırmacılar çelik başına ortalama kök sayısı açısından yürütmüş olduğumuz çalışmadaki en yüksek kök sayısı ile benzer sonuçlar elde ederken (Yıldız ve ark., 2009; Öz ve ark., 2021), büyüme düzenleyicisi konsantrasyonu ve kombinasyonu, uygulama şekli, çelik tipi, uygulama ortamlarının farklılığı gibi nedenlerden dolayı daha yüksek veya daha düşük sonuçlar da elde etmişlerdir (Erdoğan ve Aygün, 2006; Edizer ve ark., 2016; Sing, 2018; Öcalan ve ark., 2023).

Denemeye tabi tutulan çeliklerde kök uzunluğu her üç oksin uygulamasında da kontrole göre önemli derecede artmıştır (P < 0.05). En yüksek kök uzunluğu çelik başına ortalama 29,9 cm ile 5000 mg L⁻¹ IBA uygulamasından elde edilirken IAA uygulamasında en yüksek 21,9 cm ile 3000 mg L⁻¹ uygulamasından, NAA'da ise 26,8 cm ile yine 5000 mg L⁻¹ uygulamasından elde edilmiştir (Şekil 3).

Kontrol grubunda çelik başına ortalama en yüksek kök uzunluğu 14,3 cm olarak ölçülmüştür ki bu değer 5000 mg L⁻¹ IBA uygulamasından elde edilen değerden %52,2 daha düşüktür. Bu sonuçlar literatürde daha önce karadut odun çeliklerinin köklendirme çalışmalarındaki kök uzunluğu sonuçları ile olan benzerlik ve farklılıkları da ortaya koymuştur. Öyleki Yıldız ve arkadaşları (2009) Şubat döneminde alınan karadut odun çeliklerinde en yüksek kök uzunluğunu 6,66 cm ile 6000 ppm IBA uygulamasından elde ederken, Öz ve arkadaşları (2021) en yüksek kök uzunluğunu %100 perlit ortamında toz halde uygulanan 6000 ppm IBA uygulamasından alttan ısıtma sistemine sahip köklendirme odalarında elde etmişlerdir.



Şekil 3. Şebinkarahisar'da yetiştirilen karadut odun çeliklerinin farklı oksin uygulamaları ile köklendirilmesi, **a)** Kontrol, bar = 4 cm, **b)** 5000 mg L⁻¹ IAA, Ölçek = 5 cm, **c)** 4000 mg L⁻¹ IBA, bar = 5,8 cm, **d)** 4000 mg L⁻¹ NAA, bar = 3,6 cm

Bu literatür verileri çalışmamızdan elde ettiğimiz verileri destekler veya farklılığını ortaya koyar niteliktedir. Tarla koşullarında yetiştirme açısından bakıldığında Şebinkarahisar'da yetiştirilen karadut çok sıkı ve sert olmayan arazi şartlarında hızlı gelişim gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Bu bakımdan elde edilen çeliklerde ikincil kök sisteminin güçlü olması çeliklerin gelecek dönemde hayatta kalma başarısını artıracaktır. Yürütülen bu çalışmada en yüksek ikincil kök sayısı 3000 ve 5000 mg L⁻¹ IAA uygulamalarında çelik başına ortalama 13,0 adet olarak hesaplanmıştır. Kontrol grubu bu parametre açısından çelik başına ortalama 6,4 adet ikincil kök sayısına ulaşmıştır. Bu iki uygulama arasındaki istatistiksel fark önemli derecede farklı bulunmuştur ($P < 0.05$). Karadut çeliklerin köklendirilmesi üzerine daha önce yapılan çalışmalarda kök kalitesini artırmak için değerlendirilen ikincil kök sayısının (kök dallanmasının) çok fazla araştırılmadığı görülmektedir (Roussos ve ark., 2020; Öztürk Erdem ve ark., 2023; İşbilir ve ark., 2022). Edizer ve arkadaşları (2016) karadut odun çeliklerinin köklendirilmesi üzerine yaptıkları çalışmada bu parametreyi % kök dallanması olarak hesaplamışlar ve en yüksek değeri %100 ile fidan üretiminde kullanılabilir çelik oranında da en yüksek değeri veren 8000 ppm IBA uygulamalarından elde etmişlerdir. Köklenen çeliklerin dış ortama adaptasyonunu hızlandıran ve kök kalitesini artıran parametrelerden olan kök kalınlığı açısından bakıldığında ise IBA uygulamalarının diğer tüm gruplara göre daha üstün olduğu görülmektedir ($P < 0.05$). En yüksek kök kalınlığı açısından 3000 mg L⁻¹ IBA uygulaması diğer IBA uygulamalarına göre çelik başına ortalama 2,79 mm ile öne çıkmıştır. IAA ve NAA uygulamaları kendi aralarında kök kalınlığı açısından kıyaslandığında ise IAA uygulamalarının daha etkili olduğu hesaplanmıştır. 4000 ve 5000 mg L⁻¹ IAA uygulamaları sırasıyla çelik başına ortalama 2,04 ve 2,03 mm kök kalınlığına ulaşmıştır. Kontrol grubu çelik başına ortalama 1,02 mm kök kalınlığı ile daha çok daha zayıf etki göstermiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Şebinkarahisar'da yetiştirilen karadut odun çeliklerinin farklı oksin uygulamalarındaki köklenme performansları

Oksin (mg L ⁻¹)				Köklenme oranı (%)	Kök sayısı/Çelik	Kök uzunluğu (cm)	İkincil kök sayısı/Çelik	Kök kalınlığı (mm)
Kontrol	IAA	IBA	NAA					
0.0	0.0	0.0	0.0	6,94 ± 2,38h	1,50 ± 0,24f	14,3 ± 0,35l	6,4 ± 0,84h	1,02 ± 0,05h
	1000			18,07 ± 2,38g	3,00 ± 0,47bc	15,9 ± 0,49k	7,5 ± 0,58g	1,95 ± 0,05e
	2000			18,07 ± 2,38g	3,25 ± 0,29abc	16,7 ± 0,20jk	10,5 ± 0,58d	1,96 ± 0,04e
	3000			19,45 ± 4,15g	3,50 ± 0,33a	21,9 ± 1,38e	13,0 ± 0,67a	1,99 ± 0,03de
	4000			20,84 ± 2,41fg	2,20 ± 0,30e	17,3 ± 0,43ij	11,6 ± 0,60bc	2,04 ± 0,05d
	5000			26,39 ± 2,40cde	3,50 ± 0,41a	19,8 ± 0,30f	13,0 ± 0,82a	2,03 ± 0,07d
		1000		30,56 ± 0,00bc	2,43 ± 0,80e	18,2 ± 0,81hi	12,2 ± 0,98b	2,38 ± 0,08c
		2000		25,00 ± 4,17def	2,50 ± 0,41de	20,8 ± 0,77d	12 ± 10,94b	2,41 ± 0,09c
		3000		33,33 ± 2,42b	1,50 ± 0,47f	25,4 ± 1,49c	11,5 ± 0,82bc	2,79 ± 0,15a
		4000		40,30 ± 2,38a	2,40 ± 0,52e	25,1 ± 2,33c	11,8 ± 1,14b	2,54 ± 0,07b
		5000		18,07 ± 2,38g	2,25 ± 0,29e	29,9 ± 0,83a	9,5 ± 0,58e	2,43 ± 0,13c
			1000	22,22 ± 2,41efg	3,00 ± 0,47bc	18,0 ± 0,47hi	8,8 ± 0,73f	1,11 ± 0,03fg
			2000	11,11 ± 2,41h	3,50 ± 0,24a	18,8 ± 0,12gh	11,0 ± 0,47cd	1,02 ± 0,01h
			3000	25,00 ± 0,00def	3,33 ± 0,38ab	20,0 ± 0,71ef	10,3 ± 0,61d	1,13 ± 0,04f
			4000	27,78 ± 2,41cd	3,50 ± 0,41a	19,6 ± 1,01fg	10,7 ± 0,77d	1,17 ± 0,07f
			5000	25,00 ± 4,17def	2,83 ± 0,56cd	26,8 ± 1,17b	10,7 ± 0,77d	1,05 ± 0,02gh

Veriler çelikler kültür ortamına alındıktan altı ay sonra kaydedilmiştir. Her deneme üç tekerrürlü ve deneme başına 24 çelik olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Aynı sütundaki aynı harf(ler)e sahip değerler (ortalama değer ± standart sapma), Duncan'ın çoklu karşılaştırma testine göre kök indüksiyonu için önemli derecede farklı değildir (P < 0.05). IAA = İndol-3-asetik asit, IBA = İndol-3-bütirik asit, NAA = α-Naftalen asetik asit.

Uygulanan üç oksin çeşidinin tüm konsantrasyonlarının kontrol grubuna göre istatistiki açıdan daha üstün olduğu bulunmuştur ($P < 0.05$). Elde edilen bu değerler karadutun daha önce yürütülen köklendirme çalışmalarındaki kök kalınlığı değerleri ile benzerlik göstermekle birlikte bu parametre açısından çalışmamızın üstün taraflarını da ortaya koymaktadır. Nitekim Yıldız ve arkadaşları (2009) karadut odun çelikleri üzerine yürüttükleri çalışmada en yüksek kök kalınlığını çelik başına ortalama 2,03 mm ile 6000 ppm IBA uygulamasından elde etmişlerdir. Bu veri çalışmamızdaki IAA uygulamalarından elde edilen kök kalınlığı verileri ile örtüşmekle beraber IBA uygulamalarından elde edilen kök kalınlığı verilerinden daha düşüktür. Yine karadut odun çeliklerinin köklendirilmesi üzerine yürütülen başka bir çalışmada araştırmacılar 14 farklı uygulama grubu denemişler, çalışmamıza benzer uygulama olan 6000 ppm IBA uygulamasında çelik başına 1,3 mm kök kalınlığı elde etmişlerdir (Öz ve ark., 2021). Bu değer çalışmamızdaki NAA uygulamalarından elde edilen kök kalınlığı verilerini desteklemektedir. Karadutun çelikle köklendirilmesinde oluşan tüm bu farklı sonuçlar çelik alma zamanı, genotipik farklılıklar, köklendirme ortamındaki ekolojik koşullar, uygulama şekilleri, köklendirme ortamındaki farklılıklar, çeliklerin kesim şekilleri, çeliklerin ağaç üzerindeki yeri ve çeliğin sürgününün hangi kısmından alındığı, alınan çeliklerdeki endojen bitki büyüme düzenleyicilerindeki değişiklikler veya çeliklerin karbonhidrat durumu gibi faktörlerin bir sonucu olabilir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Mevcut araştırma, daha önce çelikle üretim çalışmalarında etkisi ortaya konulmayan üç farklı oksin çeşidinin beş farklı konsantrasyonunun Şebinkarahisar'da yetiştirilen karadut odun çeliklerinin köklenme performanslarını ortaya çıkarmıştır. Elde edilen veriler Şebinkarahisar'da yetiştirilen karadut odun çeliklerinin köklendirilmesinde IBA'nın IAA ve NAA'ya göre daha etkili olduğunu göstermiştir. Test edilen IBA konsantrasyonları arasında da 4000 mg L⁻¹ uygulamasının diğer konsantrasyonlara göre daha etkili olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla çalışma sonuçları, fidan üretiminde bugün itibari ile arz talebi karşılanamayan Şebinkarahisar'da yetiştirilen karadut'un ticari olarak yapılacak çoğaltmada bitki büyüme düzenleyicisi çeşidinin ve konsantrasyonunun belirlenmesinde literatüre önemli katkılar sunacaktır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazar, makalenin tüm süreçlerinde "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun

bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan eder.

Kaynaklar

- Akin, M., Eydurun, S., Ercisli, S., Totiva, V. K., ve Eydurun, E. (2016). Phytochemical profiles of wild blackberries, black and white mulberries from southern Bulgaria. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 30, 889-906.
- Anonim, (2020b). *Türkiye İstatistik Kurumu, "Bitkisel Üretim İstatistikleri: Diğer Meyveler", (1988- 2020)", (09.03.2023).*
- Anonim, (2021). *Türkiye Mülki İdare Sınırları Verileri*. T.C. Milli Savunma Bakanlığı, Harita Genel Müdürlüğü, Ankara / Türkiye, <https://www.harita.gov.tr/urun/turkiye-mulki-idare-sinirlari/232> (Erişim Tarihi: 15 Kasım 2021).
- Aubaile, F. (2012). Pathways of diffusion of some plants and animals between Asia and the Mediterranean region. *Revue d'ethnoécologie* 1. <https://doi.org/10.4000/ethnoecologie.714>
- Bae, S.-H., ve Suh, H.-J. (2007). Antioxidant activities of five different mulberry cultivars in Korea. *LWT - Food Science and Technology*, 40, 955-962.
- Browicz, K., (2001). Where is the place of origin of *Morus nigra* (Moraceae)?. *Fragmenta Floristica et Geobotanica Polonica*, 45(1/2), 273-280.
- CABI, (2019). *Morus nigra* (black mulberry). (<https://www.cabi.org/isc/datasheet/34830>). (Erişim tarihi: Ekim 2023).
- Chen, C.C., Liu, L. K., Hsu, J. D., Huang, H. P., Yang, M. Y., ve Wang, C. J. (2005). Mulberry extract inhibits the development of atherosclerosis in cholesterol-fed rabbits. *Food Chemistry*, 91, 601-607.
- Chen, J., Kan, J., Tang, J., Cai, Z., ve Liu, J. (2012). The profile in polyphenols and volatile compounds in alcoholic beverages from different cultivars of mulberry. *Journal of Food Science*, 77, 430-436.
- Cüce, M. (2019). Determination of aflatoxin contents of Sebinkarahisar walnut variety by ELISA method. *The Journal of Food*, 44(4), 672-680.
- Cüce, M. (2020). Incidence of aflatoxins, ochratoxin A, zearalenone, and deoxynivalenol in food commodities from Turkey. *Journal of Food Safety*, 40(6), e12849.
- Edizer, Y., Gökçek, O., ve Saraçoğlu, O. (2016). Karadut'un (*Morus nigra*) odun çelikleriyle çoğaltılmasında büyüme düzenleyici uygulamaların etkileri. *Journal of Agricultural Faculty of Gaziosmanpaşa University (JAFAG)*, 33(3), 92-96.
- Ercisli, S., ve Orhan, E. (2007). Chemical composition of white (*Morus alba*), red (*Morus rubra*) and black (*Morus nigra*) mulberry fruits. *Food chemistry*, 103(4), 1380-1384.
- Erdoğan, V., ve Aygün, A. (2006). Karadut'un *Morus nigra* L. yeşil çelikle çoğaltılması üzerine bir araştırma. *II. Üzümsü Meyveler Sempozyumu*, vol.1, Turkey, pp.172-175.
- İşbilir, M. E., Saraçoğlu, O., Dinçer, E., Donat, A., ve Al-Salihi, A. A. M. (2022). Effects of Paclobutrazol applications on rooting performance of black mulberry (*Morus nigra* L.) Hardwood Cuttings. *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology*, 10, 2722-2724.
- Karabulut, N. S., ve Saraçoğlu, O. (2022). The effects of cinnamic acid and IBA treatments on the rooting of wood cuttings of black mulberry (*Morus nigra* L.). *Turkish Journal of Food and Agriculture Sciences*, 4(1), 1-5.
- Lim, S. H., ve Choi, C. (2019). Pharmacological properties of *Morus nigra* L. (black mulberry) as a promising nutraceutical resource. *Nutrients*, 11(2): 437.
- Malisetty, V., ve Jatoth, N. (2013). Effect of supplementation of mulberry with sorghum straw on nutrient utilisation and growth in crossbred calves. *Journal of Agriculture and Veterinary Science*, 2, 54-59.
- Öcalan, O. N., Saraçoğlu, O., Yıldız, K., Çezik, F., ve Al-Salihi, A. A. M. (2023). Farklı karanlık koşullarında IBA ve Kafeik asidin karadut (*Morus nigra* L.) odun çeliklerinin köklenmesi üzerine etkisi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 20(2), 270-277.
- Öz, S., Çekiç, Ç., ve Yıldız, K. (2021). Farklı IBA uygulama şekillerinin karadut odun çeliklerinin köklenmesi üzerine. *Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 11(1), 64-72.
- Özgen, M., Serçe, S., ve Kaya, C. (2009). Phytochemical and antioxidant properties of anthocyanin-rich *Morus nigra* and *Morus rubra* fruits. *Scientia Horticulturae*, 119, 275-279.

- Öztürk Erdem, S., Akin, O. A., ve Çekic, Ç. (2021). Effects of thickness of hardwood black mulberry cuttings on rooting and sapling performance. *Journal of Agricultural Faculty of Gaziosmanpaşa University*, 38(2), 104-110.
- Roussos, P. A., Denaxa, N. K., Ntanos, E., Tsafouros, A., Mavrikou, S., ve Kintzios, S. (2020). Organoleptic, nutritional and anti-carcinogenic characteristics of the fruit and rooting performance of cuttings of black mulberry (*Morus nigra* L.) genotypes. *Journal of Berry Research*, 10(1), 77-93.
- Singh, K. K. (2018). Effect of auxins and rooting media on rooting in stem cutting of mulberry (*Morus nigra* L.). *The Pharma Innovation Journal*, 7(11), 12-15.
- Skrovankova, S., Ercisli, S., Ozkan, G., Ilhan, G., Sagbas, H. I., Karatas, N., Jurikova, T., ve Mlcek, J. (2022). Diversity of phytochemical and antioxidant characteristics of black mulberry (*Morus nigra* L.) fruits from Turkey. *Antioxidants*, 11(7), 1339.
- Wang, R. S., Dong, P. H., Shuai, X. X., ve Chen, M. S. (2022). Evaluation of different black mulberry fruits (*Morus nigra* L.) based on phenolic compounds and antioxidant activity. *Foods*, 11(9), 1252.
- Wiersema, J. H., ve León, B. (1999). *World economic plants: A standard reference*. CRC Press. Florida, USA. 297 p.
- Yıldız, K., Çekiç, Ç., Güneş, M., Özgen, M., Özkan, Y., Yaşar, A., Gerçekcioğlu, R. (2009). Farklı dönemlerde alınan kara dut (*Morus nigra* L.) çelik tiplerinde köklenme başarısının belirlenmesi. *Journal of Agricultural Faculty of Gaziosmanpaşa University (JAFAG)*, (1), 1-5.

Change of Dielectric Constant of Highly Doped-Silica Glass Used in Optical Fibers with Frequency and Temperature Under the Effect of Polarization

Abdurrahman GÜNDAY^{1*} 

Abstract

In this study, the variation of the dielectric constant, i.e. relative permittivity of highly doped-silica glass used in optical fibers with frequency and temperature under the effect of polarization has been investigated. In this context, simulations of the relationship between the dielectric constant and both frequency and temperature have been carried out in the Matlab environment. According to simulation and theoretical analysis, it has been concluded that the dielectric constant of highly doped-silica glass tends to increase with the increase of ambient temperature. On the other hand, as the frequency of the source increases linearly, the dielectric constant decreases. Hence, the variations of highly doped-silica glass with temperature and frequency have been found to be $2.884 \times 10^{-5} (\text{°K})^{-1}$ and $-7.50 \times 10^{-15} (\text{Hz})^{-1}$, respectively. Moreover, in response to the change in frequency between 10^{11} Hz and 10^{12} Hz, the dielectric constant has taken values between 2.085 and 2.070. Additionally, for dielectric constant variations in 2.070 – 2.085 range, values of the relative change in polarization have been obtained in the range of 9.4695×10^{-12} F/m – 9.6023×10^{-12} F/m.

Keywords: Dielectric constant, Dielectric polarization, Frequency, Temperature, Highly doped-silica glass, Optical fiber.

Optik Fiberlerde Kullanılan Yüksek Katkılı Silika Camın Dielektrik Sabitinin Polarizasyon Etkisi Altında Frekans ve Sıcaklıkla Değişimi

Öz

Bu çalışmada, optik fiberlerde kullanılan yüksek katkılı silika camın dielektrik sabitinin yani bağıl geçirgenliğinin polarizasyon etkisi altında frekans ve sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Bu bağlamda dielektrik sabiti ile frekans ve sıcaklık arasındaki ilişkinin Matlab ortamında simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Simülasyon ve teorik analizlere göre yüksek katkılı silika camın dielektrik sabitinin ortam sıcaklığının artmasıyla birlikte artma eğiliminde olduğu sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan, kaynağın frekansı doğrusal olarak arttıkça dielektrik sabiti azalmaktadır. Dolayısıyla, yüksek katkılı silika camın sıcaklık ve frekansa göre değişimi, sırasıyla $2.884 \times 10^{-5} (\text{°K})^{-1}$ ve $-7.50 \times 10^{-15} (\text{Hz})^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca, frekansın 10^{11} Hz ile 10^{12} Hz arasındaki değişimine karşılık dielektrik sabiti, 2,085 ile 2,070 arasında değerler almıştır. Bunun yanı sıra, 2,070 ile 2,085 aralığındaki dielektrik sabiti değişimleri için bağıl polarizasyon değişimi değerleri, 9.4695×10^{-12} F/m – 9.6023×10^{-12} F/m aralığında elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dielektrik sabiti, Dielektrik kutuplanma, Frekans, Sıcaklık, Yüksek katkılı silika cam, Optik fiber.

¹Bursa Uludağ University, Faculty of Engineering, Department of Electrical & Electronics Engineering, Bursa, Türkiye, agunday@uludag.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 22.12.2023

Kabul/Accepted: 13.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Introduction

In some materials, it is not possible to excite electrons from the valence band to the conduction band using an applied electric field or thermal energy. These materials known as dielectric materials, in which valence electrons are tightly bonded to the nucleus, are exposed to different types of electric fields such as direct current (DC), alternating current (AC) and static in electronic systems. Thus, they may exhibit different behavior under the influence of different types of fields. In other words, they are subjected to different types of polarization mechanisms under the influence of an applied electric field on the dielectric material. These polarization mechanisms are influenced by the frequency of the source supplying the system and temperature variations of the ambient (Gupta, 2015).

Dielectric materials, i.e. dielectrics can exist in gaseous, liquid and solid states. Porcelain, bakelite, glass, mica, porcelain, fused silica, and plastic are some examples of solid dielectric materials while pure water and transformer oil are liquid dielectrics. The dry air, ozone and nitrogen can be gaseous dielectrics (Gupta, 2015). Characteristic properties used to define dielectric materials can be classified as dielectric strength, dielectric constant (or relative permittivity), and dielectric loss parameters. These parameters are influenced by temperature and frequency changes. A good dielectric has high dielectric strength and dielectric constant but low dielectric loss factor.

The core of the optical fiber is generally produced using dielectric materials such as highly doped-silica glass, plastic and silicate glasses. These dielectric materials undergo ionic and electronic polarizations in the infrared/ultraviolet and optical frequency region, due to the applied electric field. These polarization formations are affected by the frequency of the source supplying the system, and changes in the ambient temperature.

In the literature, there are numerous studies on the dielectric strength, dielectric constant and dielectric loss factor of the fused silica used for the production of optical fiber core (Lie and al., 2014; Fontanella and et al., 1979; Molla, 2004). In these studies, temperature and frequency dependencies of these parameters have been investigated. Moreover, there are several research papers and academic studies related to the polarization effect occurred in dielectric materials and the behavior of dielectric parameters under polarization have been reported in the literature (Travasso and et al., 2009; Tan and Arndt, 1994). On the other hand, there is no direct study in the literature that examines the effects of frequency and temperature formations on highly doped-silica glass under the polarization mechanisms and presents findings in this context.

Since, the highly doped-silica glass is used for the production of core of the optical fiber, behavior of its dielectric constant depending on both the frequency and the temperature formations under polarization effect occurring in the dielectric is vitally important for optical fiber sensor

applications and fiber communications systems. Therefore, in this study, the variation of the dielectric constant of highly-doped silica glass used in optical fibers with temperature and frequency under polarization has been examined, and the frequency and temperature dependencies of the dielectric constant have also been analyzed. Furthermore, simulations regarding the relative change in polarization with the electric field have also been performed and theoretical analyses have been obtained, accordingly.

2. Theory

In dielectric materials, a shift occurs in the charge centers at the atomic scale depending on the applied electric field. In other words, when an electric field is applied to a dielectric material, negative charges are displaced towards the positive end of the field and positive charges are displaced towards the negative end of the electric field, accordingly.

This situation causes the formation of atomic structures called dipoles which are produced in the dielectric due to this displacement. These dipoles retain their moments under polarization effect. Polarization is defined as the sum of the total dipole moments of these dipoles produced within the volume of the dielectric when an electric field is applied (Gupta, 2015). The dipoles formed in the dielectric return to their previous states, called relaxation, when the field effect is removed. The duration of the relaxation process is called relaxation time and polarization types are classified depending on the relaxation time.

In this study, dielectric medium is assumed as the simple. Therefore, the expression of the electric flux density (D) in the simple medium for any dielectric material can be written by

$$D = \varepsilon E = \varepsilon_0 \varepsilon_r E \quad (1)$$

where E is the electric field effect applied on a dielectric material and ε_0 and ε_r are the dielectric constants of vacuum and material, respectively.

The dielectric constant is considered a measure of polarization in dielectric materials and is defined as the ratio of absolute permittivity to the permittivity of vacuum. Thus, dielectric constant ε_r is given as

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2)$$

where ε and ε_0 are absolute permittivity and the permittivity of vacuum, respectively.

In (2) ϵ_r is dimensionless. The value of $\epsilon_r = 1$ for vacuum. Dielectric constant for teflon is 2.1, for mica is 8, for silicon is about 12, and for pure water is 81 (Gupta, 2015).

By subtracting and adding $\epsilon_0 E$ in equation (1) and reorganizing (1), the electric flux density (D) depending on the parameters of polarization (P) and electric field effect (E) and dielectric constant of the vacuum (ϵ_0) can be stated as following.

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (3)$$

where D is the electric flux density and P is the polarization occurring in dielectric. The unit of P is Farad/meter.

Therefore, the expression of the polarization effect caused by the electric field applied on a dielectric is given with

$$P = D - \epsilon_0 E = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 E = \epsilon_0 \kappa E \quad (4)$$

where κ is the electric susceptibility of dielectric material.

Using (4), the relative change in polarization P_R depending on the electric field can be obtained as stated in (5).

$$P_R = P/E = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \quad (5)$$

Polarization mechanisms are mostly affected by the frequency of the voltage or electric field supplied to the systems and the temperature formations occurring in the medium.

Figure 1 shows the variation of the dielectric constant with frequency and the polarization mechanisms occurring in the entire frequency spectrum (Gupta, 2015). The frequency-dependent change of the dielectric constant can be linearized using the values at points a, b, c, d and e shown in Figure 1. These points correspond to transition zones in the polarization process and can be considered as the ending point of one polarization process and the starting point of the other.

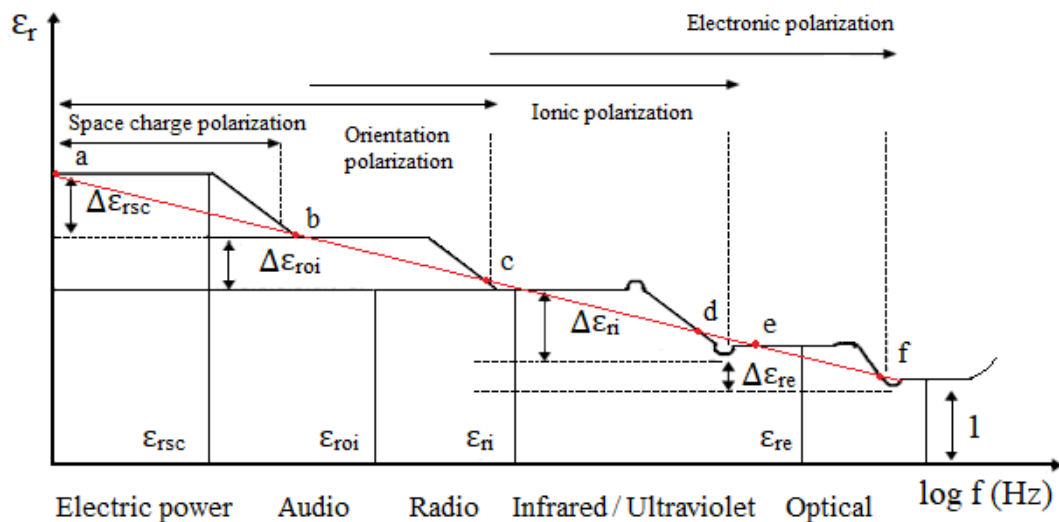


Figure 1. Frequency dependence of dielectric constant and polarization mechanisms

As obviously seen from Figure 1, the dielectric constant decreases depending on the logarithmic increase in frequency of the electric field applied on the dielectric. Moreover, the polarization effect occurs at all frequencies, from the electrical power frequency region to the optical frequency region. As can be seen from the Figure 1, four different polarization mechanisms occur in dielectric materials: space charge, orientation, ionic and electronic. Orientation polarization occurs between 10^6 and 10^8 Hz while the space charge polarization occurs at frequencies below ~ 100 Hz.

Orientation and ionic polarizations occur between audio and infrared frequency regions in the spectrum. Dipole and orientation polarizations are considered slow polarization. In slow polarizations, when the electric field effect is removed, the dipoles try to return to their initial positions. Depending on the type and temperature of the material, the rotation of the dipoles may not be complete.

Ionic polarization which is influenced by the electric field effect is a temporary polarization caused by external effect, just like electron polarization. Since the masses of ions are much larger than electrons, it is more difficult for them to be displaced (Gupta, 2015). Therefore, it only occurs in radiation waves with frequencies below $\sim 10^{13}$ Hz.

Electronic polarization occurs in all dielectric materials. The frequency of standing wave movements of electrons is about 10^{16} Hz. Light waves with frequencies of about 10^{14} Hz can easily affect electrons and create this kind of polarization effect, accordingly. Although it occurs in all materials, electron polarization has little effect on the dielectric constant. Electron polarization is largely observed at frequencies above approximately 10^{14} Hz. Ionic and electronic polarizations are fast polarization mechanisms. In other words, relaxation times ($\tau < 10^{-13}$ s) are smaller in fast polarizations than those of slow polarization mechanisms (Gupta, 2015).

The dielectric constants and the dielectric loss factors of some dielectric materials are given in Table 1 (Gupta, 2015).

Table 1. Dielectric properties of some dielectric materials

Dielectric material	Dielectric constant values		Dielectric loss factor ($\tan \delta$)
	60 Hz	10^6 Hz	
Elastomer	4.0	2.7	0.003
Bakelite	4.4	4.4	0.028
Fused silica	4.0	3.8	0.0001
Nylon 6.6	4.0	3.5	0.020
P.V.C.	7.0	3.4	0.050
Transformer oil	5.0	2.5	0.0001
Polyethylene	2.3	2.3	0.0004

As seen in Table 1 the dielectric constant generally tends to increase as the frequency of the source increases. In other words, it decreases as the frequency increases logarithmically. On the other hand, dielectric loss factors are not affected by frequency change. Dielectrics with the lowest loss factor are fused silica and transformer oil. Their value is 0.0001. One of the conditions for a material to be a good dielectric material is that its loss factor is very low.

3. Results and Discussion

In this study, simulations related to the temperature and frequency dependencies of the dielectric constant of highly doped-silica glass and the relative change in the polarization effect depending on the dielectric constant have been carried out.

In dielectric materials, there is a relationship between the dielectric constant and the refractive index as given in equation (6) (Zhi-Yong and et al., 2014).

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (6)$$

The refractive index of highly doped-silica glass can be expressed as a function of the temperature as

$$n(T) = 1.4389 + 1 \times 10^{-5} T \quad (7)$$

where T is temperature in Kelvin (Bansal and Doremus, 1986; De Souza, 1999; Günday, 2018).

As can be seen from (6) and (7), the dielectric constant, i.e. relative permittivity of highly doped-silica glass varies with temperature.

Using (6) and (7), the dielectric constant of highly doped-silica glass was obtained for changes in temperature between 0 and 500 K and is shown in Figure 2.

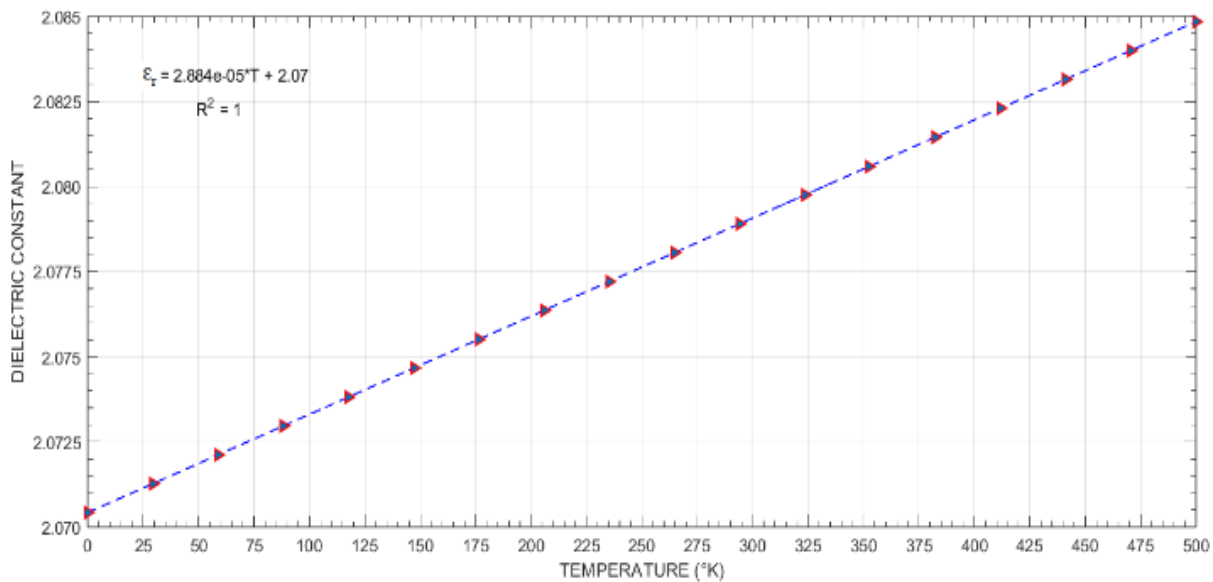


Figure 2. Dielectric constant versus temperature

As can be seen, the dielectric constant increases as the temperature increases. For temperature variations from 0 °K to 500 °K, dielectric constant changes in the range of 2.070 – 2.085. The fact that the change of dielectric constant with temperature occurs in a narrower range compared to its change with frequency is due to the smaller effect of temperature on the dielectric constant. This situation is also compatible with the results in practical applications.

(8.a) and (8.b) give the formulas representing the correlations between dielectric constant of the highly doped-silica glass and temperature in both linear and quadratic forms. They have been acquired by using regression method.

$$\varepsilon_r = 2.884 \times 10^{-5}T + 2.07 \quad (8.a)$$

$$\varepsilon_r = 1 \times 10^{-10}T^2 + 2.878 \times 10^{-5}T + 2.07 \quad (8.b)$$

The frequency region where it has its lowest value is around the infrared and optical regions of the spectrum. Ionic and electronic polarization mechanisms occur in this frequency region, as shown in Figure 1. Therefore, since highly doped-silica glass is used in the production of fiber optic cable cores, it can be affected by these polarization mechanisms. Thus, the dielectric constant changes due to both polarization effects.

Depending on ionic and electronic polarization effects, the dielectric constant, i.e. relative permittivity can be formulated with

$$\varepsilon_r = 1 + \Delta\varepsilon_{ri} + \Delta\varepsilon_{re} \quad (9)$$

where $\Delta\epsilon_{ri}$ and $\Delta\epsilon_{re}$ are the dielectric constant changes resulting from the ionic polarization and the electronic polarization, respectively.

However, since the effects of electronic polarization occurring at frequencies above 10^{14} Hz on the dielectric constant are small, they can be neglected compared to the effects of ionic polarization. Therefore, it can be considered that the determining effect on the change in dielectric constant is mostly due to ionic polarization. Hence, in this study, it is assumed that the frequency of the source varies in the frequency region of 10^{11} - 10^{12} Hz.

Moreover, in obtaining the simulation of the variations of the dielectric constant with frequency, dielectric constant data resulting from changes in temperature in the range of 0 - 500 °K have been utilized. In other words, the relevant simulation has been obtained using the dielectric constant changes caused by temperature changes.

Simulation concerning the relationship between frequency and dielectric constant of the highly doped-silica glass is shown in Figure 3.

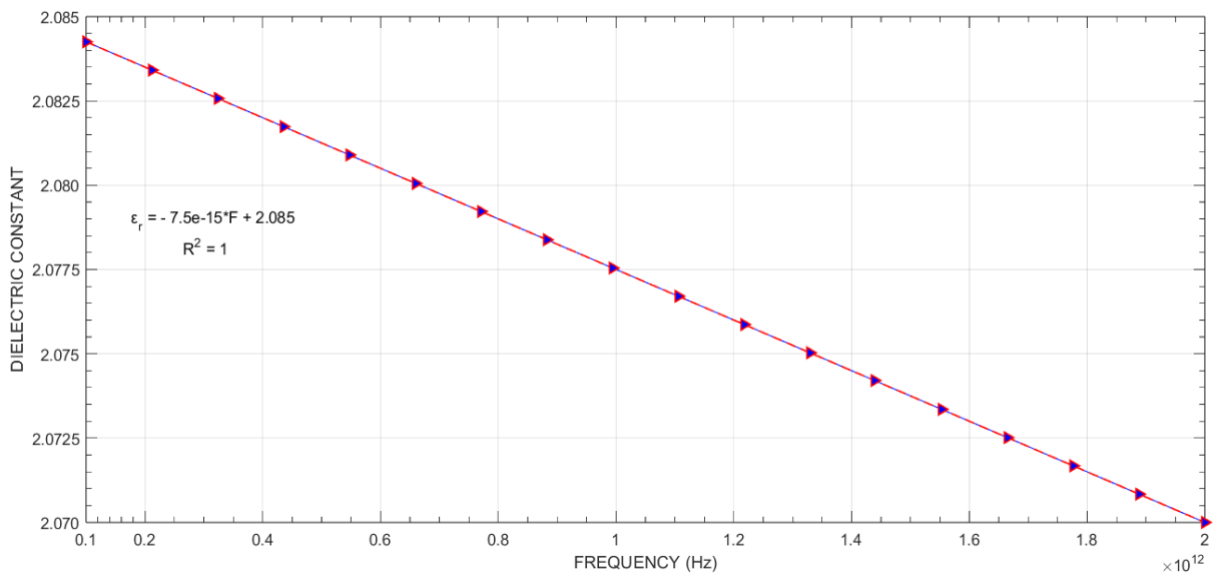


Figure 3. Dielectric constant versus frequency

As is seen from Figure 3, as the frequency increases in the range of 10^{11} – 10^{12} Hz, the polarization effect produced in the dielectric material and thus dielectric constant decreases, as well.

Using the simulation data in Figure 3 and the regression method, the dielectric constant can be written as a function of the frequency by

$$\epsilon_r = -7.5 \times 10^{-15} F + 2.085 \quad (10)$$

where ϵ_r and F denote the dielectric constant of highly doped-silica and the frequency, respectively.

The regression coefficient for this formula has been computed as $R^2 = 1$. As obviously seen from the Figure 3, the dielectric constant of highly doped-silica glass reaches its maximum value of 2.085

approximately at the lowest frequency value and tends to decrease as the frequency value increases. The dielectric constant takes its lowest value as 2.070 for maximum frequency value of 10^{12} Hz.

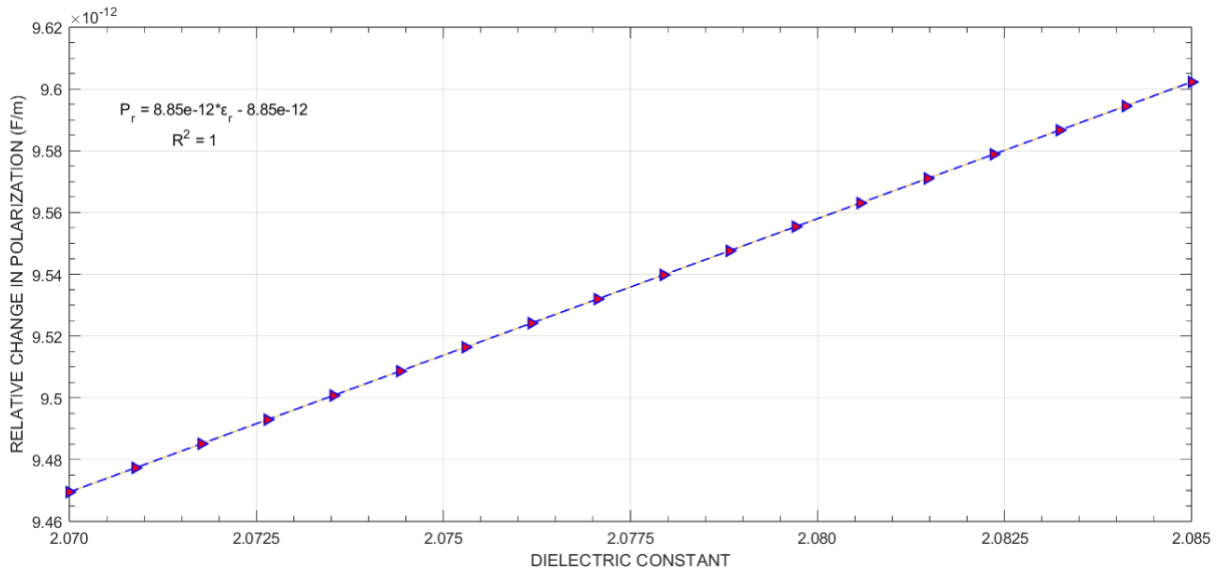


Figure 4. Relative change in polarization versus dielectric constant

Making use of (5), (6), and (7), the simulation related to the relative change in polarization depending on the dielectric constant of highly doped-silica glass is plotted as in Figure 4.

As represented in the Figure 4, the relative change in polarization varies linearly with dielectric constant. This is because the polarization varies linearly with the dielectric constant as given both in equations (4) and (5).

Linear and second-order equations representing the relationship between relative change in polarization and dielectric constant of highly doped-silica glass have been derived by using regression method as in (11.a) and (11.b).

$$P_R = 8.85 \times 10^{-12} \epsilon_r - 8.85 \times 10^{-12} \tag{11.a}$$

$$P_R = 6.193 \times 10^{-21} \epsilon_r^2 + 8.85 \times 10^{-12} \epsilon_r - 8.85 \times 10^{-12} \tag{11.b}$$

The regression coefficient for these formulas is $R^2 = 1$, approximately. Equation (11.a) gives the linear change between relative change in polarization and dielectric constant and is the same as equation (5). However, equation (11.b) expresses the relationship between both parameters with a second-order equation. Therefore, this finding adds a different approach to the study.

Conclusion

In dielectric materials, the dielectric constant of the material changes due to the polarization effects. In other words, the dielectric constant of the dielectrics varies depending on the type of the polarization mechanisms occurring in the material. Since the core of optical fibers used for both communication and sensor purposes is doped silica, they are affected by electrical polarization mechanisms such as ionic and electronic. Both polarizations effectively occur in the optical operating frequency regions, i.e. infrared, ultraviolet, and optical regions, in the spectrum.

In this study, highly doped-silica glass which is used for the production of optical fibers has been investigated in terms of polarization mechanisms. In this context, the changes in the dielectric constant, which is the measure of polarization, with temperature and frequency have been analyzed. The findings and analyses obtained based on the simulations carried out in the study have shown that the dielectric constant of silica increased with increasing temperature. In contrast, the dielectric constant has decreased with the linear increase in frequency. For temperature variations in the range of 0 – 500 °K, the dielectric constant has changed between 2.070 and 2.085 approximately. On the other hand, the change of dielectric constant in the given range has been obtained in response to the change in frequency between 10^{11} Hz and 10^{12} Hz.

According to the simulation and theoretical analysis results, the temperature and frequency dependencies of the dielectric constant of highly doped-silica glass have been computed as $-7.50 \times 10^{-15} (\text{Hz})^{-1}$ and $2.884 \times 10^{-5} (^\circ\text{K})^{-1}$, respectively. Furthermore, for values of the dielectric constant varying between 2.070 and 2.085, values of the relative change in polarization have been obtained in the range of $9.4695 \times 10^{-12} \text{ F/m} - 9.6023 \times 10^{-12} \text{ F/m}$. Therefore, it has been found that relative change in polarization varies linearly with the dielectric constant of highly doped-silica glass exploited for producing the optical fiber core.

As a result, this study will contribute to the literature by providing a numerical approach to the change of the dielectric constant of highly doped-silica glass used in the production of optical fiber with both frequency and temperature. The findings obtained will be beneficial in optical fiber communication systems and sensor applications.

Statement of Research and Publication Ethics

The author declares that all the rules required to be followed within the scope of "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" have been complied with in all processes of the article, that The Black Sea Journal of Science and the editorial board have no responsibility for any ethical violations that may be encountered, and that this study has not been evaluated in any academic publication environment other than The Black Sea Journal of Science.

References

- Bansal, P.B and Doremus, R.H., (1986). *Handbook of glass properties*, Academic Press.
- De Souza, K.R.C.P., (1999). *Fiber optic distributed sensing based on spontaneous Brillouin scattering*. PhD Dissertation, University of Southampton, UK.
- Fontanella, J., Johnston, R.L., Sigel Jr, G.H., Andeen, C. (1979). The dielectric properties of as-received and gamma irradiated fused silica,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 31(3), 401–414. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90153-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90153-4).
- Gupta, K.M. and Gupta, N., (2015). *Dielectric Materials: Properties and Behaviour*”, *Advanced Electrical and Electronics Materials Processes and Applications*”, (Chp. 9, Sec. 9.4, pp. 304–305). Scrivener Publishing, Wiley.
- Günday, A. (2018). Computational analysis of the core refractive index dependencies of Brillouin frequency shift and Brillouin power change in Brillouin coherent detection based distributed sensing systems. *Optoelectronics and Advanced Materials*, 12(9–10). 502–511.
- Lie, L., Fang, Y., Xiao, Q., Wu, Y.J., Wang N. and Chen, X.M. (2014). Microwave Dielectric Properties of Fused Silica Prepared by Different Approaches. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 11, 93–199. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2012.02846.x>
- Molla', J., and Ibarra, A. (2004). Radiation effects on the dielectric properties of fused silica. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 218, 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.01.012>
- Tan, C. and Arndt, J. (1994). Static dielectric constant and dielectric relaxation of densified SiO₂ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 169(1–2), 143–149. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90233-x](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90233-x)
- Travasso, F., Bosi, L., Dari, A., Gammaitoni, L., Vocca, H., Marcheson, F. (2009). Low-frequency losses in silica glass at low temperature. *Materials Science and Engineering: A*, (Vols. 521–522), 268–271. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.097>
- Zhi-Yong, W., Qi, Q., Shuang-Jin, S. (2014). Temperature dependence of the refractive index of optical fibers,” *Chinese Physics. B*, 23(3), pp. 0342011/5. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/3/034201>

The Effect of Vermicompost Enriched with *Ulva Lactuca* on Germination of Cucumber Seeds

Ayşe SU^{1*}, Mustafa TÜRKMEN², Hüseyin CÜCE³

Abstract

Vermicompost was obtained from farmyard manure compost enriched with sea lettuce (*Ulva lactuca*), which grows naturally on the Ordu coast, and its effects on the germination of cucumber seeds were investigated. The seaweeds collected from the sea and dried and composted in the natural environment together in 5 different groups with cattle manure after grinding. *Eisenia fetida*, known as Red California Worm, was used as worm species. The composts obtained were fed to earthworms according to different dose ratios. These dose ratios were determined as G1 group 9000 gr 100 % Ç.G (farm manure), G2 group 8100 gr Ç.G + 900 gr U.L (*Ulva lactuca*), G3 group 7200 gr Ç.G + 1800 gr U.L, G4 group 6300 gr Ç.G + 2700 gr U.L. and G5 group 5400 gr Ç.G + 3600 gr. U.L. The vermicompost was applied directly to the soil. The experiment was designed according to the randomised plots experimental design with one control and three replicates. The experiment was carried out with local *Cucumis sativus* (cucumber) seeds in plastic containers in open field. Including the control group, 15 saddles were used. Sowing was done by hand at a depth of 5-6 cm with 7 seeds/saddle. The 6-day development process of the seeds was observed and germination rates were analysed. At the end of the study, significant differences were found between the groups.

Keywords: Vermicompost, *Ulva lactuca*, *Cucumis sativus*, *Eisenia fetida*, Germination.

Salatalık Tohumunun Çimlenmesinde *Ulva Lactuca* İle Zenginleştirilmiş Solucan Gübresinin Etkisi

Öz

Ordu sahillerinde doğal olarak yetişen ve deniz marulu (*Ulva lactuca*) ile zenginleştirilmiş çiftlik gübresi kompostundan solucan gübresi (vermikompost) elde edilmiştir ve salatalık tohumlarının çimlenmesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Denizden toplanıp kurutulan yosunlar kıyılma işleminden sonra sığır gübresi ile birlikte 5 farklı grup olacak şekilde doğal ortamda kompostlaştırılmıştır. Solucan türü olarak Kırmızı Kaliforniya Solucanı olarak bilinen *Eisenia fetida* kullanılmıştır. Elde edilen kompostlar belirlenen farklı doz oranlarına göre solucanlara mama olarak verilmiştir. Bu doz oranları G1 grubu 9000 gr % 100 Ç.G (çiftlik gübresi), G2 grubu 8100 gr Ç.G + 900 gr U.L (*Ulva lactuca*), G3 grubu 7200 gr Ç.G + 1800 gr U.L, G4 grubu 6300 gr Ç.G + 2700 gr U.L. ve G5 grubu 5400 gr Ç.G + 3600 gr. U.L. olarak belirlenmiştir. Oluşan vermikompost doğrudan toprağa uygulanmıştır. Tesadüf parselleri deneme düzenine göre tek kontrollü ve üçer tekerrürlü olarak tasarlanmıştır. Deneme, yerli salatalık tohumu ile açık alanda plastik deneme selelerinde yürütülmüştür. Kontrol grubu dahil 15 adet sele kullanılmıştır. Ekim elle 5-6 cm derinliğe 7 tohum/sele gelecek şekilde yapılmıştır. Tohumların 6 günlük gelişim süreci gözlemlenmiş ve çimlenme oranları incelenmiştir. Çalışma sonunda gruplar arasında önemli farklılıklar bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Vermikompost, *Ulva lactuca*, *Cucumis sativus*, *Eisenia fetida*, Çimlenme.

¹University of Giresun, Institute of Science, Department of Biology, Giresun, Turkey, aysesu_91@hotmail.com

²University of Giresun, Faculty of Arts & Sciences, Department of Biology, Giresun, Turkey, mturkmen65@hotmail.com

³University of Giresun, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, Giresun, Turkey, huseyin.cuce@giresun.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 03.01.2024

Kabul/Accepted: 06.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Introduction

The intense use of pesticides and chemical fertilisers in the agricultural area has globally destroyed soil fertility, killed beneficial microorganisms and also decreased natural resistance in crops, thereby making them more vulnerable to pathogens besides affecting human health and the environment. To overcome these problems, it is crucial to turn to environmentally friendly alternatives such as vermicompost, which can not only increase crop growth and yields, but also protect human health and the environment (Yatoo et al., 2021).

Vermicompost is a rich humus-like substance obtained by using earthworms for composting organic waste. The earthworms are popularly known as "the farmer's friend" or "nature's plowman". Earthworm microbial flora impresses the physical and chemical properties of the soil. Earthworms contribute to microbial decomposition by breaking down large soil particles and leaf litter to increase the availability of organic matter. However, its convert organic waste into usable vermicompost by grinding and digesting it with the help of aerobic and anaerobic organisms (Maboeta and Van Rensburg 2003). Vermicompost is generally physically, biochemically and nutritionally better than conventional compost. Therefore vermicompost can obtain a higher degree of humification and enhance the mineralization rate of organic matter (Lim et al., 2015).

Vermicomposting has emerged as a sustainable option with the two benefits of converting plant available nutrients into much more soluble forms and simultaneously reducing the bioavailable heavy metal content (Bhunja et al., 2021). However, vermicompost provides many benefits to agricultural soil, including increased moisture retention, better nutrient holding capacity, better soil structure and higher levels of microbial activity (Sallaku et al., 2009).

Vermicompost contains plant nutrients including N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, Zn, Cu and B, which have a positive effect on plant nutrition, photosynthesis, chlorophyll content of the leaf and improve the nutrient content of different plant components (Theunissen et al., 2010). Vermicompost increases soil biodiversity by promoting beneficial microbes that enhance plant growth directly by producing plant growth-regulating hormones and enzymes and indirectly by controlling plant pathogens, nematodes and other pests, thereby improving plant health and minimising yield loss (Pathma and Sakthivel 2012).

This study focuses on the effects of vermicompost formed by feeding different combinations of *Ulva lactuca* and cattle manure to earthworms on the germination of cucumber seeds.

2. Materials and Methods

In the summer of 2020 (May-August), *Ulva lactuca* was collected by hand from the Perşembe coast of Ordu province in the middle of Black Sea. They were first washed with sea water and then completely cleaned from sea water, epiphytes, sediment and other organic residues with tap water (Sivasankari et al., 2006). The cleaned sea lettuce was kept in a shaded area for a week for drying. The dried *Ulva lactuca* were shredded using a 0.5 cm to 1 cm grinding tool. Dried and ground *Ulva lactuca* were fermented with farm manure at different dose rates under natural conditions. Manure obtained from a barn where a cattle breeding was carried out in a village in Giresun province was used as farm manure. After these steps, food mixtures were prepared for earthworms at the ratios given in the Table 1.

Table 1. Combination rates of earthworm food groups

G1	9000 gr % 100 F.M.
G2	8100 gr F.M. + 900 gr U.L
G3	7200 gr F.M. + 1800 gr U.L.
G4	6300 gr F.M. + 2700 gr U.L.
G5	5400 gr F.M. + 3600 gr. U.L.

F.M.: Farm manure (cattle)

U.L.: *Ulva lactuca*

Foods with different combination ratios and the same total weights were placed in plastic containers for composting. In order to shorten the composting process of the food, the plastic containers were covered with stretch films to allow air to enter. The food was checked for temperature and humidity by opening the cling films once a week. When the food was uncovered, water droplets were observed on the stretch films and it was understood that the food warmed up as a result of the activation of the bacteria in the food and the fermentation activities progressed positively. However, every week, sufficient amount of water was added to the groups with low moisture and mixed. Thus, the optimum moisture content of the foods was balanced (Tchobanoglous et al., 1993). The composting process started in June 2021 and ended in December 2021. After the groups were prepared, 200 g samples were taken from each group and some analyses of the food were made. Some physical and chemical analyzes of the food used in the experiment are given in the Table 2.

Table 2. Some physical and chemical analyzes of the food used in the trial

Parameters	G1	G2	G3	G4	G5
Organic matter (%)	69±5.19 ^b	63.33 ±4.33 ^{ab}	52±2.89 ^a	55±2.31 ^{ab}	51±1.73 ^a
Total humic+fulvic acid (%)	40.57±2.87 ^b	35.96±0.96 ^b	25.69±0.75 ^a	24.67±0.74 ^a	22.1±0.89 ^a
Water soluble K2O (%)	2.18±0.07 ^a	1.88±0.1 ^a	2.18±0.11 ^a	2.33±0.25 ^a	2.16±0.11 ^a
Total Nitrogen (%)	1.85±0.16 ^a	3.25±0.15 ^a	1.51±0.04 ^a	2.88±0.14 ^a	1.4±0.06 ^a
Moisture (%)	11.19±0.61 ^a	9.28±0.48 ^a	10.35±0.48 ^a	11.57±0.56 ^a	10.27±0.68 ^a
Mg (ppm)	33.36±0.12 ^a	79.59±0.66 ^a	86.26±0.47 ^a	78.47±0.41 ^a	88.59±0.59 ^a
Ca (ppm)	295.73±1.07 ^a	388.5±1.61 ^c	479.1±2.97 ^e	318.93±1.09 ^b	403.53±0.32 ^d
Na (ppm)	58.0±0.22 ^a	84.06±0.45 ^b	116.5±1.23 ^d	83.32±0.5 ^b	107.2±0.2 ^c
P (ppm)	167.03±27.61 ^{ab}	253.97±33.33 ^{bc}	114.53±10.07 ^a	310.9±17.74 ^c	286.87±30.92 ^c
K (ppm)	138.93±0.75 ^a	159.57±4.71 ^b	185.33±4.45 ^c	131.1±0.23 ^a	164.1±0.1 ^b
Mn (ppm)	1.14±0.01 ^a	1.59±0.01 ^a	2.11±0.01 ^a	1.64±0 ^b	2.03±0.01 ^a
Fe (ppm)	46.28±0.14 ^a	82.2±0.33 ^a	110.7±0.68 ^a	82.66±0.29 ^a	108.9±0.36 ^a
Cu (ppb)	342.33±1.99 ^a	276.1±5.45 ^a	320.83±4.18 ^a	220.83±5.86 ^a	341.30±5.11 ^a
Zn (ppb)	1102.67±9.53 ^e	750.93±8.56 ^d	687.53±17.65 ^c	313.40±8.46 ^a	571.07±11.46 ^b
Pb (ppb)	10.17±0.17 ^a	14.02±0.12 ^a	21.64±0.42 ^a	14.77±0.33 ^a	30.43±0.24 ^a

*There is no statistical difference between the groups indicated with the same letter.

Red California earthworm, *Eisenia fetida* species, was used in the vermicomposting process. 1500 g of food was allocated for each group and 15 experimental groups were formed as three replicates of 500 g each. The temperature of the compost for earthworms was balanced between 15-25°C (Rostami et al., 2009). Before introducing earthworms into the system, the prepared medium was allowed to stand for a few days to establish the appropriate temperature and humidity. Then, 100 earthworms with an average weight of 31.84±1.54 g were separated one by one and each group was transferred to a food container. As a result of calculating the average weight and number of worms (100 worms=30.8 g, 100 worms=34.1 g, 100 worms=30.6 g, 100 worms=32.8 g, 100 worms=30.9 g), the average weight of one worm was found to be 0.31 g. Temperature, pH and humidity were checked every two days until the worms consumed the food. To prevent the worms from escaping, the test containers were covered with a fine-mesh gauze. It was observed that the worms consumed the food in 10-12 days. After this stage, the worms were separated from the vermicompost obtained and the

vermicompost to be used in the biodetection was dried and sieved. Samples were taken from the obtained vermicompost groups and some physical and chemical analyzes were performed.

Soil material was obtained from a garden in Kayabaşı neighborhood of Altınordu district of Ordu province. Some physical and chemical analyzes of the soil used in the experiment are given in Table 3.

Table 3. Some physical and chemical analysis results of the soil used in the experiment

Analyzes	Soil
Organic Matter (%)	6.67
Total Nitrogen (%)	0.22
Total Humic+Fulvic Acid (%)	7.19
Water Soluble Potassium Oxide (%)	0.01
Moisture (%)	7.6
Na (ppm)	109.1
Mg (ppm)	4.35
P (ppm)	202.53
K (ppm)	129.53
Ca (ppm)	335.5
Mn (ppm)	3,46
Fe (ppm)	266
Cu (ppb)	563.2
Zn (ppb)	151.7
Pb (ppb)	2344

Local cucumber (*Cumumis sativus*) seeds were used as bioassay material. The experiment was carried out in open field in plastic saddles with a single control group in three replications according to the coincidence plots experimental design (Yurtsever, 1984). Including the control group, 15 saddles were used. Different doses obtained for each experimental group. The vermicomposts were transferred to the saddles filled with soil. After the vermicomposts were mixed with the experimental soil, sowing was done manually at a depth of 5-6 cm with 7 seeds/saddle. No other vermicompost application was applied to the groups during the study. The first germinations started on the fifth day after sowing. 13 days after sowing, the arrangement was made so that 3 seedlings remained in each saddles and other conditions except fertilization were equalised. The first germination time of cucumber was analysed during the research.

The parameters and analysis methods analyzed from the food, vermicompost and soil materials used in the experiment are given in the Table 4.

Table 4. Soil, food and vermicompost analysis and applied methods

Analyses	Method Applied
Total Nitrogen (%)	1965 Bremner
Water Soluble Potassium Oxide (%)	GPGDY Annex -3 Article 4.1 EN 15477, ICP/AAS
Organic Matter (%)	70 °C Until Constant Weight -550 °C Dry Incineration
Moisture (%)	70 °C Until Constant Weight
Total Humic+Fulvic Acid (%)	TSE 5869 ISO 5073
Na (ppm), Mg (ppm), P (ppm), K (ppm), Ca (ppm), Mn (ppm), Fe (ppm), Cu (ppb), Zn (ppb), Pb (ppb)	ICP/MS

In this study, food, soil, vermicompost and germination data were used. Firstly, descriptive statistics and distribution of the data were examined. Afterwards, it was examined whether there was a significant difference in the averages between the groups. The hypotheses were tested using parametric tests (ANOVA) for normally distributed data and non-parametric (KRUSKAL-WALLIS) test for non-normally distributed data. After it was found that there was a significant difference between the groups, PostHoc and Mann Whitney tests were used to analyze which groups these differences were between. All statistical analyses were performed with the help of SPSS 23 package program.

3. Findings and Discussion

In our study, sea lettuce (*Ulva lactuca*) and farmyard manure were used as the source of vermicompost at different dose ratios and five experimental groups with different food contents were formed from them. The effect of the obtained vermicomposts on the germination and development of cucumber seeds was investigated. According to the results, germination started on the fifth day after sowing. When Table 5 is examined, it is seen that on the first day of germination, the highest germination rate was in the G5 (5400 g farm manure + 3600 g *Ulva lactuca*) group with 95.2% and the lowest was in the G1 (9000 g 100% farm manure) group with 33.3%. From the first day of germination to the fourth day, the lowest rate was 80.9 % in G1 and G3 groups and the highest rate was 100 % in G5 group. On the sixth and last day, it was observed that all of the seeds germinated in all groups. Higher germination rates were obtained from vermicompost applications obtained from *Ulva lactuca* and farm manure compost compared to the control, and it was determined that vermicompost had a positive effect on germination. When Table 5 is analysed as a result of the research, it is seen that germination occurs faster as *Ulva lactuca* content increases. It is thought that the microorganisms in *Ulva lactuca* content increase the usefulness of plant nutrients or break down

the organic matter and make it ready for the use of the plant. However, the slow germination rate observed in the G3 group compared to G2 is thought to be a developmental retardation due to environmental conditions. In addition, while germination in G2 group was 95.2% on the second day, it was observed that germination stopped until the sixth day. Seed germination characteristics are affected by many factors such as nutritional status of the seed mother plant, pathogens during and after harvesting period, mechanical damages during harvesting as well as other factors such as fertilisation, irrigation, pesticide application, determination of seed harvest maturity (Kaya, 2008). Due to their different characteristics, marine algae have become the centre of interest of many researches (Türkmen and Kütük, 2017; Dyo et al., 2018; Türkmen and Su, 2019; Lauritano et al., 2020; Riccio and Lauritano 2020; Rosales-Mendoza et al., 2020; Silva et al., 2020; Türkmen and Akyurt, 2021; Türkmen and Duran, 2021; Türkmen and Aydın, 2021).

Table 5. Germination rates according to groups five days after sowing (%)

Groups	5th day	6th day	7th day	8th day	9th day	10th day
G1	33.3±12.6	47.6±12.6	61.9±12.6	80.9±9.52	95.2±4.76	100±0
G2	61.9±12.7	95.2±4.76	95.2±4.76	95.2±4.76	95.2±4.76	100±0
G3	33.3±4.76	52.3±12.6	71.4±8.25	80.9±9.52	90.5±9.52	100±0
G4	38.1±25.2	61.9±20.6	90.5±9.52	90.5±9.52	95.2±4.76	100±0
G5	95.2±4.76	95.2±4.76	95.2±9.52	95.2±4.76	100±0	100±0

Similar to the results of this study, previous studies used vermicompost on germination. Among these, stimulated seed germination in various plant species such as mung beans (Karmegam et al. 1999), tomato plants (Atiyeh et al. 2000b; Zaller 2007), petunia (Arancon et al. 2008) and pine trees (Lazcano et al., 2010a) are among the positive effects of vermicompost. In their study, Dizikısa et al. (2022) observed that vermicompost application was very effective in germination of maize seed. Ananthalli et al. (2019) reported that combinations of seaweed and cow dung are very suitable for converting into nutrient-rich vermicompost. Göksu and Kuzucu (2017) investigated the effect of control group, 300 and 600 kg/da applications on the germination rate and germination power of watermelon seeds in the research conducted with different dose rates of vermicompost, and found the lowest germination power in the control group with 85.0% and the highest germination power in 300 kg/da applications with 93.3%. In another study, lettuce, pea, wheat, tomato, cabbage and radish plants and ornamental plants were first germinated in small pots containing vermicompost obtained from animal wastes, and then they were surprised (Edwards et al. 1988). In both studies, it was reported that the germination rate and seedling growth were better in mixtures containing vermicompost. In another study, Mathivanan et al. (2012) found that the vermicompost used in

planting peanut seeds in their experiment increased the germination rate compared to the control, and these results are in harmony with the findings obtained in this study.

Some physical and chemical analyzes result of the vermicompost used in the experiment are given in Table 6. When the vermicompost analysis was analyzed, the highest organic matter content was in the G4 group with 58%. When we look at the germination rates, the highest germination rate on the first day was in the G5 group. In the G4 group, germination increased rapidly after the second day. When this situation is analyzed, it is seen that there is a high amount of organic matter content in the environment for germination of cucumber seeds in G4 and G5 groups (Table 6). It was determined that the difference between the groups in terms of organic matter content was not statistically significant ($p>0.05$). According to another study, it was determined that the application of organic materials in the form of compost to the soil positively regulated the physical properties of the soil and increased the nutrient availability and values (Alagöz et al., 2006). The highest total humic+fulvic acid content was found in the G4 group with 31.33% and the lowest was found in the G5 group with 17.97%. The difference between the groups in terms of total humic+fulvic acid content was statistically significant ($p<0.05$). The highest water soluble K_2O content was found in the G4 group with 0.96% and the lowest was found in the G1 group with 0.78%. The difference between the groups in terms of water soluble K_2O content was not statistically significant ($p>0.05$). The highest amount of total nitrogen was found in G4 group with 2.32% and the lowest amount was found in G1 group with 1.62%. Vermicompost application added higher amount of N to the soils than the control (G1) group. As the amount of *Ulva lactuca* in different doses of vermicompost increased, the total nitrogen content increased significantly in general. Statistical analysis of the data obtained in terms of % total nitrogen (N) content showed that there was no statistically significant difference between the groups ($p>0.05$). In a study conducted by Cortez et al. (2000), radioactive N and decomposing organic matter were applied to the soil and in the experiment conducted, it was determined that the amount of nitrogen released in the environment with vermicompost application was higher than the application environment without vermicompost. The highest moisture content was found in the G2 group with 66.14% and the lowest was found in the G1 group with 61.63%. The difference between the groups in terms of moisture content was statistically significant ($p<0.05$). The highest amount of Mg was found in the G1 group with 13.87 ppm and the lowest amount was found in the G5 group with 11.87. The difference between the groups in terms of Mg content was not statistically significant ($p>0.05$). The highest amount of Ca was found in the G3 group with 121.73 ppm and the lowest amount was found in the G2 group with 95.82 ppm. The difference between the groups in terms of Ca content was not statistically significant ($p>0.05$). According to a study, it was determined that increasing doses of vermicompost application gave better results in the uptake of Ca, Cu and Zn elements into the structure of lettuce plants (Hınıslı, 2014). The lowest Na content was found in the

G3 group with 38.12 ppm and in the G1 group with 8.3 ppm. The difference between the groups in terms of Na content was not statistically significant ($p>0.05$). The highest amount of P was found in the G4 group with 464.83 ppm and the lowest amount was found in the G5 group with 379.80 ppm. The difference between the groups in terms of P content was not statistically significant ($p>0.05$). In a study, it was reported that 97% of the plant nutrients in vermicompost, especially phosphorus, are in a form that can be taken up directly by the plant during growth (Barley 1961). It was also determined from similar studies that vermicomposts increased the P contents of soils and the P contents of soils increased significantly compared to the control depending on the increase in fertilizer dose and the highest increase was obtained from 600 kg da⁻¹ fertilizer application of vermicompost (Lazcano et al, 2008). The highest K content was in the G3 group with 73.15 ppm and the lowest K content was in the G1 group with 10.94 ppm. The difference between the groups in terms of K content was not statistically significant ($p>0.05$). In a study conducted by Werner (1997), he investigated the availability of some macronutrients in the soil with the application of increasing doses of organic fertilizer to the soil and found that the amounts of some macronutrients such as N, P and K increased in the plant. The highest Mn content was found in G3 group with 0.4 ppm and the lowest was found in G1 group with 0.26 ppm. The difference between the groups in terms of Mn content was statistically significant ($p<0.05$). The highest Fe content was found in G2 group with 21.16 ppm and the lowest was found in G4 group with 11.32 ppm. The difference between the groups in terms of Fe content was not statistically significant ($p>0.05$). Adiloğlu et al. (2015) investigated the effect of increasing doses of vermicompost on the yield of salad plants. As a result, it was determined that there were significant increases in some micronutrient contents of the plant such as Fe and Mn. The highest Cu content was in G3 group with 435.97 ppb and the lowest was in G1 group with 62.7. The difference between the groups in terms of Cu content was not statistically significant ($p>0.05$). The highest Zn content was in the G3 group with 1530 ppb and the lowest 133.7 ppb in the G2 group. The difference between the groups in terms of Zn content was not statistically significant ($p>0.05$). In a study conducted by Sönmez and Özen (2019), the change in plant nutrient contents of soils depending on different incubation periods (0, 30 and 60 days) and vermicompost applications (0, 50, 100 and 200 kg da⁻¹) was investigated and it was reported that the available Zn content of soils generally increased depending on the increasing vermicompost application dose. The highest Pb content was in the G3 group with 19.96 ppb and the lowest 0.57 ppb in the G1 group. The difference between the groups in terms of Pb content was not statistically significant ($p>0.05$). When the Pb contents in the initial soil and the soil at the end of the experiment were compared, it is thought that the application of vermicompost to the soil decreased the amount of Pb in the soil. The applied organic fertilisers and vermicompost improve the fertility and physical properties of the soil and facilitate the

phytoremediation process (Jadia and Fluker, 2008). Hoehne et al. (2016) reported that the absorption of Pb was at the highest level in 25% vermicompost application in their study on black oat plant.

Table 6. Some physical and chemical analysis results of vermicompost used in the experiment

Parameters	G1	G2	G3	G4	G5
Organic matter (%)	53±1.73 ^a	57.99±4.85 ^a	57±1.05 ^a	58±1.73^a	56±1.15 ^a
Total humic+fulvic acid (%)	20.54±1.15 ^{ab}	24.65±0.56 ^c	22.6±0.55 ^{bc}	31.33±0.97^d	17.97±0.59^a
Water soluble K ₂ O (%)	0.78±0.12^a	0.88±0.08 ^a	0.86±0.04 ^a	0.96±0.04^a	0.94±0.05 ^a
Total Nitrogen (%)	1.62±0.08^a	1.99±0.19 ^a	2.04±0.17 ^a	2.32±0.16^a	1.79±0.07 ^a
Nem (%)	61.63±0.77^a	66.14±1.13^b	65.94±1.18 ^{ab}	65.67±1.03 ^{ab}	63.51±0.49 ^{ab}
Mg (ppm)	13.87±0.07^a	12.63±0.1 ^a	13.59±2.52 ^a	13.71±0.23 ^a	11.87±0.11^a
Ca (ppm)	97.69±0.32 ^a	95.82±0.59^a	121.73±0.7^a	97.9±0.65 ^a	112.67±1.13 ^a
Na (ppm)	8.3±0.06^a	11.03±0.23 ^a	38.12±0.65^a	14.28±0.55 ^a	12.23±0.2 ^a
P (ppm)	418.73±38.71 ^a	416.97±82.93 ^a	452.53±25.2 ^a	464.83±58.85^a	379.80±44.25^a
K (ppm)	10.94±0.72^a	19.81±6.01 ^a	73.15±1.1^a	22.9±0.18 ^a	23.6±1.89 ^a
Mn (ppm)	0.26±0^a	0.3±0 ^b	0.4±0^e	0.34±0.01 ^d	0.32±0 ^c
Fe (ppm)	19.12±0.11 ^a	21.16±0.19^a	17.72±3.49 ^a	11.33±3.5^a	20.1±0.25 ^a
Cu (ppb)	62.7±5.04^a	38.37±1.71 ^a	435.97±2.82^a	141.23±2.96 ^a	104.57±2.63 ^a
Zn (ppb)	183.13±14.98 ^a	133.7±9.20^a	1530.7±14.5^a	598.6±8.24 ^a	1187.7±17.15 ^a
Pb (ppb)	0.57±0.3^a	1.27±0.35 ^a	19.96±0.6^a	5.31±0.2 ^a	2.7±2.29 ^a

*There is no statistical difference between the groups indicated with the same letter.

4. Conclusions and Recommendations

The effects of vermicomposts obtained from different food combination groups on germination are clearly seen. When the vermicompost analysis results were analyzed in Tables 6, it was found that the total humic+fulvic acid, Ca, Na, P, Mn, Fe, Cu, Zn and Pb amounts in the experimental groups increased significantly compared to the analysis results of the worm food groups. When the G5 (5400 gr. F.M. + 3600 gr. U.L.) group with the best germination was analyzed, it was

observed that the increased presence of *Ulva lactuca* in the worm food combination significantly promoted germination.

As a result, it has been concluded that seaweeds that grow spontaneously in the seas can be used as raw material of a quality product by preventing environmental pollution with vermicompost method and the product obtained can be commercially marketed and recycled to the economy. Our developing world needs a sustainable alternative that is both economical, productive and protects soil health and fertility. For a healthier world and a healthier society, ecological agriculture such as vermicomposting has become inevitable. The vermicomposting process improves soil ventilation and thus promotes the survival and distribution of beneficial bacteria in such systems. However, vermicomposting techniques are easy-to-apply methods that require very low costs. Especially thanks to the algae that grows spontaneously on our coasts, there is a high nutrient content and a very economical vermicompost production. In this way, our beaches will be cleaned and our soils will be improved with the vermicompost obtained. This article opens new areas for further research.

Acknowledgements

This study was supported by Giresun University Scientific Research Projects Coordination Unit. It was supported by the project numbered FEN-BAP-C-301221-05. We would like to thank Giresun University BAP Coordination Office for their support.

Authors' Contributions

Contribution of the authors to the article should be indicated. (For example: All authors contributed equally to the study.)

Statement of Conflicts of Interest

There is no conflict of interest between the authors.

Statement of Research and Publication Ethics

This study was conducted in accordance with the " It is based on his PhD thesis titled "The Effect of Vermicompost Enriched with Sea Lettuce (*Ulva Lactuca*) on Vegetable Yield". (Doctoral dissertation, Giresun University / Institute of Science and Technology, Giresun, Turkey).

The authors declare that all the rules required to be followed within the scope of "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" have been complied with in all processes of the article, that The Black Sea Journal of Science and the editorial board have no responsibility for any ethical violations that may be encountered, and that this study has not been evaluated in any academic publication environment other than The Black Sea Journal of Science.

References

- Adiloğlu, A., Aıkgoz, F. E., Adiloğlu, S., & Solmaz, Y. (2016). Artan Miktarlarda Akuakültür Atığı Uygulamasının Salata (*Lactuca sativa* L. var. *crispa*) Bitkisinin Bazı Makro ve Mikro Bitki Besin Elementi İerikleri Üzerine Etkisi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 13(2), 96-101.
- Ananthavalli, R., Ramadas, V., Paul, J. A. J., Selvi, B. K., & Karmegam, N. (2019). Seaweeds as bioresources for vermicompost production using the earthworm, *Perionyx excavatus* (Perrier). *Bioresource technology*, 275, 394-401.
- Arancon, N. Q., Edwards, C. A., Babenko, A., Cannon, J., Galvis, P., & Metzger, J. D. (2008). Influences of vermicomposts, produced by earthworms and microorganisms from cattle manure, food waste and paper waste, on the germination, growth and flowering of petunias in the greenhouse. *Applied soil ecology*, 39(1), 91-99.
- Atiyeh, R.M., Arancon, N.Q., Edwards, C.A. and Metzger, J.D. (2000b). Influence of earthworm- processed pig manure on the growth and yield of green house tomatoes. *Bioresource Technology*, 75, 175-180.
- Barley, K.P., 1961. Plant nutrition levels of vermicast. *Advances in Agronomy*, 13, pp.251.
- Bhunja, S., Bhowmik, A., Mallick, R., & Mukherjee, J. (2021). Agronomic efficiency of animal-derived organic fertilizers and their effects on biology and fertility of soil: A review. *Agronomy*, 11(5), 823.
- Cortez, J., Billes, G., & Bouché, M. B. (2000). Effect of climate, soil type and earthworm activity on nitrogen transfer from a nitrogen-15-labelled decomposing material under field conditions. *Biology and Fertility of Soils*, 30, 318-327.
- Dizikisa, T., Yıldız, N., & Parlak, K. U. Ağrı-Eleşkirt Yöresi Tarım Topraklarına Vermikompost İlavasının Mısır Bitkisinde Gelişme ve Makro Elementi İeriğine Etkisi. *Ordu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 12(2), 93-108.
- Dyo, Y. M., & Purton, S. (2018). The algal chloroplast as a synthetic biology platform for production of therapeutic proteins. *Microbiology*, 164(2), 113-121.
- Edwards, C.A., Burrows, I., 1988. The potential of earthworm composts as plant growth media. In: Edwards, C.A., Neuhauser, E. (Eds.), *Earthworms in Waste and Environmental Management*. SPB Academic Press, The Hague, The Netherlands, pp. 21-32
- Göksu, G. A., & Kuzucu, C. Ö. (2017). Karpuzda (*Citrullus lanatus* Thunb cv. *Crimson Sweet*) farklı dozlardaki vermikompost uygulamalarının verim ve bazı kalite parametrelerine etkisi. *anakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(2), 48-58.
- Hınıslı, N., 2014. Vermikompost Gübresinin Kıvrıkcık Bitkisinin Gelişmesi Üzerine Etkisinin Belirlenmesi ve Diğer Bazı Organik Kaynaklı Gübrelerle Karşılaştırılması, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Tekirdağ.
- Hoehne, L., de Lima, C. V., Martini, M. C., Altmayer, T., Brietzke, D. T., Finatto, J., ... & Granada, C. E. (2016). Addition of vermicompost to heavy metal-contaminated soil increases the ability of black oat (*Avena strigosa* Schreb) plants to remove Cd, Cr, and Pb. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227, 1-8.
- Jadia, C. D., & Fulekar, M. H. (2008). Vermicomposting of vegetable waste: A bio-physicochemical process based on hydrooperating bioreactor. *African journal of biotechnonology*, 7, 3726-3733.
- Karmegam, N., Alagumalai, K. and Daniel, T. (1999). Effect of vermicompost on the growth and yield of green gram (*Phaseolus aureus* Roxb.). *Tropical Agriculture*, 76, 143-146.
- Gamze, K. A. Y. A. (2008). Tohum Uygulamaları (Priming)'nın Tohum Yağ Asitleri Kompozisyonuna Etkisi ve Tohum Kalitesi ile İlişkisi. *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 17(1-2).
- Lauritano, C., Helland, K., Riccio, G., Andersen, J. H., Ianora, A., & Hansen, E. H. (2020). Lysophosphatidylcholines and chlorophyll-derived molecules from the diatom *Cylindrotheca closterium* with anti-inflammatory activity. *Marine drugs*, 18(3), 166.

- Lazcano, C., Gómez-Brandón, M., & Domínguez, J. (2008). Comparison of the effectiveness of composting and vermicomposting for the biological stabilization of cattle manure. *Chemosphere*, 72(7), 1013-1019.
- Lazcano, C., Sampedro, L., Zas, R. and Domínguez, J. (2010a). Vermicompost enhances germination of the maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.). *New Forest*, 39, 387-400.
- Lim, S. L., Wu, T. Y., Lim, P. N., & Shak, K. P. Y. (2015). The use of vermicompost in organic farming: overview, effects on soil and economics. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(6), 1143-1156.
- Maboeta MS, Van Rensburg L: Vermicomposting of industrially produced wood chips and sewage sludge utilizing *Ecotoxicology and Environmental safety*, 56(2), 265-270.
- Pathma, J., & Sakthivel, N. (2012). Microbial diversity of vermicompost bacteria that exhibit useful agricultural traits and waste management potential. *SpringerPlus*, 1(1), 1-19.
- Riccio, G., & Lauritano, C. (2019). Microalgae with immunomodulatory activities. *Marine drugs*, 18(1), 2.
- Rosales-Mendoza, S., Solís-Andrade, K. I., Márquez-Escobar, V. A., González-Ortega, O., & Bañuelos-Hernandez, B. (2020). Current advances in the algae-made biopharmaceuticals field. *Expert Opinion on Biological Therapy*, 20(7), 751-766.
- Rostami, R., Nabaey, A., & Eslami, A. K. B. A. R. (2009). Survey of optimal temperature and moisture for worms growth and operating vermicompost production of food wastes. *Iranian Journal of Health and Environment*, 1(2), 105-112.
- Sallaku, G., Babaj, I., Kaciu, S., & Balliu, A. (2009). The influence of vermicompost on plant growth characteristics of cucumber (*Cucumis sativus* L.) seedlings under saline conditions. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 7(3-4), 869-872.
- Silva, S. C., Ferreira, I. C., Dias, M. M., & Barreiro, M. F. (2020). Microalgae-derived pigments: A 10-year bibliometric review and industry and market trend analysis. *Molecules*, 25(15), 3406.
- Sönmez, S., & Özen, N. (2019). Farklı inkübasyon dönemlerine ve vermicompost uygulamalarına bağlı olarak toprakların bitki besin maddesi içeriklerindeki değişim. *Mediterranean Agricultural Sciences*, 32, 121-125.
- Tchobanoglous, G., Theisen, H., & Vigil, S. A. (1993). Integrated solid waste management: engineering principles and management issues. (*No Title*).
- Theunissen, J.; Ndakidemi, P.A.; Laubscher, C.P. (2010). Potential of vermicompost produced from plant waste on the growth and nutrient status in vegetable production. *International Journal of the Physical Sciences*, 5, 1964–1973.
- Türkmen, A., & Kütük, Y. (2017). Effects of chemical fertilizer, algae compost and zeolite on green bean yield. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 5(3), 289-293.
- Türkmen, M., & Su, A. (2019). The effect of sea lettuce (*Ulva lactuca*) liquid fertilizer and zeolite combinations on the development of cucumber (*Cucumis sativus*). *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 7(7), 1021-1027.
- Turkmen, M., & Aydin, T. (2021). Seasonal and spatial accumulation of heavy metals in *Cystoseira barbata* C. Agardh 1820 from Northeastern black sea coast. *INDIAN JOURNAL OF GEO-MARINE SCIENCES*, 50(4), 339-342.
- Türkmen, A., & Akyurt, İ. (2021). Mikroalglerin Antiviral Etkileri. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 9(2), 412-419.
- Türkmen, M., & Duran, K. (2021). The Effect of Brown Seaweed and Cattle Manure Combinations on The Properties of *Eisenia fetida*'s Organic Fertilizer. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 9(6), 1070-1075.
- Werner, M., 1997. Earthworm Team Up With Yard Trimmings in Orchards. *Biocycle*, 38 (6): 64-65.
- Yatoo, A. M., Ali, M. N., Baba, Z. A., & Hassan, B. (2021). Sustainable management of diseases and pests in crops by vermicompost and vermicompost tea. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 41, 1-26.
- Yurtsever, N. (1984). Deneysel istatistik metotları. *Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Yayınları, Genel Yayın, 121*.
- Zaller, J. G. (2007). Vermicompost as a substitute for peat in potting media: Effects on germination, biomass allocation, yields and fruit quality of three tomato varieties. *Scientia Horticulturae*, 112(2), 191-199.

İran'daki Kadastro Sistemine Genel Bir Bakış ve Türkiye Kadastro ile Farklılıklarının İrdelenmesi

H. Ebru ÇOLAK¹ , Nihal GENÇ^{2*} , Tuğba MEMİŞOĞLU BAYKAL³ , Azita MİRZAEİ⁴ 

Öz

Yıllar boyunca bütün devletler kendi yapılarına göre kadastro sistemleri oluşturmuştur ve kanun yoluyla düzenleme yollarına gitmiştir. Bundan dolayıdır ki benzer yönler taşıyabilmek ile birlikte her bir devletin kendine münhasır bir kadastro sistemi bulunmakta ve kadastral işlemleri bu sisteme dayalı olarak yürütmektedir. Bu çalışmada, İran'daki kadastro sistemi ile Türkiye'deki kadastro sistemi karşılaştırmalı olarak incelenmiştir ve farklılıklar ortaya konulmaya çalışılmıştır. Çalışmada, İran ve Türkiye'deki tapu ve kadastro sistemleri tarihsel boyutlarıyla irdelenerek kadastro tarihsel gelişimi, hukuki, kurumsal ve teknik yapısı gibi konular yönünden incelemeler üzerinde durulmuştur ve her iki ülkenin kadastral sistemindeki farklı yönleri vurgulanarak ele alınmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kadastro, Kadastro Sistemi, İran Kadastro, Türkiye Kadastro

A General Overview of the Cadastre System in Iran and Examining its Differences with the Turkish Cadastre

Abstract

Over the years, all states have created cadastral systems according to their own structures and have resorted to regulation through law. For this reason, although they may have similar aspects, each state has its own cadastral system and carries out cadastral operations based on this system. In this study, the cadastral system in Iran and the cadastral system in Turkey are discussed comparatively and the differences are tried to be revealed. In the study, the land registry and cadastral systems in Iran and Turkey were examined in their historical dimensions, and the historical development of cadastre, its legal, institutional and technical structure were examined, and the different aspects of the cadastral systems of both countries were emphasized and discussed.

Keywords: Cadastre, Cadastral System, Iranian Cadastre, Turkish Cadastre

^{1,4}Karadeniz Teknik Üniversitesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye, ecolak@ktu.edu.tr, 390878@ogr.ktu.edu.tr

²Giresun Üniversitesi, Harita Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye, nhlgn95@hotmail.com, nihal.genç@giresun.edu.tr

³Ankara Hacı Bayram Veli Üniversitesi, Tapu Kadastro Yüksekokulu, Ankara, Türkiye, tugba.memisoglubaykal@hbv.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 11.01.2024

Kabul/Accepted: 29.02.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Giriş

Ülkelerin kalkınmasının göstergelerinden biri olarak arazi yönetim sistemlerine ve kadastroya dikkat edilmesi ve yolsuzluğun önlenmesi son yıllarda çok önemli hale gelmiş ve planlamanın birinci önceliği olmuş, böylece Birleşmiş Milletler ve Dünya Bankası gibi uluslararası toplumlar ülkelerin kalkınması için önerilen en önemli faaliyetler ve çözümler listesine koymuştur.

1.1. Kadastro kavramı, amacı ve yararları

Fransızca “Cadastre” olarak adlandırılan kadastro, bir ülkedeki arsa ve arazilerin yerini, alanını, sınırlarını ve sahiplerini belirleyerek plana bağlama işlemi olarak tanımlanmaktadır (Kaufmann & Steudler, 1998). Uluslararası Ölçmeciler Federasyonu (International Federation of Surveyors- FIG)’e göre, “Kadastro, belli bir ülke ya da bölge içindeki mülklere ait sınırların ölçüme dayalı verilerin düzenlenmiş kamu envanteri şeklindedir (FIG, 2014). Ayrıca bu federasyon, kadastroyu, arazi üzerindeki haklar, kısıtlamalar ve sorumluluklara dair bilgilerin bir sistem dâhilinde toplanıp, parsel bazlı sorgulanabilir ve güncellenebilir hale getirildiği bir arazi bilgi sistemi olarak tanımlanmaktadır (FIG, 2014). Bu tanıma göre, kadastro oluşturmanın ilk adımı, mülklerin istenen ölçüğünde haritalar oluşturmak, ikinci olarak mülk ile ilgili bilgiler toplandıktan sonra hazırlanan haritalar üzerinde bu bilgilerin eşleştirilmek ve son olarak bu bilgilerin toplanarak kaydetmektir (FIG, 2014). Yıllar içinde kadastro tanımını daha anlamlı seviyelere getirebilmek adına çalışmalar yürütülmüş ve kadastroya bağlı kadastral sistemlerin, etkin arazi pazarı oluşturmada ve arazi haklarının korunmasında önemli olduğunu gösterebilmek adına çabalar sarf edilmiştir.

Arazinin veya gayrimenkulün şekli ile arazi parçasının sınırlarının tespiti akla gelirken, hukuki açıdan değerlendirmesi ise sınırları belirlenen arazinin kime ait olduğu, üzerindeki yasal hak ve kısıtlamaların neler olduğunu kapsayan bilgilerin bir sistem altında toplanması olarak ifade edilebilir (Steudler, 2004; Çoruhlu vd., 2020).

İlk zamanlarda vergilendirme ve sınırlandırma amaçlı ortaya çıkan kadastro, zaman içinde değişim ve gelişim göstermeye devam etmiş ve günümüzde toplumun güncel ihtiyaçlarını karşılamak amacıyla farklı şekillere evrilmiştir (Enemark, 2010, Enemark, 2012; Enemark ve ark., 2005; Kaufmann & Steudler, 1998; McLaughlin, 1975; Van Oosterom ve ark., 2006; Williamson, 1985). Dolayısıyla kadastro yıllar içinde, vergi kadastro, hukuki kadastro, çok amaçlı kadastro, arazi idaresi ve arazi yönetimi olarak çeşitli şekillerle karşımıza çıkmıştır. Vergi kadastro, taşınmazların vergilendirilmesi için geliştirilmiş tek boyutlu kadastro türü olarak dikkat çekmektedir. Hukuki kadastro, taşınmazlar üzerindeki tüm hak ve yükümlülüklerin değer gibi kadastro bilgileri için devlet güvencesi sağlayan bir kadastro türü niteliğindedir (Resmi Gazete, 1987). Çok amaçlı kadastro ise

araziyle ilgili sürekli, kolaylıkla erişilebilir ve kapsamlı bilgiyi parsel seviyesinde destekleyen yapı olarak vergi ve hukuki kadastroya ek olarak getirilmiş bir kadastro türüdür (NRC, 1983; Yomralıoğlu, 2011; Dale ve McLaughlin, 1999). Çok amaçlı kadastroda amaç, grafik haritaların ve bu haritalara ait öznitelik bilgilerinin sağlanarak kadastral altyapının sağlanması, kadastral haritaların üretilmesi ve arazi üzerindeki tüm hak ve kısıtlamaların tanımlanarak bir kadastral sistemin oluşturulmasıdır (McLaughlin, 1975; Yomralıoğlu, 2011; Dale ve McLaughlin, 1999). Arazi idaresi, tapu-kadastro kavramına yenilikçi bir yaklaşım katan, tapu-kadastronun arazi ile ilgili etkileşim halinde olduğu çalışmaların daha kapsamlı ele alınmasını öngören sahiplik, kullanım ve değer bilgilerinin oluşturulması, kayıt altına alınması ve sunulması şeklindeki bir kavram niteliğindedir (Stuedler, 2004). Arazi idaresi sistemleri başlangıçta arazi ve mülkiyet gelişiminin düzenlenmesi, kontrol altına alınması, vergilendirilmesi şeklinde karşımıza çıkmışken (Enemark ve ark., 2005), zamanla bütüncül bir arazi yönetimi yaklaşımına doğru evrilmiştir (Yomralıoğlu, 2011). Arazi İdaresi Sistemleri (AİS) standardizasyonun sağlanması amacıyla konumsal veri modelleme çalışmaları için ilk olarak 2002 yılında Van Oosterom ve Lemmen tarafından ortaya atılmıştır (Van Oosterom ve Lemmen, 2002). Öncelikle Temel Kadastro Modeli olarak adlandırılan bu çalışmalar daha sonraki süreçte Arazi İdaresi Temel Modeli (AİTM) adı altında FIG ile iş birliği içerisinde yürütülmektedir. AİTM (Land Administration Domain Model- LADM) ile kadastro farklı boyutlar kazanmış, uluslararası bir standart olarak, arazi, arazi idaresi ve arazi yönetimi alanında modellemenin önemine vurgu yapan bir yaklaşımla karşımıza çıkmıştır (Van Oosterom ve ark., 2006).

1.2. Kadastro nun amacı ve yararları

Kadastro genel olarak çok yönlü amaçlara sahiptir. 21/6/1987 tarihli 3402 sayılı Kadastro Kanunu'nda kadastro nun amacı; "ülke koordinat sistemine göre memleketin kadastral veya topoğrafik kadastral haritasına dayalı olarak taşınmaz malların sınırlarını arazi ve harita üzerinde belirterek hukukî durumlarını tespit etmek suretiyle 4721 sayılı Türk Medeni Kanunu'nun (Türk Medeni Kanun, 2001) öngördüğü tapu sicilini kurmak, mekânsal bilgi sisteminin alt yapısını oluşturmaktır" şeklinde tanımlanmıştır (T.C. Resmî Gazete, 1987).

Kadastro nun belirtilen ifadeden farklı olarak temel amacı, taşınmaz sınırlarını, yüzölçümlerini belirlemek, taşınmaz sahibi adına tescil etmek olarak ifade edilebilir. FIG 2014 Bildirgesi ele alındığında, kadastro arazinin etkin olarak kullanılmasını amaçlamaktadır. Bunların yanı sıra yine aynı bildirmede kadastro; yasal, vergi, hizmet yönetimi, temel haritalama uygulamaları, değer takdiri, ekonomik, sosyal ve çevre açısından değerlendirme yapılması, yeryüzüne yapılacak her türlü mühendislik yapılarının planlanması ve inşası gibi hizmetlerde noktasında da önemli role sahiptir (FIG, 2014; Tüdeş & Bıyık C, 2001). Ayrıca, arazi sahipliğindeki kişilerin arazi kullanımından en üst

düzye faydalanabilmesi ve arazi maliyetlerini en aza indirebilmesi adına kadastro bilgileri oldukça önemlilik arz etmektedir (FIG, 2014).

Kadastronun amaçları bir açıdan sağladığı faydalar şeklinde de ifade edilebilir. Tablo 1’de kadastronun sağladığı faydalar özetlenmiştir.

Tablo 1. Kadastronun hizmet ettiği alanlar (Tüdeş & Bıyık C, 2001)

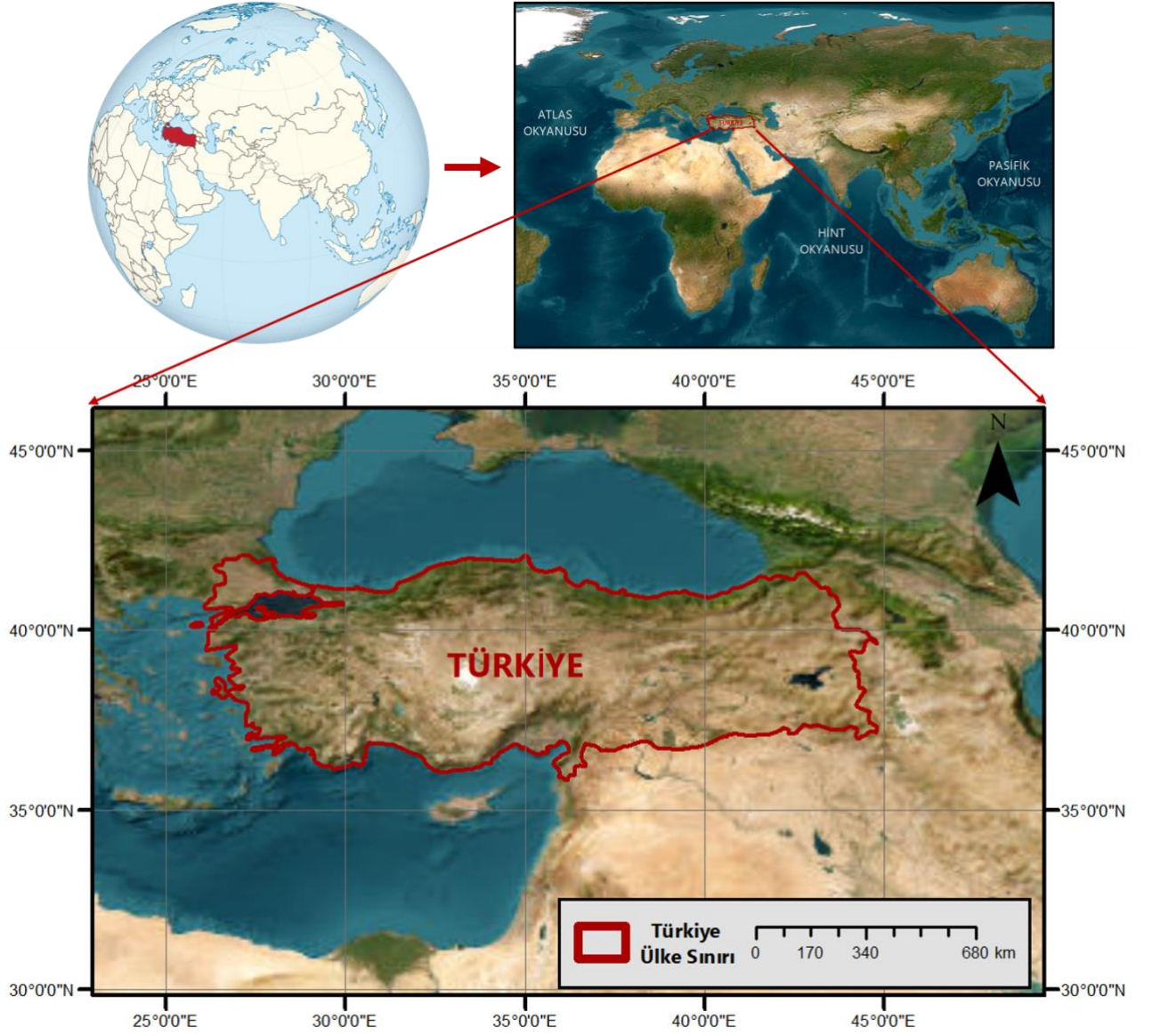
Sınırların Belirlenmesi	Mühendislik Çalışmaları	İstatistik	Hukuki İşlemler	Ekonomi	Şehircilik	Tarımsal Faaliyetler
Özel mülkiyet arazileri	Etüt çalışmaları	Taşınmaz mal istatistikleri	Vergilendirme	Taşınmaz değerlendirme	İmar uygulamaları	Toprak ve tarım reformu
Hazine arazileri	Projelerin hazırlanması		Sınır anlaşmazlıkları	Alım-satım işlemleri	Gecekondü önlenmesi	Arazi toplulaştırması
Vakıf arazileri			Alım-satım işleri	Vergilendirme	Bölge planlaması	Arazi düzenlemesi
Devlet ormanları					Yeraltı tesisleri yapımı	Üretim planlaması
Mera, yaylak ve kışlaklar						Rekolte tahmini
Köy orta mahalleri						
Afet sonrası sınırlar						

Tablo incelendiğinde kadastro genel olarak sınırların belirlenmesine, mühendislik çalışmalarına, istatistiki ve hukuki yürütülen çalışmalara, ekonomiye, şehircilik uygulamalarına ve tarımsal faaliyetler nezdinde birçok alt bileşenli uygulamalara önemli katkılar sağladığı görülmektedir.

2. Türkiye’de Kadastro

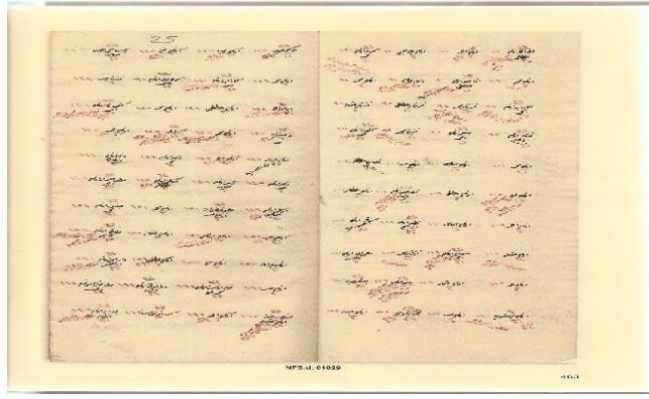
2.1. Tarihsel Gelişimi, Yapısı ve Özellikleri

Kuzeyinde Karadeniz, güneyinde Akdeniz ve batısında Ege Denizi ile çevrili olan Türkiye, Avrupa ve Asya’nın kesişim noktasında yer almasıyla jeopolitik açıdan önemli bir konuma sahiptir. Toplam yüzölçümü 783,562 km² ve toplam nüfusu 2024 verilerine göre 85,372,377 kişidir (TÜİK,2024). Kuzey yarım kürede ve orta kuşakta yer alan Türkiye, 26°-45° doğu meridyenleri ile 36°-42° kuzey paralelleri arasında yer almaktadır. Ülke iklimsel açıdan çeşitlilik gösterir. Kıyı bölgelerinde deniz iklimi görülürken, iç kesimlerde karasal iklim, doğu bölgelerde ise yazın sıcak ve kurak kışın soğuk ve kar yağışlı bir iklim hakimdir. Topoğrafik açıdan arazi ülkenin her bölgesinde çeşitlilik göstermektedir.



Şekil 1. Türkiye Coğrafi Konumu

Kadastroya dair ilk kayıtlara Osmanlı döneminde rastlanmaktadır. Osmanlı'nın yazılı kadastro uygulaması olarak kabul edilen ilk arazi yazımı (tahrir)'dir (Şekil 2). Buna göre mülkiyeti büyük ölçüde devlete ait olan parçaları tasarruf etmek üzere arazilerin kıymetlendirilmesi ve vergi gelirlerinin tespit edilmesi önceliğini esas alan bir yazım şekli olarak karşımıza çıkmıştır. Bunun yanında Türkiye'deki ilk kadastro çalışmalarının Avrupa'dan kırk yıl önceye dayandığı bilgisi de mevcuttur (TKGM, 2021). Bu dönemde hudut ve alan ölçümleri yapılarak defterlere kaydedilmesi kanun halindeydi. Hudutların kesin olarak belirlenmesi ve korunması için ayrıca araziler üzerine hudut taşları inşa edilerek, günümüzdeki ölçümlerin benzerleri bu dönemlerde yapılabilmektedir (TKGM, 2021).



Şekil 2. Tahrir defteri

Tahrir defterlerinden daha sonra yoklama defterleri denilen bir kayıt sistemine geçiş başlamıştır. Bu defterler tahrir defterlerinin devamı niteliği olup yazılı kadastro usulünün geliştirilmiş hali olarak karşımıza çıkmaktadır (TKGM, 2021; Tüdeş & Bıyık C, 2001).

Cumhuriyet döneminde ilk kadastro faaliyetleri, 1924 tarihinde yürürlüğe giren 474 sayılı kanun ile Türkiye sınırları içerisinde yer alan Artvin, Ardahan, Kars illeri ile Kulp, Iğdır kazaları ve Hopa kazasının Kemalpaşa bölümündeki arazilerinde başlatılmıştır (Tüdeş & Bıyık C, 2001). Belirtilen bölgelerde ölçü krokileri düzenlemeleri ile tapu tahrirleri yapılmıştır. Ancak bu kayıtlar, Tapu Kadastro Genel Müdürlüğü arşivlerine intikal edilmediği için günümüzde kadastro olarak kabul görmemektedir.

Türkiye’de kadastro çalışmalarının 11.12.1934 yılındaki çıkarılan 2613 sayılı Kadastro ve Tapu Tahriri Kanunu” ile başladığı söylenebilir (Tüdeş & Bıyık C, 2001). Kadastro çalışmaları akabinde 1950 yılında daha da hızlandırılmıştır ve bu yıl zarfında 5602 sayılı Tapulama Kanunu yürürlüğe girmiştir. Bu kanun ile belediye sınırları dışında kalan kasaba, köy ve çiftliklerdeki arazilerde kadastro çalışmaları yürütülmeye başlanmıştır. Ayrıca bu yılda ölçme işlemlerine teknik yöntemler (çelik şeritle ölçümler, prizma ve takeometre ile ölçümler, fotogrametrik ölçümler gibi) eklenerek arazi sınırlarının tespiti farklı açılardan tespit edilmeye çalışılmıştır.

1987 yılı itibariyle 3402 sayılı “Kadastro Kanunu” günümüzdeki dikkate alınan 2613 ve 766 sayılı kanunlar birleştirilerek yürürlüğe girmiştir. Bu yıldan sonra gerçekleştirilen kadastro çalışmalarında 3402 sayılı kadastro kanunu dikkate alınmıştır(Tüdeş & Bıyık C, 2001). Ancak 2005 yılında bu kanuna 5304 sayılı kanun ile değişiklik gelmiştir. Orman kadastrosunun yürütümü ise 6831 sayılı “Orman kanunu” ile gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. 2016 yılı itibari ile kadastro çalışmalarının tamamına yakın kısmı (%99) tamamlanarak sonuca ermiştir. Ancak orman kadastro çalışmaları beklentilere uygun bir şekilde tamamlanamamıştır (TKGM, 2021; Tüdeş & Bıyık C, 2001).

Türkiye kadastro hukuki yapı, kurumsal yapı ve teknik yapı olacak şekilde üç farklı düzeyde incelenmektedir. Hukuki yapı kadastro faaliyetlerini düzenleyen yasa, yönetmelik, genelgesi kapsamaktadır.

Kurumsal yapı, 1924 yılında Tapu Umum Müdürlüğü'nün (Tapu Kadastro Genel Müdürlüğü) kurulmasıyla başlayan bir yapıdır. Bu yapı 1925 yılı itibariyle 658 sayılı Kanunla birlikte kadastro bu birime katılması ile devam etmiştir. Şimdiki şekliyle kullanılan kurumsal yapı 1936 yılındaki 2997 sayılı kanunla düzenlenmiştir ve Maliye Bakanlığı'na bağlanarak işleve devam etmiştir. Şu anda Tapu Kadastro Genel Müdürlüğü (TKGM) Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı altına bağlı bir şekilde kurumsallaşmıştır ve tüm ülke genelinde hizmet vermektedir (TKGM, 2021).

Teknik yapı açısından bakıldığında Türkiye kadastro dönemi mevcuttur ve bunlar yazılı ve doğrusal kadastro dönemleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Yazılı kadastro, kadastro bilgisinin doğrusal veriden ziyade kelimelerle anlatıldığı söylenirken, doğrusal kadastroda ise aritmetik ve geometrik uygulamaların önem kazandığı bir sistemdir (Demir & Çoruhlu, 2008).

2.2. Türkiye Kadastro Yönelik Projeler ve Faaliyetler

Türkiye'de kadastro çalışmaları tesis kadastro, yenileme ve yaşatma, güncel tutma ve taleplerin karşılanması şeklinde yürütülmektedir.

Tesis kadastro, 1925 tarihli ve 658 Sayılı Kadastro Kanunu'nun yürürlüğe girmesi kapsamında Mayıs ayından itibaren Ankara, İstanbul, İzmir, Bursa ve Konya'da genel mülkiyet kadastro bir diğer ifadeyle tesis kadastro çalışmaları başlatılmıştır. Bu tarihten itibaren kadastro çalışmaları sürdürülmeye çalışılmıştır. 2019 yılı itibariyle tesis kadastro beklenen hedefi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır ve kadastro çalışmalarının büyük bir bölümünün tamamlandığı, bununla birlikte bir bölümünün çalışmalarının devam etmekte olduğu bir bölümünün ise kadastro yapımı açısından sorunlu olduğu tespit edilmektedir (TKGM, 2021).

Kadastroda yenileme, ilk kez 1964 yılında kaybedilen haritaların yenilenmesi amaçlı olarak hukuksal düzenlemenin getirilmesiyle ön plana çıkmıştır ve 'revizyon kadastro' adında yenileme çalışmaları başlatılmıştır. Akabinde 26/03/1983 tarihli 2859 sayılı Tapulama ve Kadastro Paftalarının Yenilenmesi Hakkında kanun çıkarılarak gündeme alınmıştır (T.C. Resmî Gazete, 1983). Belirtilen kanun 8 maddeden oluşmuştur. Bunlar; teknik nedenlerle yetersiz kalan, uygulama özelliğini yitiren, eksikliği görülen ve zemindeki sınırları gerçeğe uygun olmadığını gösteren paftaların yenilenmesi şeklindedir. Ayrıca yenilemenin yalnızca teknik çalışmaları kapsayacak şekilde ve tapu siciline geçmiş ya da geçmemiş mülkiyet ve mülkiyete ilişkin haklar söz konusu olduğunda dikkate alınacağı ifade edilmektedir (T.C. Resmi Gazete, 1983).

Kadastro yenileme çalışmaları daha sonra 22/a uygulamaları ile yapılmaya devam etmiştir. 3402 Sayılı Kadastro Yasasının 22/a uygulaması, **yaşatma güncel tutma ve taleplerin karşılanması uygulamaları** ile sürdürülmektedir. Yenileme Kanunu'ndan beklenen sonuçların elde edilememesinin ardından Kadastro 22/a maddesi öne sürülmüştür. Kadastro Kanunu'nun 22/a maddesinin uygulamasına yönelik detaylar 2006 yılında ortaya çıkarılan “Kadastro Haritalarının Yeniden Düzenlenmesi ve Tapu Sicilinde Gerekli Düzeltmelerin Yapılmasında Uyulacak Usul ve Esaslara İlişkin Yönetmelik” mevzuat dâhilinde yürütülmeye çalışılmaktadır. Bu uygulamanın altında; cins değişikliği, ayırma, birleştirme, aplikasyon, irtifak hakkı tesisi, irtifak hakkı terkin, yer gösterme, plan örneği, nirengi değerleri ve haritalarının verilmesi, kontrollük hizmetleri gibi faaliyetler sürdürülmekte ve kadastro yenileme çalışmaları yürütülmeye devam etmektedir (T.C. Resmi Gazete, 2018).

Kadastro çalışmaları belirtilen çalışmalar dışında Tapu Kadastro Genel Müdürlüğü bünyesi altındaki çalışmalarla sürdürülmektedir. Özellikle kuruma ait Tapu ve Kadastro Bilgi Sistemi (TAKBİS) dâhilinde çalışmalar yürütülmekte, haritalar bilgi teknolojilerine dayalı bir şekilde dijital hale getirilmektedir (TKGM, 2021). 1990'lu yılların başında başlatılan bu süreç ile analog haritalar dijital formata dönüştürülmeye çalışılmış ve halen daha çalışmalarla devam etmektedir.

Bunların dışında ayrıca özel kadastro çalışmaları da yürütülmektedir. Bunlar orman kadastro ve afet kadastrodur. Orman kadastro Orman Genel Müdürlüğü (OGM) tarafından 6831 Sayılı Orman Kanunu hükümlerince gerçekleştirilmektedir (Orman Kanunu, 1956). Bu kadastro kapsamında orman alanlarının hudutlarının belirlenmesi, bu hudutlara ait kalıcı zemin noktaları tesis edilmesi ve yeniden tesis etmek amaçlı (ihya) çalışmaların yürütülmesi gerçekleştirilmektedir. Afet kadastro ise, eski adıyla Bayındırlık ve İskân Bakanlığı şimdiki adıyla ise Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı tarafından belirlenen ve zeminde gösterilen sınırlar dâhilinde yürütülmektedir (Kadastro Kanunu, 1987). Afet kadastro 3402 sayılı Kanun hükümlerine dayalı yapılmaktadır. Özellikle deprem, yangın, su basması, yer kayması, çığ gibi doğal afetlerden kaynaklı yerleşim yerlerine ait kadastro değişimlerinin ele alınması çalışmaları gerçekleştirilmektedir.

2.3. Türkiye Kadastrounun Hukuki Durumu ve Karşılaşılan Zorluklar

2.3.1. Kadastral Sorunlar

Türkiye'de yürütülen kadastral faaliyetlerde birtakım sorunlar yaşanmaktadır. Bu sorunlar; idari, teknik ve yapısal olarak karşımıza çıkmaktadır (Polat ve ark., 2017). Bu sorunların başında, mülkiyet bilgilerinin tapu kütüklerine aktarılması noktasındaki yanlışlıklar gelmektedir. Özellikle tesis kadastrounun oldukça uzun yıllar boyunca sürmesi sebebiyle bu hatalar daha da fazlaca

görülmüştür. Ayrıca bunun yanında, tapu kütüklerine yanlış aktarımın yanı sıra güncel sistemlere aktarımı noktasında da sıkıntılar yaşanmıştır (Arslan & Bıyık, 2023; Yıldız, 2013). Kadastro sorunlarından bir diğeri özellikle ölçümlerden ve ölçümlere dayalı üretilen haritalara dayalı sorunlardır. Aynı yere ait kadastral sınırların ölçülmesi ve haritalandırılması noktasında, kullanılan yöntemlerin birbirlerinden farklı olması beraberinde üretilen haritaların da farklı olmasına neden olacağından bu haritaların değerlendirilmesi haliyle hatalara sebebiyet vermiştir. Özellikle yenileme çalışmaları esnasında, araziden kadastroya ait oldukça fazla bilgi temini yapılabilecekken sınırlı bilgi ve veri toplanması da oldukça önemli bir problem niteliğindedir (Arslan & Bıyık, 2023; Yıldız, 2013).

Karşılaşılan bir diğere sorun, geçmişte üretilen kadastro paftalarının güncel uygulamalarda yetersiz kalmasıdır. Paftaların uygulamalarda yetersiz kalmasının yanında kullanılan verilerin de yetersizliği hak sahiplerinin mülkiyetlerine dair eksik veya yanlış bilgi edinimine neden olmaktadır. Ayrıca kadastral verilerin yanlış veya güncel olmaması, günümüz çalışmalarında zamandan tasarruf etmeye engel olmakta ve ekonomik açıdan da sıkıntıya düşmeye sebep olmaktadır (Atasoy ve ark.,2015; Yıldız, 2013). Diğere bir sorun, teknik altyapı donatılarının mülkiyetle ilişkili olma noktasında meydana gelmektedir. Özellikle teknik altyapı donatılarının oluşturulması noktasında, yeterli, güncel bilgi ve verilerin olmaması ya da ilgili kurumlar arasında güncel veri paylaşımının gerçekleştirilmemesi bu donatıların tesisinde sıkıntıya neden olmaktadır (Atasoy ve ark., 2015; Karataş, 2007). Bir diğere sorun olarak ise, kadastro faaliyetlerinin uygulanmasında yer alan teknik personelin yetersizliği ya da mevcutta bulunan personelin yeterli donanıma sahip olmayışıdır. Bu durum özellikle kadastro çalışmalarının yürütülmesi ve yönetimi bağlamında eksikliklere ya da aksaklıklara neden olmaktadır (Demir & Çoruhlu, 2008; Polat ve ark., 2017).

Sonuç olarak, bahsi geçen sorunların çözümüne yönelik gerek idari gerek teknik ve gerekse de yapısal çözüm önerilerinin getirilmesi ile mevcut sorunlar giderilebilir ya da en aza indirgenebilir. Özellikle kadastro sorunlarına dair mevzuatların güçlendirilmesi, güncellenmesi, teknik altyapının sağlanması, personellerin eğitimi ve bilinçlendirilmesi, verilerin güncel tutulması ve kurumlar arası paylaşımın en doğru ve zamanında yapılması, veri altyapısının güçlendirilerek mekânsal veri altyapısının geliştirilmesi gibi yaklaşımlar sağlanmalıdır.

3. İran'da Kadastro

3.1. Tarihsel Gelişimi, Yapısı ve Özellikleri

Güneybatı Asya bölgesinde bulunan İran, tarih boyunca çok sayıda uygarlığa ev sahipliği yapmıştır. Avrupa, Asya ve Ortadoğu arasında olması bir köprü rolü üstlenmesi nedeniyle ülkeyi jeopolitik açıdan önemli kılmaktadır. Ülkenin yüzölçümü 1,648,195 km² ve nüfusu 2023 verilerine

haklarına ilişkin tescilleri gerçekleştirmek, kayıt altına almak ve istikrarı sağlamak amacıyla İran Tapu ve Mülkiyet Kayıt Kuruluşu (Iranian Deeds & Properties Registration Organization-IDPRO) kurulmuştur (UNSTAT, 2009). IDPRO ilk kadastro sicil kaydını 1955 yılında yapmıştır. Bu gelişmeden belli süre sonra geniş kapsamlı kadastro çalışmalarının başlamasına ilişkin birtakım girişimler gerçekleşmiş, kadastro paftalarının hazırlanması ve uygulanmasına yönelik ek kanun maddesi yürürlüğe konulmuştur (Zomorrodian, 1971). Bu durum kadastro çalışmalarının başlamasına zemin oluşturmuştur. İran Parlamentosu'nun 1989 yılında kentsel bazda kadastro çalışmalarının başlamasına yönelik direktifiyle birlikte 1990 yılında çalışmalar başlamıştır. Çalışmaların yürütülmesi kapsamında gerekli planlamaları yapmak üzere bir teknik komite kurulmuştur. Komite çalışmaların 20 yıl içerisinde gerçekleşmesini kararlaştırmış ve faaliyetlerine başlamıştır (UNSTAT, 2009).

İran'da kadastro faaliyetleri genel kadastro ve sivil kadastro olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Genel kadastro; kent içinde gerçekleştirilen şehir kadastrosu ve tarım arazilerine yönelik olarak yürütülen kent dışı kadastro olmak üzere kendi içinde ikiye ayrılır (Rostani, 2006). Sivil kadastro ise vergilendirmelere yönelik faaliyetler kapsamında yürütülmektedir (Sadeghian, 1997). Tüm bu kadastro faaliyetleri devlet kadastro kuruluşları ve özel sektör tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu süreçte yersel yöntemlerden, hava fotoğraflarından, lazer tarayıcılardan, uydu görüntülerinden ve Coğrafi Bilgi Sistemleri (CBS)'nden faydalanılmaktadır.

İran'da kadastro, belirli hedefler doğrultusunda gerçekleştirilerek elde edilen çıktılarının birtakım faydalar sağlaması amaçlanmaktadır. Bu bağlamda belirlenen hedefler temel olarak nicel ve nitel olarak iki başlık altında incelenmektedir. Nicel hedefler; kadastral sınırların belirlenmesi, alan hesaplarının yapılması ve tüm verilerin günümüz teknolojisiyle efektif bir şekilde kayıt altına alınarak erişilebilir hale getirilmesidir. Nitel hedefler ise genellikle; taşınmazlara yönelik iş ve işlemlerin hızlı ve net bir şekilde ilerlemesi, mülkiyet haklarının güvence altına alınması, taşınmazlara yönelik hukuki davaların azaltılması, kentsel planlamalarda gelişen teknolojiye yönelik olarak kadastral altlıkların kullanılması, taşınmazların tescil işlemlerinin tamamlanmasıyla kamu, özel sektör ve emlak piyasasına veri sağlanması, konut politikasının geliştirilmesi ve tüm bunlarla birlikte dolaylı olarak devletin gelirlerinin desteklenmesi şeklindedir. Her iki hedefin nihai amacı çok amaçlı kadastronun temellerini oluşturmaktır. Söz konusu hedeflere ulaşılması mülkiyet koruması ve verilere erişilebilirliği kolaylaştıracağından bir yandan vatandaşın güveninin kazanılmasını, bir yandan da devletin yürüttüğü iş ve işlemlerin yönetiminin etkili hale getirilmesini sağlamaktadır (Ataç, 2019).

İran Kadastro Kanunu'na göre kadastro; arazilerin sınırlarını, haklarını ve hukuki durumlarını tespit etmek üzere yapılan "yerden, denizden, hava ve uydu görüntülerinden yapılan ölçümlerle kadastral haritaların hazırlanması, gerekli zemin işaretlerinin tanımlanması, çizim ve düzenlemelerin

gerçekleştirilmesi, üretilen haritalarla gerçek konumların eşleştirilmesi, kayıt bilgilerinin hazırlanması, tescil edilmesi, kontrol edilmesi ve hukuki işlemlerin yürütülmesi” faaliyetleridir (İran Kanun ve Mevzuat Portalı, 2023). İran’da kadastro faaliyetleri bütüncül olarak İran Tapu ve Kadastro Teşkilatı tarafından yürütülmektedir. Kurulan bir kadastro komisyonu vasıtasıyla yürütülen çalışmalar neticesinde sınırlandırma ve tespit işlemleri tamamlanmaktadır. İran’da tapu işlemleri noterler vasıtasıyla yürütülmektedir. Mülkiyete ait hakları güvence altına alarak tapu sicilini oluşturan noterler, ardından tescil işlemini tamamlamaktadır (Ravari, 2014). Tescil işlemleri sonucunda verilen tapu belgeleri önceki yıllarda çok sayfalı bir dosya şeklinde iken, günümüzde sürdürülebilirliğin göz önüne alınmasıyla kişiye özel olarak hazırlanmış hologramlı tek bir kâğıt haline dönüştürülmüştür (Şekil 4). Tapu belgelerinde malik bilgileri ve hukuki hakların yanında mülkiyetin yer aldığı bölgenin kadastro planına da yer verilmektedir. Böylece hem mülkiyet güvenliği artırılmakta hem de gelecekte yaşanabilecek sorunların çözümünün hızlandırılması sağlanmaktadır.



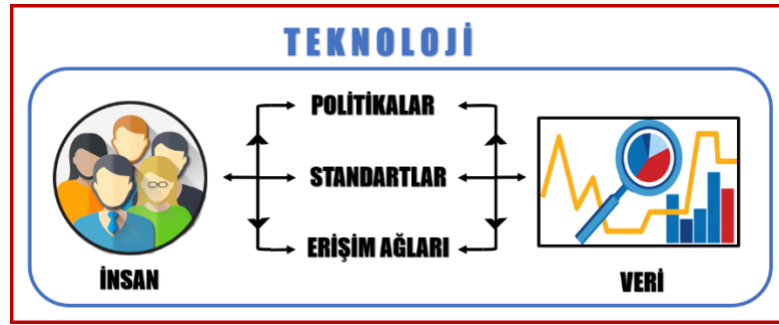
Şekil 4. İran eski tapu defteri ve yeni tapu belgesi (URL-1, 2023; URL-2, 2023)

Mevcutta İran Kadastrosu 2B planlara dayalıdır ve henüz 3B kadastro faaliyetleri bulunmamaktadır (Emamgholian ve ark., 2021). İran 2B arazi yönetim sistemi ile kırsal bölgelerdeki kadastral faaliyetlerin yönetimini kentsel bölgelere kıyasla daha kolay bir şekilde gerçekleştirmektedir. Kentsel bölgelerdeki çok katlı bina yoğunluğu dikey perspektif açısından birtakım sorunları beraberinde getirmektedir (Einali ve ark., 2022). Öte yandan İran Kadastrosu mülkiyet haklarını sınırlandırıp güvence altına alarak hukuki anlamda yeterli olsa da birtakım faaliyetler kapsamında henüz yetersizdir. Bunlardan biri de değerlemeye esas olan çalışmalardır. Veri kayıtlarının sürekli ve güncel olmaması mali anlamda yapılan çalışmalarda birtakım sıkıntıların yaşanmasına neden olmaktadır. Bu durum özellikle taşınmaz değerlendirme çalışmalarını olumsuz etkilemektedir. Söz konusu durumlardan da anlaşıldığı üzere kadastral faaliyetlerin daha etkili ve

efektif gerçekleştirilmesi için İran Kadastro'sunun gerekli modern kadastro temeli kurularak çok amaçlı kadastroya dönüştürülmesi önem arz etmektedir (Heydarzadehyenkikand & Nikuoray, 2015).

3.2. İran Kadastro'na Yönelik Projeler ve Faaliyetler

İran, kadastro faaliyetleri kapsamında birtakım projeler yürütmektedir. Bunlardan biri de Ulusal Konumsal Veri Altyapısı (UKVA) çalışmalarıdır. UKVA; araziyle ilgili tüm veri ve bilgileri, kullanıcılar için daha kolay erişilebilir ve yönetilebilir hale getirmek amacıyla teknolojik standartları, kurumsal anlaşmaları ve politikaları içeren koordineli bir süreçtir (Crompvoets ve ark., 2004; Groot & McLaughlin, 2000). İran'da parlamento tarafından kabul edilen "4. Ekonomik, Sosyal ve Kültürel Kalkınma Planı" yasası bağlamında 2005 yılında UKVA çalışmaları başlatılmıştır (Mansourian & Valadan Zoej, 2008). Çalışmaların yürütülmesinden İran Yönetim ve Planlama Teşkilatı bünyesindeki Ulusal Mekansal Planlama Merkezi sorumludur. İran'ın UKVA yapısına ait ana bileşenler Şekil 5'te verilmiştir. Buna göre UKVA yapısı teknolojiyi temel alarak insanlar ve veri arasındaki ilişkiyi oluşturulan politikalarla, standartlarla ve erişim ağlarıyla kurmaktadır. Yapı hem yatay hem de dikey bağlantılı bir hiyerarşiye sahiptir. İran, bu çalışmalar için kilit rol oynayan kadastral veriler için güçlü bir veritabanı hazırlamış ve farklı bileşenlerle entegre edilebilir hale getirmiştir. Mevcut durumda UKVA çalışmaları devam etmektedir.



Şekil 5. İran UKVA Bileşenleri ((Mansourian & Valadan Zoej, 2008)'den uyarlanmıştır.)

Bir diğer proje ise Tapu Arşivi Bilgi Sistemi'dir. İran, Tapu Arşivi Bilgi Sistemi Projesi ile taşınmaz mülklerin tapu kayıtlarını dijitalleştirerek güvenli bir bilgi sistemi altında depolamayı ve erişilebilir hale getirmeyi amaçlamaktadır. Temel hedefleri; tapu kayıtlarını dijitalleştirmek, bilgi güvenliğini sağlamak, veri bütünlüğünü korumak, hızlı erişimi sağlamak ve işlemleri daha verimli hale getirmektir. İran bu projeye birlikte kadastro'nun modernizasyonunu sağlamaya ve böylece çok amaçlı kadastroya altık oluşturmaya çalışmaktadır (Ataç, 2019).

İran kadastro faaliyetlerine yönelik girişimlerini sürdürmektedir. Söz konusu girişimler genellikle kadastro sistemlerini modernize etmeyi, verileri dijitalleştirmeyi ve doğruluğunu artırmayı,

yerel toplulukların katılımını teşvik etmeyi, veri entegrasyonunu sağlamayı, eğitim ve bilinçlendirmeyi desteklemeyi, çevresel faktörleri dikkate alarak planlamayı ve kadastroyla ilgili yasal düzenlemeleri geliştirmeyi amaçlamaktadır. Böylece kadastro verilerinin daha doğru, güncel ve erişilebilir olmasını sağlayarak toplumsal, ekonomik ve çevresel faydaların artırılmasını hedeflemektedir.

3.3. İran Kadastrounun Hukuki Durumu ve Karşılaşılan Zorluklar

3.3.1. Kapsamlı Kadastro Kanunu

İran'da mülkiyete ilişkin faaliyetler 1911 yılından itibaren başlamış olsa da kadastroya ilişkin kanun uzun yıllar sonra yürürlüğe girmiştir. 13 Kasım 2014 tarihinde İran Seçim Kurulu Onur Meclisi'nin onayıyla desteklenen ülkenin kapsamlı kadastro yasası, İran İslam Cumhuriyeti Anayasası'nın 123. maddesi uyarınca 'Kapsamlı Kadastro' adıyla İslami Müşavir Meclisi'ne sunulmuştur. Bu yasa, 14 Mart 2015 tarihinde Genel Kurul tarafından onaylanmış ve ardından 12 Şubat 2015 tarihinde İslami Danışma Meclisi tarafından da kabul edilmiştir. Ardından 23 Mart 2015 tarihli resmi gazetede 20 madde ve 11 nottan oluşan Kapsamlı Kadastro Kanunu yayımlanmıştır (Ataç, 2019; Ravari, 2014). Kanunda kadastral faaliyetlerdeki temel kavramlara ilişkin tanımlara, kurum ve kuruluşların görevlerine ve yükümlülüklerine yer verilmiştir.

3.3.2. Kadastral Sorunlar

İran'da yürütülen kadastral faaliyetlerde birtakım sorunlar yaşanmaktadır. Bu sorunlar genel olarak tespit sırasında yaşanan sınır anlaşmazlıkları, zaman içerisinde yaşanan değişimlerle tapu kayıtlarının güncellenmesi ihtiyacı ve bu süreçteki zorluklar, kamulaştırma süreçlerindeki belirsizlikler, eski tapu kayıtlarından yeni tapu kayıtlarına geçişlerdeki gecikmeler, mevzuat ve uygulamalar arasındaki çelişkiler, arazi yönetiminin etkin bir şekilde gerçekleştirilememesi ve veri altyapısının eksikleri şeklindedir. Bu sorunların çözümü için mevzuatın güncellenmesi ve modernizasyonu, teknolojik altyapının güçlendirilmesi, personel eğitimi ve bilinçlendirme çalışmaları, kurumlar arası işbirliğinin sağlanması ve ulusal mekânsal veri altyapısının geliştirilmesi gibi bir dizi adımlar atılmalı ve bütünsel bir yaklaşım sunulmalıdır.

Yaşanan sorunları kendi içerisinde idari, teknik ve yapısal olmak üzere üç sınıf altında incelemek mümkündür (Ataç, 2019). Yönetimdeki bazı eksiklikler birtakım idari sorunların ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Kadastro faaliyetlerinin uygulanmasında yer alan mühendislerin ve teknik personellerin bu alanda uzman olmaması çalışmaların yürütülmesi ve yönetilmesi sürecinde

idari aksaklıkları ortaya çıkarmaktadır. Teknik açıdan ortaya çıkan sorunlar ise genelde mevcut haritaların yetersizliğinden kaynaklanır. Bazı bölgelerde arazi sınırlarının tespiti için gerekli olan büyük ölçekli haritaların mevcut olmaması birtakım anlaşmazlıkların yaşanmasına ve kadastral davaların artmasına neden olmaktadır. Hazırlanma süreci yüksek maliyetli cihazlar gerektiren büyük ölçekli haritalar için gereken bütçenin ayrılmaması kadastro çalışmalarının aksamasına neden olmaktadır. Büyük ölçekli haritaların üretimine önem verilmesi teknik sorunların ve yargı sistemindeki kadastral davaların azalmasını sağlayacaktır. Yapısal sorunlar ise kurum kaynaklıdır. İran'da kadastro faaliyetlerinin uygulanmasından Emlak ve Sicil Genel Müdürlüğü sorumludur. Kurum günlük resmi işlerin yürütülmesinde, özel bürolarla olan ilişkilerinde ve diğer görevlerinin yerine getirilmesi sürecinde personel eksikliği ve bütçe sıkıntısı gibi sorunlarla karşı karşıyadır. Bu da kadastro faaliyetlerinin uygulanmasında birtakım gecikmelere ve eksikliklere neden olmaktadır.

Sonuç olarak her bir sorunun çözümüne yönelik öneri getirilirse; idari sorunlar, kadastro süreçlerinde görev alan mühendislerin ve teknik personelin kadastro konusunda uzmanlaşması için eğitim programları düzenlenmesi ve uzmanlaşmış kadroların oluşturulmasıyla giderilebilir. Teknik sorunlar ise büyük ölçekli haritaların üretimine önem verilmesiyle önlenebilecek ve böylece yargı sistemindeki kadastral davaların azalması sağlanacaktır. Son olarak yapısal sorunlar kurumsal kaynakların artırılması, personel eksikliğini giderilmesi ve gereken bütçenin ayrılmasıyla giderilebilir.

4. Bulgular ve Tartışma

Dünya genelinde kadastro sistemlerinin karşılaştırılması, ülkeler arasındaki dil, kültür, teknik ve sosyal farklılıklar sebebiyle zorlu bir süreçtir (Rajabifard ve ark., 2007). Bu süreci her ülkenin arazi yönetimi politikalarının, mevzuatlarının, veri altyapılarının, insan kaynaklarının ve teknoloji sistemlerinin farklı olması da etkilemektedir. Belirtilen farklılıklar kadastro sistemleri arasındaki çeşitliliği arttırmaktadır. Her ne kadar farklılık ve çeşitlilik durumları ortaya çıksa da tüm kadastro sistemlerinin temeli arazi-insan-haklar ilişkisine dayanmaktadır (Bıyık C. ve Yavuz A., 2003). Türkiye ve İran'daki kadastro sistemlerini karşılaştırmak amacıyla kadastro kavramı, nüfus, yüzölçümü, parsel sayıları, kadastro faaliyetlerinin gelişimi, mevcut durumu, sorumlu ana kurum, kayıt-tescil süreçleri ve mevzuatlar incelenmiştir. İncelemeye ait bilgiler bir sonraki bölümde detaylı olarak verilmiştir.

4.1. İran ve Türkiye Kadastrolarının Karşılaştırılması

Ülkelerin kadastro sistemleri arasındaki farklılıkların karşılaştırılması amacıyla tanım, tarihsel yapı, uygulamalar ve yasalar bakımından yapılan değerlendirmeler Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. İran ve Türkiye Kadastrolarının Karşılaştırılması

İncelenen Faktörler	 Türkiye	 İran
Nüfus	85,372,377	87,590,873
Yüzölçümü	783,562 km ²	1,648,195 km ²
Parsel Sayısı	~ 58000000	~ 34000000
Kadastronun Tanımı	Taşınmaz malların sınırlarının arazi ve harita üzerinde belirtilerek hukuki durumlarının ve üzerindeki hakların tespit edilmesi işlemidir.	Arazilerin sınırlarını, haklarını ve hukuki durumlarını tespit etmek üzere yapılan yerden, denizden, hava ve uydu görüntülerinden yapılan ölçümlerle kadastral haritaların hazırlanması, gerekli zemin işaretlerinin tanımlanması, çizim ve düzenlemelerin gerçekleştirilmesi, üretilen haritalarla gerçek konumların eşleştirilmesi, kayıt bilgilerinin hazırlanması, tescil edilmesi, kontrol edilmesi ve hukuki işlemlerinin yürütülmesidir.
Kadastro Faaliyetlerinin Başlangıcı	1925	1955
Mevcut Durum	%100 tamamlandı.	%95 tamamlandı.
Kayıt Sistemi	Tapu Kaydı	Tapu ve Sahiplik Kaydı
Tescil	Zorunlu ve Sistematik	Zorunlu ve Sistematik-Aralıklı
Sorumlu Yönetim ve Teşkilat	Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı Tapu ve Kadastro Genel Müdürlüğü	Adalet Bakanlığı Tapu ve Kadastro Teşkilatı
Mevzuat	Kadastro Kanunu	Kapsamlı Kadastro Kanunu

Tablo incelendiğinde İran ve Türkiye arasında birtakım farklılıklar olduğu anlaşılmaktadır. İran’ın hem nüfusu hem de yüzölçümü Türkiye’den fazladır. Parsel sayıları kıyaslandığında Türkiye’nin açık ara önde olduğu görülmektedir. Kadastro her iki ülkede benzer şekilde tanımlanmıştır. Türkiye kadastral faaliyetlere İran’dan 30 sene önce başlamış ve ülkenin bütününde kadastro çalışmalarını tamamlamıştır. Türkiye’de mülkiyetler yalnızca tapu kaydı ile tescil edilirken, İran’da hem tapu hem de sahiplik kaydı ile tescil işlemleri yürütülmektedir. Her iki ülkede de tescil işlemleri zorunludur. Türkiye’de tescil işlemleri detaylı ve belirli bir düzene dayalı olarak sistematik bir şekilde gerçekleştirilirken, İran’da hem sistematik hem de duruma göre aralıklı yani belirli bir düzen dahilinde olmadan tescil işlemleri yapılabilmektedir. Kadastro çalışmalarından Türkiye’de tek bir yönetim ve teşkilat sorumludur. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı yönetimi altında olan Tapu ve Kadastro Genel Müdürlüğü Türkiye’de kadastrodan sorumlu teşkilattir. Öte yandan,

İran’da bu durum değişiklik gösterebilmektedir. İran’da kadastro faaliyetlerinde yargı sistemi ön plandadır. Fakat ilgili faaliyet alanına göre uygulama süreci farklı kurumlarca da yönetilebilmektedir. Kadastral mevzuat açısından her iki ülke de neredeyse aynı isimlerde olan ve her iki ülkenin uygulama süreçlerine göre şekillendirilmiş kanunlara sahiptir.

5. Sonuçlar ve Öneriler

Kadastro sistemleri her ülkenin coğrafyası, tarihi, kültürü, yasal düzenlemeleri ve teknoloji düzeyinden etkilenir. Dolayısıyla dünyanın her yerinde kadastro sistemleri farklılık göstermektedir. Geniş yüzölçümüne ve çeşitli arazi türlerine sahip olan ülkelerde kadastro sistemleri çok daha karmaşık olabilmektedir. Bu durum arazi sınırlarının belirlenmesini ve mülkiyet haklarının korunmasını olumsuz etkileyebilmektedir. Daha küçük ve belirli arazi türlerini barındıran ülkeler ise daha sistematik kadastro sistemleri geliştirmiştir. Öte yandan ülkenin tarihi ve kültürü de kadastro sistemlerin belirleyicilerindedir. Tarih boyunca değişerek gelişim gösteren toprak ve arazi kullanımı, ülkelerin kültürel yapısıyla şekillenerek bugünün bakış açısının oluşmasına zemin oluşturmuştur. Kadastro sisteminin oluşmasında düzeni sağlayan başlıca kaynaklar mevzuatlardır. Söz edilen kavramların bir araya gelmesiyle biçimlenen kanunlar sınırların tanımlanmasını, mülkiyet haklarının korunmasını ve böylece üretilen ve toplanan verilerin yönetilmesini sağlayarak her bir ülke özelinde ortaya koyar. Son olarak, teknolojik altyapı ve gelişmişlik düzeyi de kadastro sistemlerini farklı kılmaktadır. Gelişmiş teknolojiye sahip olan ülkelerde daha modern ve dijital kadastro sistemleri varken, teknolojik altyapısı daha sınırlı olan ülkelerde bu sistemler daha geleneksel olabilmektedir. Sonuç olarak, tüm bu faktörler her ülkenin kadastro sisteminin yapısını belirlemektedir.

Bu çalışmada Türkiye ve İran kadastro sistemleri ele alınmış ve detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. Her iki ülke yakın coğrafyalarda bulunsa da kadastro sistemleri belirli özelliklerde benzerlik, bazı durumlarda da farklılıklar göstermektedir. Türkiye kadastro açısından köklü bir geçmişe sahiptir. Her ne kadar 1925 yılında kadastro faaliyetlerine başlamış olsa da daha öncesinde de kadastral kayıt ve tescil işlemleri gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Bu durum ilerleyen zamanlarda kadastro faaliyetlerinin gelişimini hızlandırmıştır. İran’da ise çok daha geç başlayan kadastro çalışmaları, yüzölçümünün de büyük olması nedeniyle daha yavaş ve komplekstir. Kadastro sistemlerindeki farklılıklar mevzuatlarla çok daha iyi anlaşılabilir. Her iki ülkenin kültürel yapısındaki farklılıklar yargı sistemlerine yansımış ve bu da hem kanunları hem de faaliyetlerin yönetimini etkilemiştir. Türkiye, İran ile kıyaslandığında teknolojik açıdan daha gelişmiş bir ülkedir. Dolayısıyla bu durum kadastral faaliyetlere olumlu olarak yansımıştır. Yapılan detaylı değerlendirmeler sonucunda Türkiye’deki kadastro sisteminin İran Kadastrosu ile karşılaştırıldığında

daha gelişmiş, şeffaf ve yapıcı olduğu görülmüştür. İnan Kadastro Sistemi'nin günümüzün şartlarına göre bütüncül olarak geliştirilmesi, kadastral faaliyetlerin hızlanmasını sağlayacak ve verimliliğini arttıracaktır.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar, makalenin tüm süreçlerinde “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, karşılaşılabilecek etik ihlallerden Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi ve yayın kurulunun herhangi bir sorumluluğunun bulunmadığını, bu çalışmanın Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi dışında herhangi bir akademik yayın ortamında değerlendirilmediğini beyan ederler.

Kaynaklar

- Arslan, A., ve Bıyık, C. (2023). Türkiye Kadastrosunda Güncelleme Çalışmaları Sırasında Karşılaşılan Problemler Ve Çözüm Önerileri. *Jeodezi ve Jeoinformasyon Dergisi*, 10(2), 124–135.
- Ataç, P. (2019). *Türkiye ve İnan Tapu ve Kadastro Çalışmalarının Karşılaştırılması* [Yüksek Lisans Tezi]. Ondokuz Mayıs Üniversitesi.
- Atasoy, M., Eraslan, H., ve Yıldırım, S. (2015). Multi-Purpose Cadastre Approach for Turkey. *World Cadastre Summit- Congress & Exhibition*, April 20.
- Bıyık C., ve Yavuz A. (2003). Türk Kadastro Sisteminin İçerik Açısından AB Üye Ülkeleriyle Karşılaştırılması. 9. *Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı*, 79–94.
- Crompvoets, J., Bregt, A., Rajabifarda, A., and Williamson, I. (2004). Assessing the worldwide developments of national spatial data. *International Journal of GIS*, 18(7), 665–689.
- Çoruhlu, Y., Uzun, B., Yıldız, O. (2020). Zoning plan-based legal confiscation without expropriation in Turkey in light of ECHR decisions, *Land Use Policy*, 95, 104598.
- Dale, P. F. ve McLaughlin, J. D. (1999). *Land Administration*, Oxford University Press, New York, ISBN: 0-19-823390-6, 169 pages.
- Demir, O., and Çoruhlu, Y. (2008). The graphical cadastre problem in Turkey: the case of Trabzon province. *Sensors*, 8(9), 5560–5575.
- Einali, M., Alesheikh, A. A., and Atazadeh, B. (2022). Developing a building information modelling approach for 3D urban land administration in Iran: a case study in the city of Tehran. *Geocarto International*, 37(26), 12669–12688. <https://doi.org/10.1080/10106049.2022.2071471>

- Emamgholian, S., Taleai, M., and Shojaei, D. (2021). Exploring the applications of 3D proximity analysis in a 3D digital cadastre. *Geo-Spatial Information Science*, 24(2), 201–214. <https://doi.org/10.1080/10095020.2020.1780956>
- Enemark, S. (2010). Land Governance: Responding to Climate Change, Natural Disasters, and the Millennium Development Goals. *Journal of Surveying and Land Information Science*, 70(4), 197–209.
- Enemark, S. (2012). From Cadastre to Land Governance. *FIG Working Week, Young Surveyors Conference, Knowing to Manage The Territory, Protect The Environment, Evaluate The Cultural Heritage*, May 4.
- Enemark, S., Williamson, I., and Wallace, J. (2005). Building modern land administration systems in developed economies. *Journal of Spatial Science*, 50(2), 51–68.
- FIG. (2014). The FIG Statement on the Cadastre. *FIG Publication*, 11.
- Groot, R., and McLaughlin, J. (2000). Geospatial data infrastructure : concepts, cases and good practice. In *Spatial Information Systems and Geostatistics Series: Vol. *8*. Oxford University Press.
- Heydarzadehyenkikand, A., and Nikuoray, M. (2015). İran Kadastrosunun Çok Amaçlı Kadastroya Dönüştürülmesi İhtiyacı. *The World Cadastre Summit, Congress & Exhibition*. April 20
- İran Kanun ve Mevzuat Portalı. (n.d.). *İran Kadastro Kanunu*. [Http://Dotic.Ir/](http://Dotic.Ir/), Erişim Tarihi: 7 Aralık 2023.
- Karataş, K. (2007). *Kentsel Teknik Altyapı Tesisleri, Kadastrosu ve Türkiye'deki Uygulamaların Organizasyonu* [Doktora Tezi]. Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- Kaufmann, J., and Steudler, D. (1998). Cadastre 2014: A Vision for a Future Cadastral System. *FIG*, 167–173.
- Mansourian, A., and Valadan Zoej, M. J. (2008). Iran SDI Initiative: Study Phase of NSDI. *The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, XXXVII(B4).
- McLaughlin, J. D. (1975). *The nature, design and development of multi-purpose cadastres* [PhD Thesis]. University of Wisconsin-Madison.
- NRC. (1983). Procedures and Standards for a Multipurpose Cadastre, National Research Council, National Academy Press, Washington DC, ISBN:0-309-03343-8, 173 pages.
- Orman Kanunu. (1956). 6831 Sayılı Orman Kanunu.
- Polat, Z. A., Alkan, M., and Sürmeneli, H. G. (2017). Determining strategies for the cadastre 2034 vision using an AHP-Based SWOT analysis: A case study for the turkish cadastral and land administration system. *Land Use Policy*, 67, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2017.05.004>
- Rajabifard, A., Williamson, I., Steudler, D., Binns, A., and King, M. (2007). Assessing the worldwide comparison of cadastral systems. *Land Use Policy*, 24(1), 275–288. <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2005.11.005>
- Ravari, A. T. (2014). Cadastral Template 2.0. *Third High Level Forum on United Nations Global Geospatial Information Management*. October 22
- Rostani, M. (2006). Üniversitede Kentsel Kadastro ve Konumunu Sağlamak için CBS Uygulamasına Giriş. *İlk Kentsel CBS Konferansı*.
- Sadeghian, S. (1997). Bileşen Kadastrosu ve Türleri. *Sephehr Bilimsel Araştırma Üç Aylık Coğrafi Bilgi Dergisi*, 6(23), 54–61.
- Steudler, D. (2004). *A Framework for the Evaluation of Land Administration Systems* [PhD Thesis]. The University of Melbourne.
- T.C. Resmi Gazete. (1983). 2859 Sayılı Tapulama ve Kadastro Paftalarının Yenilenmesi Hakkında Kanun.
- T.C. Resmi Gazete. (1987). 3402 Sayılı Kadastro Kanunu, No. 19512.
- T.C. Resmi Gazete. (2018). 30576 Sayılı Kadastro Haritalarının Yeniden Düzenlenmesi Ve Tapu Sicilinde Gerekli Düzenlemelerin Yapılmasında Uyulacak Usul Ve Esaslara İlişkin Yönetmelikte Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik.
- The World Factbook. (2023). *Explore All Countries, Iran, Middle East*. December 9
- TKGM. (2021). *Türkiye Kadastrosunun Tarihi “Kadastro Tarihinin Kaynakları*. Azim Matbaacılık.
- TUİK(2024). <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=nufus-ve-demografi-109&dil=1>, 27 Şubat
- Tüdeş, T., & Bıyık C. (2001). *Kadastro Bilgisi: Vol. Genel Yayın No:174*, (3. Baskı). KTÜ Müh-Mim. Fak. Yayınları.
- Türk Medeni Kanunu. (2001). 4721 Sayılı Türk Medeni Kanunu.
- UNSTAT. (2009). Iran Cadastre Report. *Eighteenth United Nations Regional Cartographic Conference for Asia and the Pasific*. October 26
- URL-1. (2023). *Gayrimenkul Belgesi Türleri*. <https://Delta.Ir/Blog/39315/>. December 7
- URL-2. (2023). *Tek Sayfalık Belge*. <https://Dadkhastha.Com/Property-Claims/Single-Sheet-Document/>. December 7
- Van Oosterom P., and Lemmen C. (2002). Towards a Standard for the Cadastral Domain: Proposal to Establish a Core Cadastral Data Model. *COST Workshop “Towards a Cadastral Core Domain Model.”*

- Van Oosterom, P., Lemmen, C., Ingvarsson, T., Van Der Molen, P., Ploeger, H., Quak, W., Stoter, J., and Zevenbergen, J. (2006). The core cadastral domain model. *Computers, Environment and Urban Systems*, 30, 627–660.
- Williamson, I. (1985). Cadastres and land information systems in common law jurisdictions. *Survey Review*, 28(217), 114–129.
- Yıldız, O. (2013). *Türkiye Kadastrasının Mevcut Durumu ve Çok Amaçlı Kadastraya Yönelik Yeni Yaklaşımlar* [Doktora Tezi]. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yomralıoğlu, T. (2011). Dünya’da Arazi Yönetimi, Türkiye’de Sürdürülebilir Arazi Yönetimi Çalıştayı, 26---27 Mayıs 2011, Okan Üniversitesi, İstanbul.
- Zomorrodian, H. (1971). *The measurements and adjustments of the second order gravity network in Iran*. Tehran University.

Design and Structural Investigation of a Series of Prodigiosin and 1,10-Phenanthroline Derivatives as Novel and Highly Potent Anticancer Therapeutic Drugs or Active Pharmaceutical Ingredients

M. Mustafa CETİN^{1*} , Sümeyye Berfin GÜL² 

Abstract

Breast cancer is considered as a leading cancer type with the secondary highest possibility of brain metastasis. Most research in breast cancer is currently directed into the mortality of brain metastatic breast cancer. However, there is no effective treatment or anticancer therapeutics specifically for this cancer type. Hence, development of effective and novel anticancer therapeutic drugs/APIs to inhibit HDAC and mTOR, playing very important role on modulating breast cancer progression is an increasing demand. In this study, the structure-activity relationship and *in silico* modeling of a series of prodigiosin and 1,10-phenanthroline derivatives as highly potent anticancer therapeutic drugs/APIs against mTOR and HDAC enzymes have been investigated. Compared to the natural product Ps, 20 of the highly potent ligands, especially **2a**, **6b**, **13** and **13a**, have exhibited very promising binding energies ranging from -9.4 to -7.1 kcal/mol and inhibition constants ranging from 225 to 569 nM against HDAC1 and/or mTOR enzymes. Ligands **2a**, **5**, **6b**, **7b** and **13** in particular show effective dual action against both enzymes. The findings from the *in silico* modeling studies have also been supported with MD simulations and ADMET study with Lipinski's rule of five, providing outstanding therapeutic potential for the breast cancer brain metastasis.

Keywords: Anticancer therapeutic drugs/APIs, breast cancer brain metastases, mTOR, HDAC, 1,10-phenanthroline, prodigiosin.

Bir Dizi Prodigiosin ve 1,10-Fenantrolin Türevlerinin Yeni Nesil Etkin Antikanser Tedavi Edici İlaçlar ya da Aktif Farmasötik Maddeler Olarak Tasarımı ve Yapısal İncelenmesi

Öz

Meme kanseri, beyin metastazı olasılığı en yüksek olan ikinci kanser türü olarak kabul edilmektedir. Bu yüzden meme kanseriyle ilgili araştırmaların çoğu beyin metastatik meme kanserinin mortalitesine yöneliktir. Ancak bu kanser türüne özgü etkili bir tedavi veya antikanser tedavi yöntemi mevcut değildir. Bu nedenle, meme kanseri ilerlemesinin modüle edilmesinde çok önemli rol oynayan HDAC ve mTOR enzimlerini inhibe edecek etkili ve yeni nesil antikanser terapötik ilaçların ve/veya aktif farmasötik maddelerin geliştirilmesi artan bir taleptir. Bu çalışmada, mTOR ve HDAC enzimlerine karşı oldukça güçlü antikanser terapötik ilaçlar ve/veya aktif farmasötik maddeler olarak bir dizi prodigiosin ve 1,10-fenantrolin türevinin yapı-aktivite ilişkisi ve *in silico* modellemesi incelenmiştir. Doğal ürün Ps ile karşılaştırıldığında, bu ligandlardan 20 tanesi, özellikle **2a**, **6b**, **13** ve **13a**, HDAC1 ve/veya mTOR enzimlerine karşı -9.4 ile -7.1 kcal/mol arasında değişen çok umut verici bağlanma enerjileri ve 225 ile 569 nM arasında değişen inhibisyon sabitleri sergilemiştir. Özellikle **2a**, **5**, **6b**, **7b** ve **13** her iki enzime karşı iki taraflı etkinlik (dual action) göstermiştir. *In silico* modelleme çalışmalarından elde edilen bulgular, MD simülasyonları ve Lipinski'nin beş kuralına göre ADMET çalışmasıyla da desteklenmiş olup, meme kanseri beyin metastazına sahip hastalar için olağanüstü bir terapötik potansiyel sağlamaktadır.

Anahtar Kelimeler: Antikanser tedavi edici ilaçlar/aktif farmasötik maddeler, meme kanseri beyin metastazları, mTOR, HDAC, 1,10-fenantrolin, prodigiosin.

^{1,2}Kadir Has University, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Istanbul, Türkiye, mustafa.cetin@khas.edu.tr, 20171709010@stu.khas.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

Geliş/Received: 21.01.2024

Kabul/Accepted: 14.03.2024

Yayın/Published: 15.03.2024

1. Introduction

The attributed deaths of approximately 17% is due to the second leading cause cancer for the world population [WHO, 2020], where breast cancer counts for 25% of all cases [IARC, 2014]. Among these cases, breast cancer is considered to be the most common type of cancer in females, with the second-highest probability of brain metastasis [Forman and Ferlay, 2014; Siegel et al., 2020; Al Shamsi and Alrawi, 2018; Leone and Leone, 2015]. In approximately 10-20% of patients diagnosed with breast cancer, malignant brain metastasis was also found [Pangeni et al., 2015; Engel et al., 2003]. In recent years, this percentage is continuously increasing with the development of diagnostic and prognostic methods [Rostami et al., 2016] in the healthcare system and technology. Most research in breast cancer is currently directed into the mortality of breast cancer brain metastasis with the development of therapeutics and prognostic tools [Kölbl et al., 2015; Lin et al., 2002]. Alternative tools and treatments are investigated due to the development of resistance causing brain metastasis, epigenetic changes and several mutations, and individual differences in response to treatments [Godone et al., 2018]. In particular patients with high brain metastasis risk, there is, however, no effective treatment or this cancer-specific therapeutics. Hence, developing highly effective breast cancer drugs to inhibit the enzymes playing essential roles on the modulation of breast cancer is an ever increasing demand in the field.

In the last decades, many studies focusing on modulation of cancer progression have involved in three highly important enzyme families: (i) The phosphatidylinositol-3-kinases (PI3Ks)/AKT [Knight et al., 2006; Porta et al., 2014], (ii) the mammalian target of rapamycin (mTOR) [Porta et al., 2014; Maiese, 2016], and (iii) histone deacetylases (HDACs) [Seto and Yoshida, 2014]. Inhibition of such enzymes are among the current treatment approaches for the effective treatment of breast cancer and the related brain metastases. The principles in such approaches are based on the direct targeting tumors and proteins with various expression levels by inhibiting the signaling pathways of such enzymes that play a highly important role on the progress of the breast cancer modulation [Godone et al., 2018]. In particular, inhibition of HDAC and mTOR enzymes has appeared to be a high potential strategy [Yao et al., 2021]. Numerous HDAC and mTOR inhibitors have been viewed as highly potent agents that have shown very significant anticancer activities in preclinical studies [Yao et al., 2021; Min et al., 2012; Guo et al., 2020; Bian et al., 2018; Tang et al., 2017; Kawai et al., 2003; Fasolo and Sessa, 2012]. Due to the central roles of mTOR, PI3K/AKT and HDAC as a novel potent anticancer therapy approach [Guo et al., 2020; Bian et al., 2018; Tang et al., 2017], the targeted inhibition of these enzymes and controlling their signaling pathways are very essential to combat with the cancer cells. In particular, HDAC and mTOR inhibitions are very important potent and promising approaches as anticancer therapy. Due by the importance of these two enzymes, most researchers

have, therefore, focused their research [Yao et al., 2021; Min et al., 2012; Guo et al., 2020; Bian et al., 2018; Tang et al., 2017; Kawai et al., 2003; Fasolo and Sessa, 2012; Lu and Liu, 2020] on developing novel inhibitors targeting mTOR and HDAC in order to elucidate a precise mechanism of action for inhibition of the enzymes. In addition, there have been many other novel potent anticancer agent studies [Fricker, 1994; Heffeter et al., 2006; Zhang and Lippard, 2003; Marzano et al., 2002; Ranford et al., 1993; Saha et al., 2004; Zoroddu et al., 1996; Erkkila et al., 1999; Butler et al., 1969; Macleod, 1952; Dwyer et al., 1969; Walsh et al., 2006; Danevčič et al., 2016; Espona-Fiedler et al., 2012; Wang et al., 2016; Müller et al., 2013; de Ruijter et al., 2003; Weichert, 2009; Shouksmith et al., 2019; Senese et al., 2007; Choi et al., 2001; Halkidou et al., 2004; Krusche et al., 2005; Uba and Yelekçi, 2018; Gümüş et al., 2021; Dege et al., 2022] in the field for better understanding of cellular and molecular mechanisms of both HDAC and mTOR inhibition.

The current abovementioned literature clearly states that there have been several designed, synthesized and examined inhibitors for their anticancer and antitumor activities on breast cancer cells, and there is still an urgent demand for more of such novel artificial inhibitors for HDAC and mTOR enzymes and their signaling pathways in particular. A reliable and significant number of such literature reports have highlighted use of 1,10-phenanthroline (PHEN) and its derivatives, and their transition metal complexes (*e.g.*, with copper(Cu)) as anticancer agents with their possible anticancer chemotherapeutic potential [Fricker, 1994; Heffeter et al., 2006; Zhang and Lippard, 2003; Marzano et al., 2002; Ranford et al., 1993; Saha et al., 2004; Zoroddu et al., 1996; Erkkila et al., 1999; Butler et al., 1969; Macleod, 1952; Dwyer et al., 1969; Walsh et al., 2006; Danevčič et al., 2016; Espona-Fiedler et al., 2012; Wang et al., 2016; Müller et al., 2013; de Ruijter et al., 2003; Weichert, 2009; Shouksmith et al., 2019; Senese et al., 2007; Choi et al., 2001; Halkidou et al., 2004; Krusche et al., 2005; Uba and Yelekçi, 2018; Denoyer et al., 2015; Ge et al., 2022; Chang, 2015; Brady et al., 2014; Que et al., 2008; Solomon et al., 1996; Lippard et al., 1994; Hanahan and Weinberg, 2011; Li, 2020; Huang et al., 2021; Hussain et al., 2019; Marzano et al., 2009; Lumme et al., 1984; Molinaro et al., 2020]. Many metal complexes containing PHEN and Schiff bases with a functional group of C=N play very important roles and possess anticancer activity [Zhang et al., 2015; Hindo et al., 2009; Zhang et al., 2012; Zhang et al., 2008; Zuo et al., 2013]. Such ligands and their copper complexes are highly intriguing due to their diverse biological activities, antimycobacterial [Saha et al., 2004], antimicrobial [Zoroddu et al., 1996], antitumor [Ranford et al., 1993], and intercalating agents of DNA [Erkkila et al., 1999]. In addition to the PHEN and its derivatives with metal complexes, a known natural medicine Prodigiosin (Ps) [Walsh et al., 2006] is another structure as a secondary and natural metabolite, which has multiple biological functions, including but not limited to anti-inflammatory, antibacteria, immunosuppression and anticancer activity [Danevčič et al., 2016]. Ps has also attracted immense interests with its anticancer function because it is a dual mTOR inhibitor, which has two essential components, mTORC1 and

mTORC2 [Espona-Fiedler et al., 2012]. Therefore, Ps may be another potent candidate as the novel generation anticancer drug due to its unique inhibition mechanisms, and its derivatives have also become one of the most promising anticancer drug classes leading with anticancer and proapoptotic effects in a various cancer cell lines including breast cancer cells in recent years [Montaner et al., 2000; Montaner and Pérez-Tomás, 2001; Díaz-Ruiz et al., 2001; Montaner and Pérez-Tomás, 2003; Soto-Cerrato et al., 2004] even though the structure was first ascertained from a total synthesis in 1960 [Rapoport and Holden, 1960]. Current research efforts are focusing more on synthetic protocols of Ps derivatives due by their expected lower cytotoxicity and anticancer activity. Studying inhibition of HDAC will also be as essential as mTORs because deregulation of Class I HDAC (HDAC1, 2, 3 and 8) activity has been associated with many cancer types [Müller et al., 2013; de Ruijter et al., 2003; Weichert, 2009; Shouksmith et al., 2019] and its involvement has been [Senese et al., 2007] highly vital in control of mammalian cell proliferation. HDAC1 and its overexpression, in particular, have been related to various types of cancer [Choi et al., 2001; Halkidou et al., 2004; Krusche et al., 2005]. Thus, inhibition of the HDAC1 appears to be a promising therapeutic target for cancer therapy, and this may be regulating the progression of breast cancer and its associated metastasis [Krusche et al., 2005; Uba and Yelekçi, 2018].

Although the current literature has produced many inhibitors against mTOR and HDAC enzymes, there is a very limited number of commercially available common anticancer drugs (*e.g.*, fluorouracil, doxorubicin, carboplatin, and paclitaxel) on the market for the treatment of breast cancer. A major downside to such anticancer drugs is the buildup of resistance toward these drugs by cancer cells. Novel drugs with alternative modes of action are vital to ensure both the effectiveness and worldwide affordability of cancer treatments. As it currently stands, neither PHEN nor Ps or their any derivatives has made any commercial progress to the current anticancer drug market. Even though one of the candidate drugs, obatoclax, passed the phase II clinical trials, its development was unfortunately halted. Thus, alternative PHEN and Ps derivatives have yet to be tested as therapeutic agents for combatting breast cancer. In one of our earlier preliminary studies [Cetin et al., 2022], we found that some Ps and PHEN derivatives with their copper(I) complexes exhibited promising anticancer activities (one of the ligands showed an overwhelming anticancer activity than Ps, the natural drug). When compared ligands with their relevant copper(I) complexes, the complexes were even performed more significant anticancer activities on the selected cell lines. The *in silico* computational modeling studies conducted with the mTOR and HDAC1 enzymes also validated the obtained experimental data. However, the cytotoxicity of some of these ligands and/or their relevant complexes were a little higher than the acceptable cytotoxicity ranges.

In this context, by utilizing the aforementioned state-of-art and employing *in silico* computational modeling studies that are conducted with the mTOR and HDAC1 enzymes considering the *in silico* structure-activity relationship (*in silico* SAR), we, in this work, have focused on

designing, developing and optimizing novel PHEN and Ps derivatives as active pharmaceutical ingredients (APIs), which are expected to inhibit HDAC (especially HDAC1) and/or mTOR enzymes against brain metastatic breast cancer. Such structural and modeling studies will also facilitate to predict the most promising functions/functional groups with the PHEN and Ps core structures (**Figure 1**), binding affinities and binding modes of such desired ligands. With the preliminary results from our earlier work [Cetin et al., 2022], we predict that either PHEN and/or Ps derivatives, including their copper(I) complexes upon complexation, or the combined use of such compounds in different variations, given their numerous modes of cellular actions, could improve the efficacy of anticancer treatments and may also provide great therapeutic potential for the breast cancer patients with brain metastasis risk.

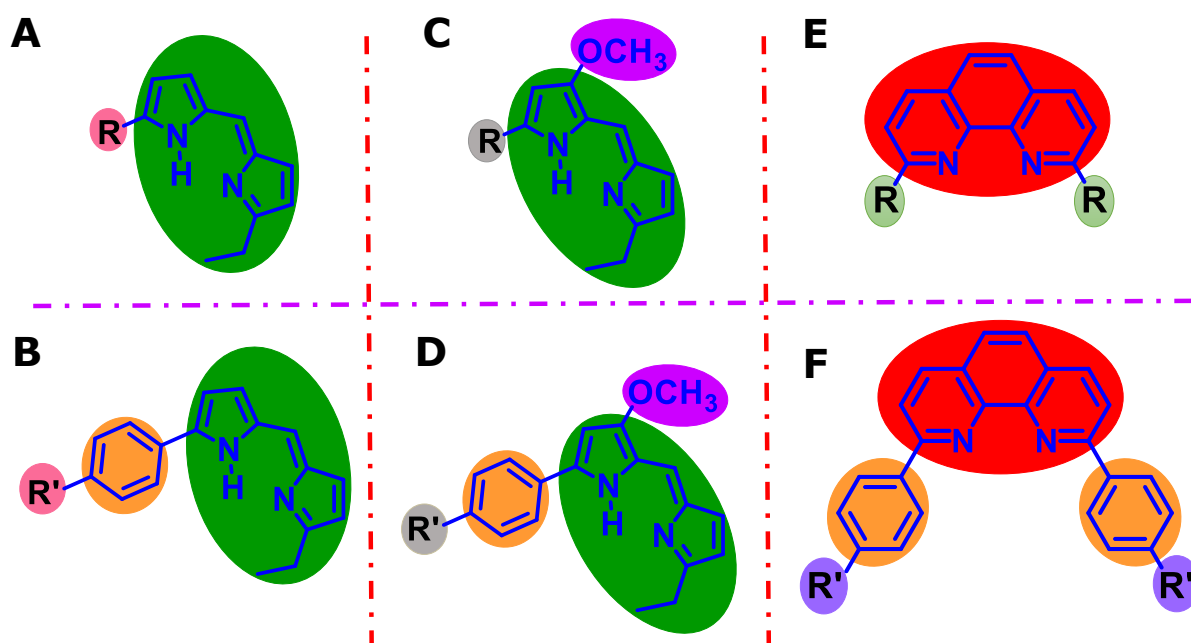


Figure 1. The general structures of Ps- (**A**, **B**, **C** and **D**) and PHEN (**E** and **F**)-based derivatives and their functionalization with different $-R$, $-R'$ and/or $-phenyl-R'$ groups.

2. Materials and Methods

By aiming to structurally design and develop novel PHEN and Ps derivatives, some *in silico* computational modeling studies that have been carried out with mTOR and HDAC1 enzymes considering the *in silico* SAR details are presented below.

2.1. Molecular Modeling Studies

2.1.1. Enzyme Preparation

The mTOR and HDAC1 crystal structures (selected due by being homosapians enyzmes and having no mutation) were retrieved from protein data bank and used for the protein setup. [(<http://www.rcsb.org>, (for mTOR pdb code: 4jvs; resolution 3.5 Å) and (for HDAC1, pdb code: 4BKK; resolution 3.0 Å)] [Morris et al., 1998]. Each structure was cleaned of all water molecules and inhibitors as well as all non-interacting ions before being used in the docking studies. One of the two subunits for mTOR and HDAC1 was chosen as the target structure. Geometry of each protein was first optimized using a fast Dreiding-like force field, and subsequently submitted to Discovery Studio's "Clean Geometry" toolset [BIOVIA, 2015] for a more thorough examination. Missing hydrogen atoms were added considering the protonation state of the titratable residues at a pH of 7.4. The dielectric constant was adjusted to 10 and the ionic strength was set to 0.145. The AutoDock Tools (vv. 1.5.7) (ADT) [Morris et al., 2009] graphical user interface program was employed to setup the enzymes for docking.

2.1.2. Ligand Setup

The three-dimensional (3D) structures of ligand molecules were built and minimized using BIOVIA Discovery Studio [BIOVIA, 2015], and optimized at (PM3) level and saved in pdb format. Here, the docking input files of the ligands were also generated using the ADT package. Autodock Vina [Eberhardt et al., 2021] docking program was used for all docking processes. In an earlier literature work [Akdoğan et al.], the comprehensive procedure used for docking methods was reported in details.

2.1.3. Molecular Docking

The data built by using the BIOVIA Discovery Studio [BIOVIA, 2015] was saved in pdb format, and in the meantime missing hydrogen atoms were added considering the protonation state of the titratable residues at a pH of 7.4, and optimization of geometry and minimization processes were employed. Upon preparation of the ligands, molecular docking was performed using the Autodock Vina [Eberhardt et al., 2021] with the parameters (grid center and box dimensions) in **Table 1**. For each ligand, there were 10 runs with the selected enzyme to find out the best binding case.

Table 1. The molecular docking grid center and box dimensions used for Autodock Vina.

Center (Å)	HDAC1	mTOR	Box Dimensions (Å)	HDAC1	mTOR
X	-46.7	-20.7	X	25	25
Y	16.3	-29.9	Y	25	25
Z	-7.8	-58.3	Z	25	25

2.1.4. Molecular Dynamic Simulations

Of the designed and optimized 75 ligands (**Figures 2–4**), six enzyme-ligand complexes (**2a**, **6b** and **13** against the HDAC1 and **6b**, **13** and **13a** against the mTOR) have produced the best results for each virtual screening technique chosen based on their binding energies in order to investigate the structural dynamics and stability of these complexes (**Tables 2–4**). Using the BIOVIA Discovery Studio [BIOVIA, 2015], the six selected enzyme-ligand complexes and the free HDAC1 and mTOR enzymes were prepared [Phillips et al., 2005] for NAMD input file processing. The input files for NAMD were prepared using Charmm-GUI [Jo et al., 2008] that was employed for each enzyme-ligand complex and free HDAC1 and mTOR enzymes. NAMD was used to run unconstrained 50 nanosecond (ns) Molecular Dynamics (MD) simulations on both free enzymes and enzyme-ligand complexes. The validation of the complexes with the free enzymes was examined by comparing the average values of root-mean-square deviations (RMSD), root-mean-square fluctuation (RMSF), radius of gyration (Rg) profiles along the trajectories on the generated graphs.

2.2. Chemistry

2.2.1. Design of Ps-based, Ps and PHEN Derivatives as Novel Ligands

One of the most important studies that needs to be accomplished is to create and design chemical structures that will first exhibit highly promising *in silico* computational modeling results, and then the synthetic possibility with potential anticancer activities. Because not every drug candidate performing anticancer activity can synthetically be obtained, or *vice versa*. Therefore, considering our previous experiences and results from the highly promising preliminary study [Cetin et al., 2022] regarding validation of the computational data for the designed chemical structures and their biological activities with some Ps and PHEN ligands as well as their relevant complexes with HDAC1 and mTOR enzymes, it has been aimed to carry out further studies to create, design and develop novel improved and optimized Ps-based and Ps (**Figures 2 and 3**), and PHEN (**Figure 4**) derivatives by even further enabling the synthesis, isolation, characterization, and *in vitro* biological activity testing of such novel compounds that have never been studied beforehand. In this regard, first

a series of Ps-based derivatives have been designed in order to evaluate the absence of the methoxy group ($-\text{OCH}_3$) and effect of the $-\text{phenyl}$ group ($-\text{Ph}$) on one of the pyrrole rings (**1–13** (presence of $-\text{Ph}$, but absence of $-\text{OCH}_3$) and **14–26** (absence of both $-\text{Ph}$ and $-\text{OCH}_3$) in the **Figure 2**).

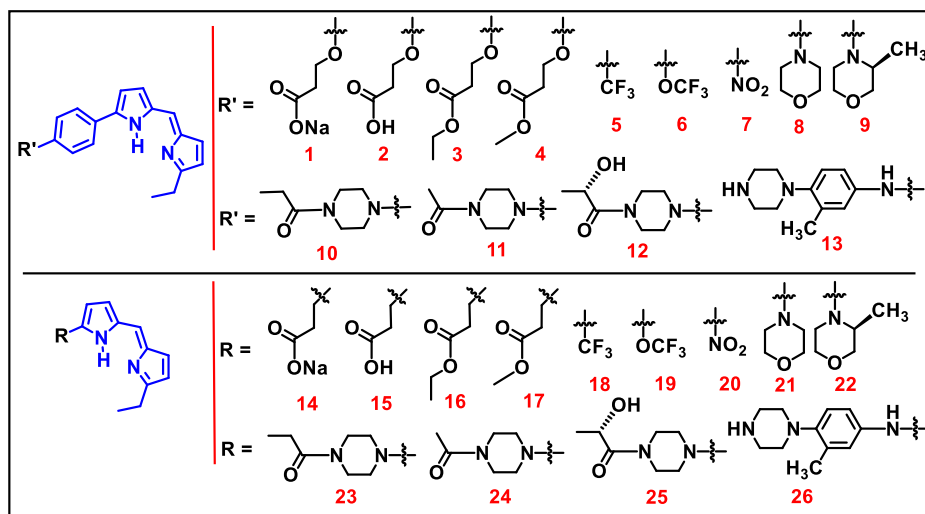


Figure 2. The Ps-based derivatives with various functions introduced into the structure for determining relationships between chemical structures and *in silico* biological activity.

Based on the outcomes of the Ps-based derivatives (**Table 2**), a series of Ps derivatives have further been designed and evaluated in the presence and absence of the $-\text{Ph}$ group on the same pyrrole ring that has the $-\text{OCH}_3$ group (**Figure 3**). The obtained results (**Tables 2** and **3**) and discussion of both sets of derivatives are presented in the **Findings and Discussion Section**.

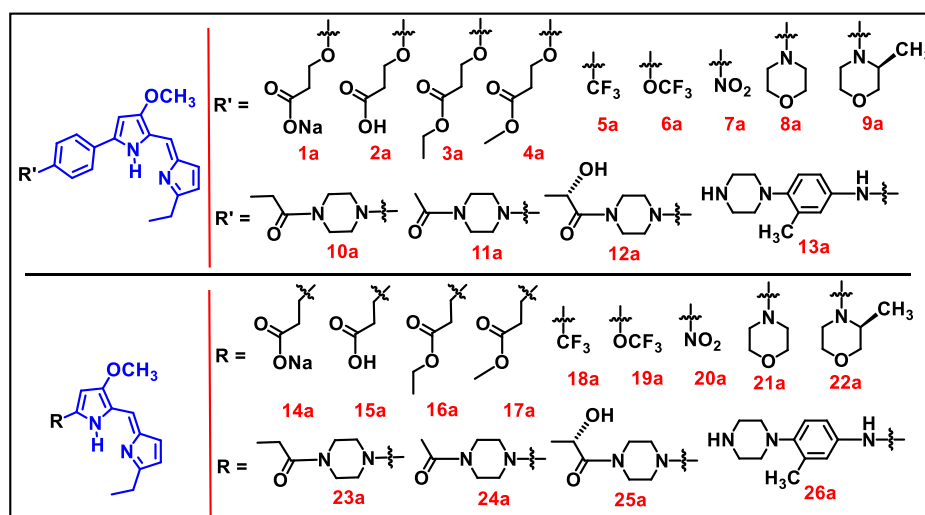


Figure 3. The Ps derivatives with various functions introduced into the structure for determining relationships between chemical structures and *in silico* biological activity.

Upon completion of both Ps-based (**1–26**) and Ps derivatives (**1a–26a**), the PHEN structure has been used to replace the Ps-core structure, conducted similar *in silico* computational modeling studies

for a series of PHEN derivatives (**Figure 4**) and obtained results for both binding energies and inhibition constants of such compounds (**Table 4**).

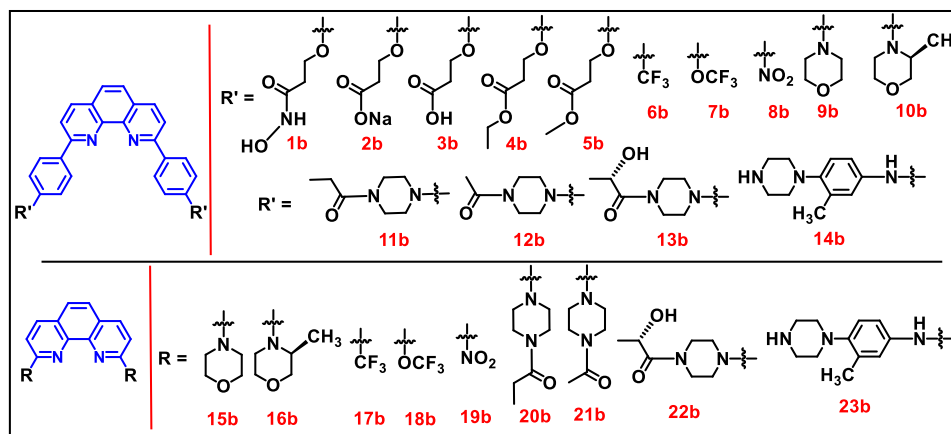


Figure 4. The PHEN-based derivatives with various functions introduced into the structure for determining relationships between chemical structures and *in silico* biological activity.

3. Findings and Discussion

Since not every novel and computationally highly potent and effective therapeutic drug or API candidate showing anticancer activity can be obtained synthetically or most synthetically accessible candidates may not have any anticancer activity, reviewing the literature for the possibility of both synthetic accessibility and anticancer activity is one of the most crucial studies. In the light of this information, a series of Ps-based, Ps and PHEN derivatives (75 derivatives in total, **Figures 2–4**) as therapeutic drug or API candidates have been designed and optimized using *in silico* computational modeling studies. More importantly, some of these derivatives/ligands have exhibited very promising binding energies and inhibition constants (**Tables 2–4**) against HDAC1 and/or mTOR enzymes (**Figure 5**) after forming enzyme-ligand complexes.

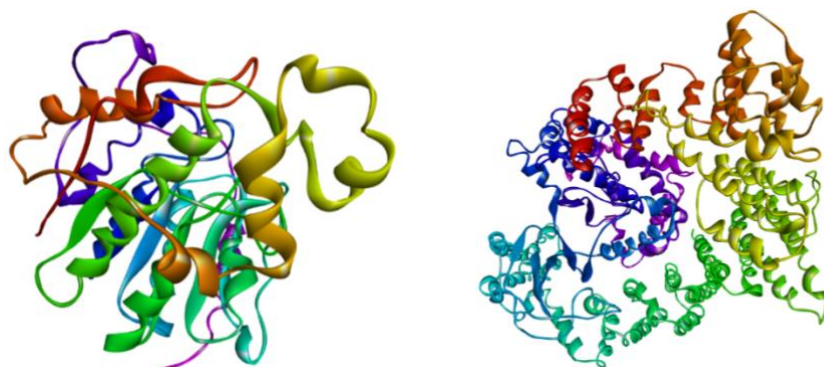


Figure 5. The structural representation of free HDAC1 (left) and mTOR (right) enzymes.

As in general practice for being highly effective, a time-efficient tool of *in silico* computational modeling has initially been utilized to collect initial results for the designed 75 ligands from the docking studies into the active sites of HDAC1 and mTOR enzymes to predict their binding affinities and binding modes by employing the AutoDock Vina docking software [Eberhardt et al., 2021]. Since acquiring the Molecular Dynamics (MD) simulations for each ligand would relatively require longer time intervals, selecting some of the ligands with the best binding energies and inhibition constants have been targeted for the MD simulations after collecting the initial results. Of these 75 ligands, 20 of them (**1, 1a, 1b, 2, 2a, 2b, 3, 3b, 5, 5a, 6b, 7, 7a, 7b, 8b, 12b, 13, 13a, 14b and 23b**), which are highly potent to inhibit HDAC (especially HDAC1) and/or mTOR enzymes against brain metastatic breast cancer, have exhibited very promising binding energies and inhibition constants (**Tables 2–4**) against at least one or both enzymes, but preferentially both.

Table 2. Calculated binding energies and inhibition constants for Ps [Cetin et al., 2022] and Ps-based derivatives (**Figure 2**) against the mTOR and HDAC1 enzymes.

Compound ID	mTOR		HDAC1	
	Binding Energies (kcal/mol)	Inhibition Constants (nM)	Binding Energies (kcal/mol)	Inhibition Constants (nM)
Ps*	-4.89	258.68 μ M	-6.99	7.53 μ M
1	-7.1	547	-8.4	336
2	-7.2	547	-8.6	310
3	-6.6	697	-8.1	380
4	-6.9	617	-8.1	380
5	-8.1	380	-8.5	323
6	-7.4	505	-8.0	396
7	-8.0	396	-8.1	380
8	-7.3	525	-7.7	447
9	-7.4	505	-7.7	447
10	-7.4	505	-7.3	525
11	-7.4	505	-7.7	447
12	-7.6	465	-7.7	447
13	-8.2	365	-8.5	324
14	-6.3	786	-7.1	569
15	-6.5	726	-7.1	569
16	-6.1	853	-7.1	569
17	-6.3	786	-7.0	593
18	-6.4	755	-7.3	525
19	-6.6	697	-7.5	485
20	-6.2	819	-7.4	505
21	-6.7	669	-7.4	505
22	-7.1	547	-6.9	617
23	-7.0	593	-7.4	505
24	-7.1	547	-7.4	505
25	-6.8	643	-7.1	569
26	-7.4	505	-7.5	485

*This data was taken from the previous study [Cetin et al., 2022] for the comparison purpose only.

Table 3. Calculated binding energies and inhibition constants for Ps [Cetin et al., 2022] and Ps derivatives (**Figure 3**) against the mTOR and HDAC1 enzymes.

Compound ID	mTOR		HDAC1	
	Binding Energies (kcal/mol)	Inhibition Constants (nM)	Binding Energies (kcal/mol)	Inhibition Constants (nM)
Ps*	-4.89	258.68 μ M	-6.99	7.53 μ M
1a	-7.2	547	-8.4	337
2a	-7.1	569	-8.5	324
3a	-6.8	643	-8.0	396
4a	-6.7	669	-8.1	380
5a	-7.9	412	-8.2	365
6a	-7.4	505	-7.5	485
7a	-7.7	447	-7.9	412
8a	-7.0	593	-7.5	485
9a	-7.1	569	-7.9	412
10a	-7.2	547	-7.3	525
11a	-7.3	525	-7.6	465
12a	-7.6	465	-7.7	447
13a	-8.3	351	-8.3	351
14a	-6.4	755	-6.8	643
15a	-6.7	669	-6.8	643
16a	-6.1	853	-6.6	697
17a	-6.4	755	-6.7	669
18a	-6.4	755	-6.7	669
19a	-6.2	819	-6.6	697
20a	-6.2	819	-6.2	819
21a	-6.5	726	-6.7	669
22a	-6.9	617	-6.7	669
23a	-6.6	697	-7.3	525
24a	-6.7	669	-7.3	525
25a	-6.7	669	-7.0	593
26a	-7.1	570	-7.3	525

*This data was taken from the previous study [Cetin et al., 2022] for the comparison purpose only.

Table 4. Calculated binding energies and inhibition constants for Ps [Cetin et al., 2022] and PHEN derivatives (**Figure 4**) against the mTOR and HDAC1 enzymes.

Compound ID	mTOR		HDAC1	
	Binding Energies (kcal/mol)	Inhibition Constants (nM)	Binding Energies (kcal/mol)	Inhibition Constants (nM)
Ps*	-4.89	258.68 μ M	-6.99	7.53 μ M
1b	-7.2	547	-9.1	254
2b	-7.9	412	-8.7	299
3b	-8.1	380	-9.1	254
4b	-7.2	547	-7.8	429
5b	-7.3	525	-8.6	311
6b	-9.4	225	-9.4	225
7b	-9.0	264	-9.4	225
8b	-8.9	275	-8.5	324
9b	-8.0	396	-8.4	337
10b	-8.3	351	-7.3	525
11b	-8.3	351	-8.6	311
12b	-8.9	275	-8.7	299
13b	-8.7	299	-6.9	617
14b	-9.2	244	-8.7	299
15b	-6.6	697	-6.8	643
16b	-7.1	569	-7.3	525
17b	-7.7	447	-8.5	324
18b	-7.3	525	-8.5	324
19b	-6.9	617	-7.5	485
20b	-7.1	569	-6.7	669
21b	-7.2	547	-6.7	669
22b	-7.6	465	-7.1	569
23b	-8.9	275	-7.8	429

*This data was taken from the previous study [Cetin et al., 2022] for the comparison purpose only.

As shown in the **Tables 2–4**, the data taken from our previous study [Cetin et al., 2022] presents that the natural product Ps exhibits -4.89 kcal/mol binding affinity and 258.68 μ M inhibition constant against mTOR while having -6.99 kcal/mol and 7.53 μ M against HDAC1, respectively. Compared to the novel ligands, Ps definitely has lower binding affinity and inhibition constant for the most cases against either one or both enzymes. Among these 75 ligands, **1, 1a, 1b, 2, 2a, 2b, 3, 3b, 5, 5a, 6b, 7, 7a, 7b, 8b, 12b, 13, 13a, 14b, and 23b** have exhibited highly promising binding energies and inhibition constants (**Tables 2–4**) against at least one or both enzymes. While Ps-based ligands **5, 7** and **13** on mTOR (average of -8.1 kcal/mol and 380 nM) and **1, 2, 5, and 13** (average of -8.5 kcal/mol and 323 nM) on HDAC1 have exhibited very promising results on at least one of the enzymes, ligands **5** (-8.1 kcal/mol and 380 nM against mTOR and -8.5 kcal/mol and 323 nM against HDAC1) and **13** (-8.2 kcal/mol and 365 nM against mTOR and -8.5 kcal/mol and 324 nM against HDAC1) in particular have showed very effective results (**Table 2**) with dual action against both enzymes. In the case of Ps derivatives, ligands **1a, 2a, 5a, 7a** and **13a** have exhibited higher binding affinities and

inhibition constants (average of -7.6 kcal/mol and 465 nM against mTOR, and average of -8.2 kcal/mol and 371 nM against HDAC1, respectively) against at least one or both enzymes, where ligands **5a** and **13a** have been highly effective on mTOR and **1a**, **2a** and **5a** on HDAC1. However, the ligand **5a** (-7.9 kcal/mol and 412 nM against mTOR and -8.2 kcal/mol and 365 nM against HDAC1) has particularly showed promising binding energy and inhibition constant values (**Table 3**) with dual action against both enzymes. In these two sets of data (**Tables 2** and **3**), the results have showed that presence and absence of the $-Ph$ group on the pyrrole ring without $-OCH_3$ group (**Figure 2**) have affected the binding affinity and binding mode of the ligands within the same set of structures. Furthermore, simultaneous effectiveness of the ligands, existing of the $-OCH_3$ group on the same pyrrole ring (**Figure 3**) in the second set of structures (derivatives of the natural product Ps), against both enzymes have changed regarding the binding energy and inhibition constant values (**Table 3**).

Upon completion of the *in silico* computational modeling (**Tables 2** and **3**) for the two sets of ligands in the **Figures 2** and **3**, the core structure of the Ps (**Figures 1C** and **1D** with $-OCH_3$ group) has been replaced with the PHEN core structure (**Figures 1E** and **1F**) in order to evaluate and compare the effect of the Ps-core and PHEN-core against both mTOR and HDAC1 enzymes. In the case of PHEN derivatives (**Figure 4**), ligands **1b**, **2b**, **3b**, **6b**, **7b**, **8b**, **12b**, **14b** and **23b** have exhibited higher binding affinities and inhibition constants against at least one or both enzymes (average of -8.6 kcal/mol and 322 nM against mTOR, and average of -8.8 kcal/mol and 390 nM against HDAC1, respectively), of which ligands **6b**, **7b**, **8b**, **12b**, **14b** and **23b** have been highly effective on mTOR and **1b**, **2b**, **3b**, **6b**, **7b**, **12b** and **14b** on HDAC1, respectively. The ligands **6b**, **7b**, **12b** and **14b** have showed highly promising binding affinities and inhibition constant values (**Table 4**) with dual action against both enzymes. Comparing with the Ps-based and Ps derivatives, more PHEN derivatives have been exhibiting dual action against both enzymes (4 ligands) than the other two sets of structures (2 ligands in Ps-based and 1 ligand in Ps derivatives).

Our elaborated data from the *in silico* computational modeling studies has directed us to select the top dual-acting candidates with the best binding energy and inhibition constant from the **Tables 2–4** for further MD simulations that relatively require longer time intervals. Thus, ligands **5**, **5a**, **6b**, **7**, **13** and **13a** against mTOR and **1**, **1b**, **2a**, **6b**, **7b** and **13** against HDAC1 have been selected for the MD simulations. Among these ligands, **5**, **5a**, **6b**, **7b** and **13**, are highly important because they are the ones exhibiting dual action (the other dual-acting ligands **12b**, **13a** and **14b** were not utilized for MD simulations due to their lower binding energies and/or inhibition constants relative to the other five dual-acting ligands) against both mTOR and HDAC1 enzymes. From the **Tables 2–4**, the ligands **2a**, **6b** and **13** against HDAC1 and **6b**, **13** and **13a** against mTOR have found to be exhibiting the best results regarding the binding energies and inhibition constants compared to the other ligands. Ligand **6b** in particular shows relatively great binding affinity ($\Delta G = -9.4$ kcal/mol and $K_i = 225$ nM) against

both HDAC1 and mTOR enzymes. On the other hand, ligands **2a** and **13** have exhibited relatively higher values for binding energies and inhibition constants ($\Delta G = -8.5$ kcal/mol and $K_i = 324$ nM) against HDAC1 while ligands **13** and **13a** have showed very similar results ($\Delta G = -8.2$ kcal/mol and $K_i = 365$ nM and $\Delta G = -8.3$ kcal/mol and $K_i = 351$ nM, respectively) against mTOR. Among these four ligands, **6b** and **13** are highly important due to their dual-acting capacity against both enzymes.

The poses of ligand **6b** in the binding pockets of HDAC1 and mTOR enzymes are presented in the **Figure 6 (B and E** for two-dimensional (2D) and 3D images, respectively) and **Figure 7 (A and B** for 2D and 3D images, respectively), where two strong hydrogen bonds occur between ligand **6b** and the relevant amino acids (TYR303 and HIS28 amino acids against HDAC1 and the ARG2251 and VAL2240 against mTOR), in which both cases suggest the best inhibition of the enzymes (dual action) with ligand **6b** (potent dual inhibition candidate) among all other ligands. Relative to the ligand **6b**, ligands **2a** and **13** are the other two exhibiting great affinity against HDAC1 (**Figures 6A** and **6C** for 2D and **Figures 6D** and **6F** for 3D images, respectively). In the HDAC1–ligand **13** complex, there are three π - π stacked interactions with the PHE205, HIS178 and PHE150 amino acids (**Figure 6C**) while the HDAC1–ligand **2a** complex exhibits two strong hydrogen bonds occurring between the ligand and the ASP176, TYR303 amino acids (**Figure 6A**). Such strong interactions support that these two ligands **2a** and **13** (second potent dual inhibition candidate) after ligand **6b** can act as highly promising other inhibitors against HDAC1 enzyme.

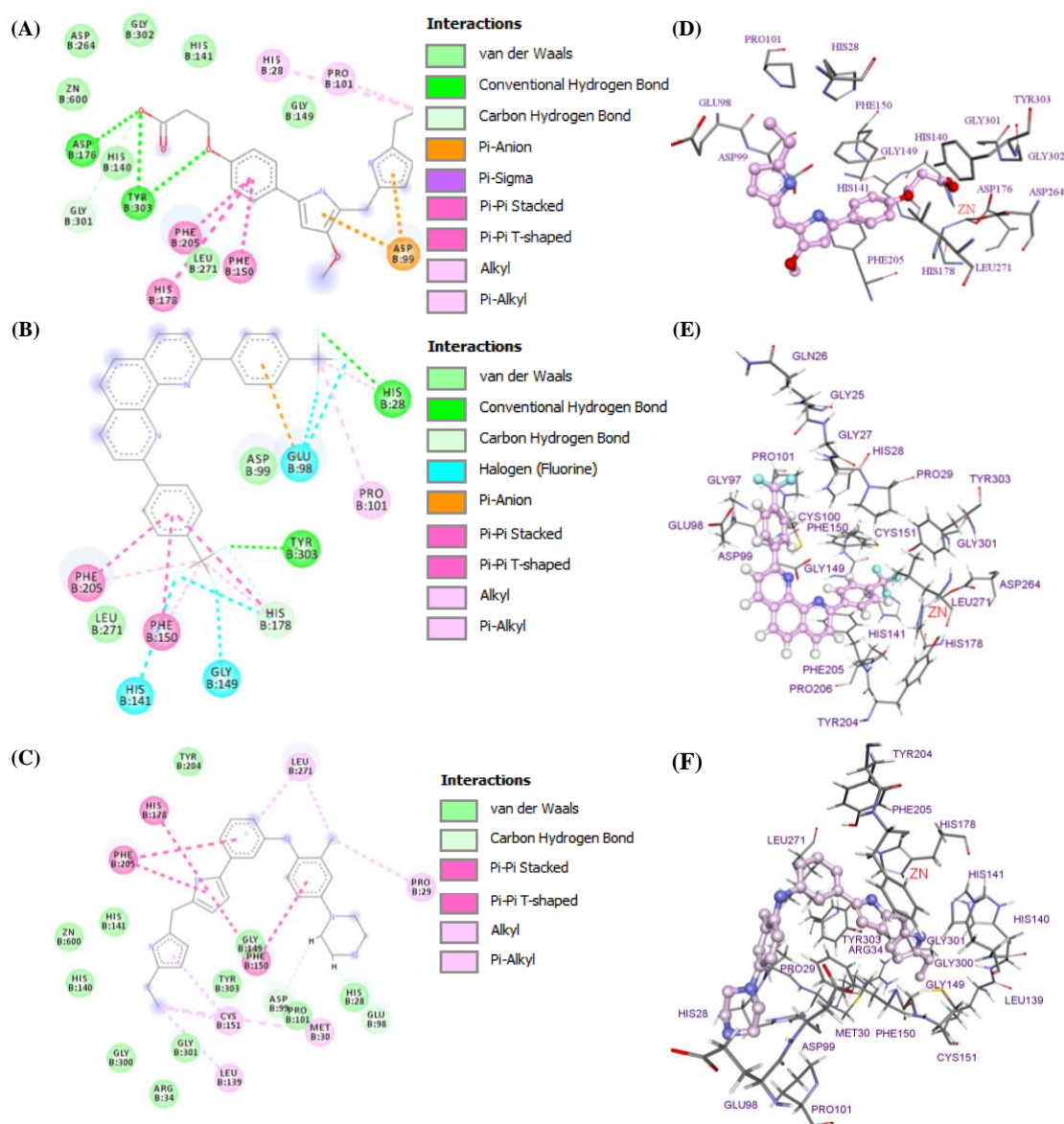


Figure 6. The 2D (A, B and C) and 3D (D, E and F) images generated via molecular docking of the ligands **2a** (A with H-bonding lengths of 3.28 and 3.01 & 3.15 Å to ASP176 and TYR303, respectively, and π - π interaction lengths of 5.39, 4.04 and 4.36 Å to HIS178, PHE150 and PHE205, respectively, and D), **6b** (B with H-bonding lengths of 3.13 and 2.68 Å to HIS28 and TYR303, respectively, and π - π interaction lengths of 4.43 and 3.98 Å to PHE150 and PHE205, respectively, and E), and **13** (C with π - π interaction lengths of 4.49, 4.46 & 4.90 and 5.92 & 4.45 Å to HIS178, PHE150 and PHE205, respectively, and F) with the HDAC1 enzyme. Amino acid side chains are shown as sticks and the ligands as ball and sticks in 3D images.

The ligand **13** is also effective against the mTOR enzyme. In the mTOR–ligand **13** complex (Figures 7B and 7E), there is a strong hydrogen bonding as well as π - π stacking between the ligand and the amino acids the THR2245 and TRP2239, respectively. The ligand **13a** also exhibits great binding affinity against the mTOR enzyme (Figures 7C and 7F), and there is a π - π T-shaped interaction between the ligand and TRP2239 amino acid upon formation of the complex. Although noncovalent interactions like π - π T-shaped are not as strong as hydrogen bonding, such interactions also play an important role in stabilizing molecular structures [Sinnokrot et al., 2004].

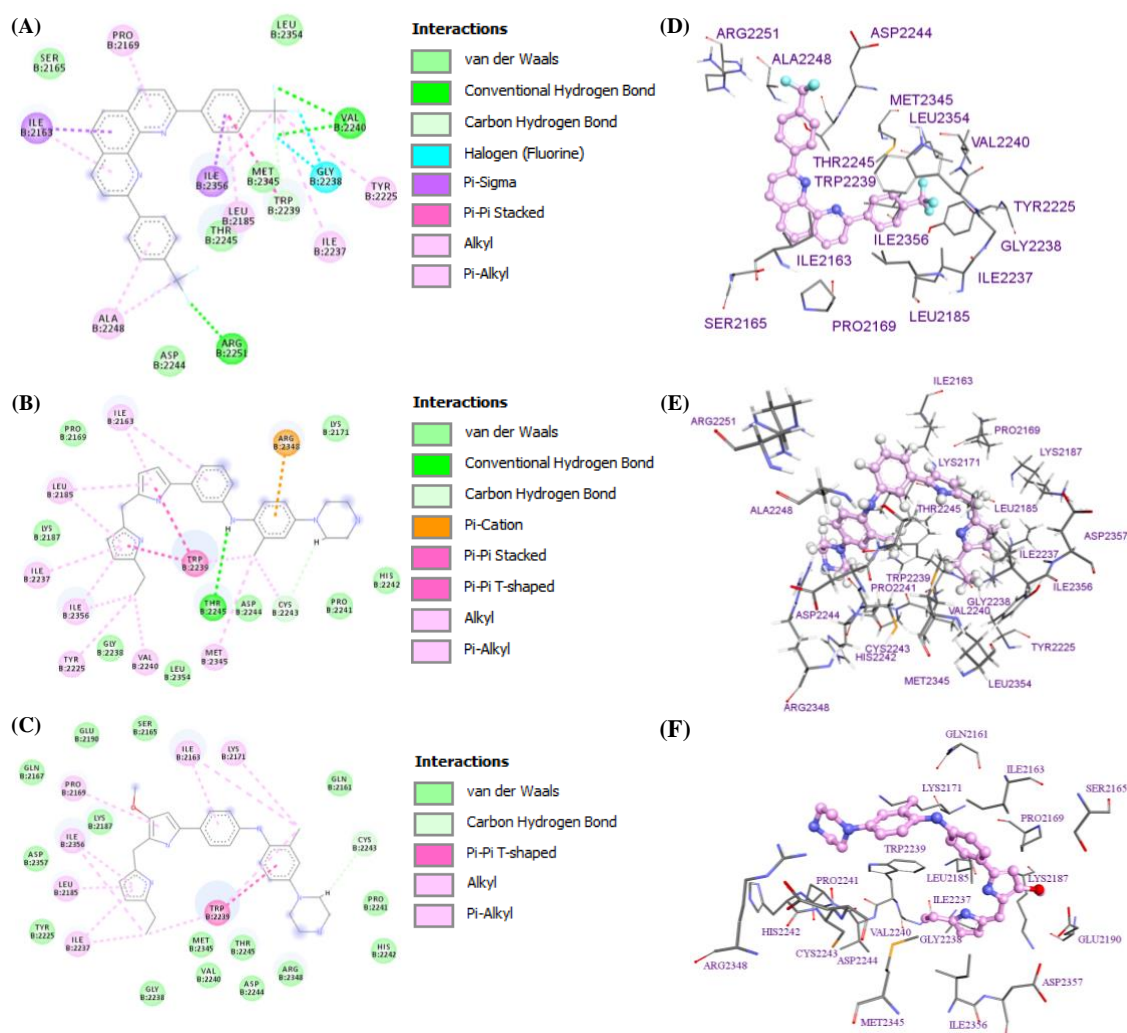


Figure 7. The 2D (A, B and C) and 3D (D, E and F) images generated via molecular docking of the ligands **6b** (A with H-bonding lengths of 2.72 & 2.41 and 2.52 Å to VAL2240 and ARG2251, respectively, and π - π interaction length of 5.00 Å to TRP2239 and D), **13** (B with H-bonding length of 2.85 Å to THR2245, and π - π interaction lengths of 5.25 & 5.07 Å to TRP2239 and E), and **13a** (C with π - π interaction length of 5.13 Å to TRP2239 and F) with the mTOR enzyme. Amino acid side chains are shown as sticks and the ligands as ball and sticks in 3D images.

Further investigation for various parameters such as, root-mean-square deviations (RMSD) for structural conformations and stability of enzymes upon complex formation, root-mean-square fluctuation (RMSF) for the flexibility/fluctuation of the complex, and radius of gyration (Rg) for the changes in the complex structures and information about overall dimensions (*i.e.*, consistent stability throughout the simulation), MD simulations for both free enzymes and enzyme-ligand complexes with the selected ligands have been conducted, and the parameters have been calculated from the trajectory of MD simulations. The MD simulations of the ligands **2a**, **6b** and **13** against the HDAC1 and **6b**, **13** and **13a** against the mTOR enzymes have also provided highly supporting evidence for the abovefindings.

The combined RMSDs of both the complexes formed by binding of the ligands to free enzymes obtained through MD simulations are presented in **Figures 8** and **9** that provide average RMSD values

of 1.74 and 3.47 Å (average RMSD for only globular proteins is less than 3 Å [Kufareva and Abagyan, 2012]) for free HDAC1 and mTOR enzymes, respectively. The average RMSDs of the HDAC1–ligand **6b** and mTOR–ligand **6b** complexes are of 2.14 and 3.92 Å (in green, **Figures 8** and **9**), respectively, and such higher values compared to the free enzymes suggest the presence of high degree of rotatable bonds or structural flexibilities that cause the ligand **6b** to be unable to attain stability inside the binding pocket of the enzymes in each case, which is assumed to be shallow. The average RMSD values of the the HDAC1–ligand **2a** and HDAC1–ligand **13** complexes are of of 2.09 and 2.20 Å (in blue and red, **Figure 8**), respectively, which are also higher than the RMSD value of the free HDAC1 enzyme. For such large complexes, the obtained values may be more acceptable compared to some simple structures. On the other hand, the average RMSD values of the the mTOR–ligand **13** and mTOR–ligand **13a** complexes are of of 4.13 and 3.42 Å (in blue and red, **Figure 9**), respectively. While the RMSD value for the mTOR–ligand **13** complex is higher than the free mTOR enzyme, this value is found to be smaller in the case of mTOR–ligand **13a** complex.

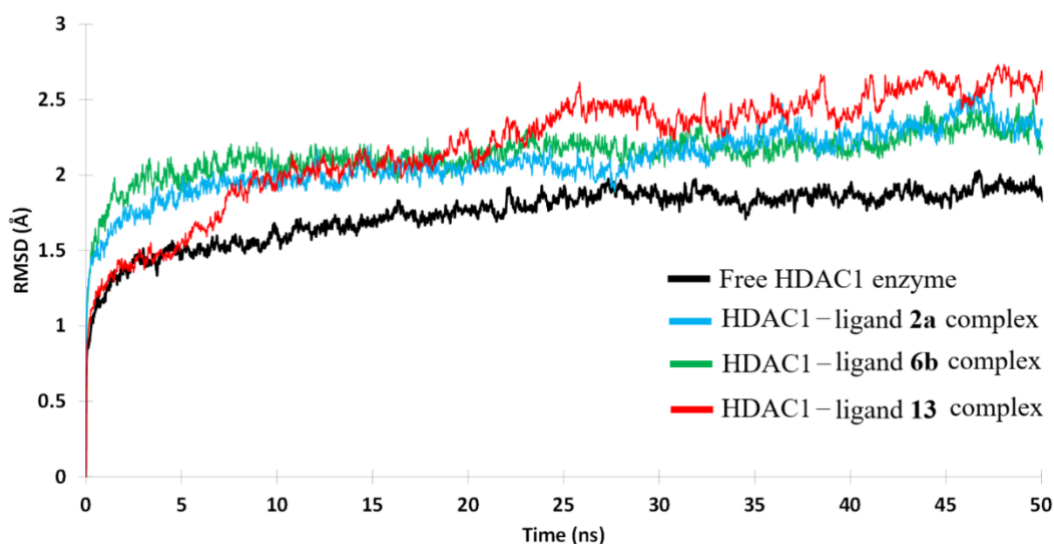


Figure 8. The combined RMSD profiles from the 50ns-MD simulations of both free HDAC1 enzyme (in black) and the complexes formed by binding of the ligands **2a** (in blue), **6b** (in green) and **13** (in red) to HDAC1.

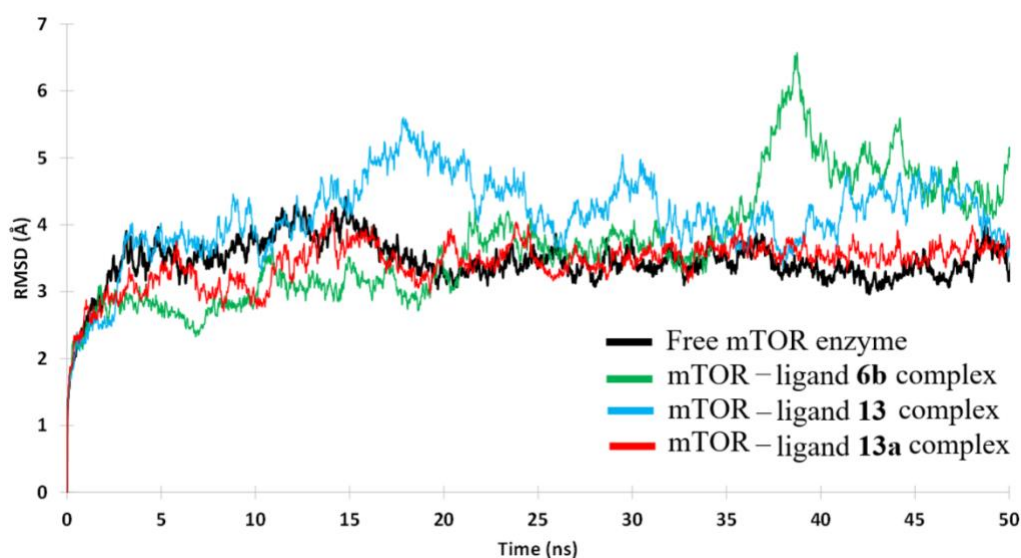


Figure 9. The combined RMSD profiles from the 50ns-MD simulations of both free mTOR enzyme (in black) and the complexes formed by binding of the ligands **6b** (in green), **13** (in blue) and **13a** (in red) to mTOR.

To better understand the deviation of amino acid residues of each complex relative to the reference position, the RMSFs, to which binding energies, ligand binding poses, and interactions entirely depend on [Bhowmick et al., 2020], have been generated through the MD simulations (**Figures 10** and **11**), and collected and evaluated the information regarding the flexibility and dynamics of the complexes and individual fraction of each complex fluctuating from its mean structure (the ratio of fluctuation in the residual level). From the data, the average RMSF value (in black, **Figure 10**) for the free HDAC1 enzyme is of 0.76 Å. In the case of the HDAC1–ligand **6b** complex, the average RMSF value has been found to be 0.78 Å (in green, **Figures 10**). The result for the HDAC1–ligand **6b** complex can be interpreted in the manner of higher level of fluctuation, at which the residues 19, 78 and 91 in the complex produces higher RMSF values than the free enzyme whereas the case is opposite in the residues 201 and 368 of the free enzyme compared to the complex. Therefore, the complex has shown higher fluctuation pattern than the free ligand supported by the greater RMSF values, which indicate that the residues are located in the loop regions with more conformational flexibility. The RMSF values for the other complexes (0.75 Å and 1.00 Å for HDAC1–ligand **2a** and HDAC1–ligand **13**, respectively) have been obtained (in blue and red, **Figure 10**), and it is clearly evident that the residues 0, 19, 77, 198, and 261 from the HDAC1–ligand **13** complex have very sharp peaks while the free enzyme only has residue 368 exhibiting greater intensity. Thus, this is confirming the higher fluctuation pattern for the complex as well. For the HDAC1–ligand **2a** complex, however, only residue 201 gives sharp peak for the complex while residue 368 does for the free enzyme. In the case of the RMSF values for the complexes of the ligands with the mTOR enzyme, the mTOR–ligand **6b** complex has an average RMSF value of 1.73 Å (in green, **Figure 11**) while the free mTOR enzyme exhibits 1.61 Å (in black, **Figure 11**). Similar results

and predictions can be speculated for the mTOR–ligand **13** (1.82 Å) and mTOR–ligand **13a** complexes (1.84 Å) as well. The results also support that the free mTOR enzyme has shown lower fluctuation pattern than the complexes demonstrating that the restricted movements during the simulation. Thus, the residues located in the loop regions in the complexes have greater RMSF values that are corresponding to higher level fluctuations and more conformational flexibility rather than more constrained dynamics [Pereira et al., 2021].

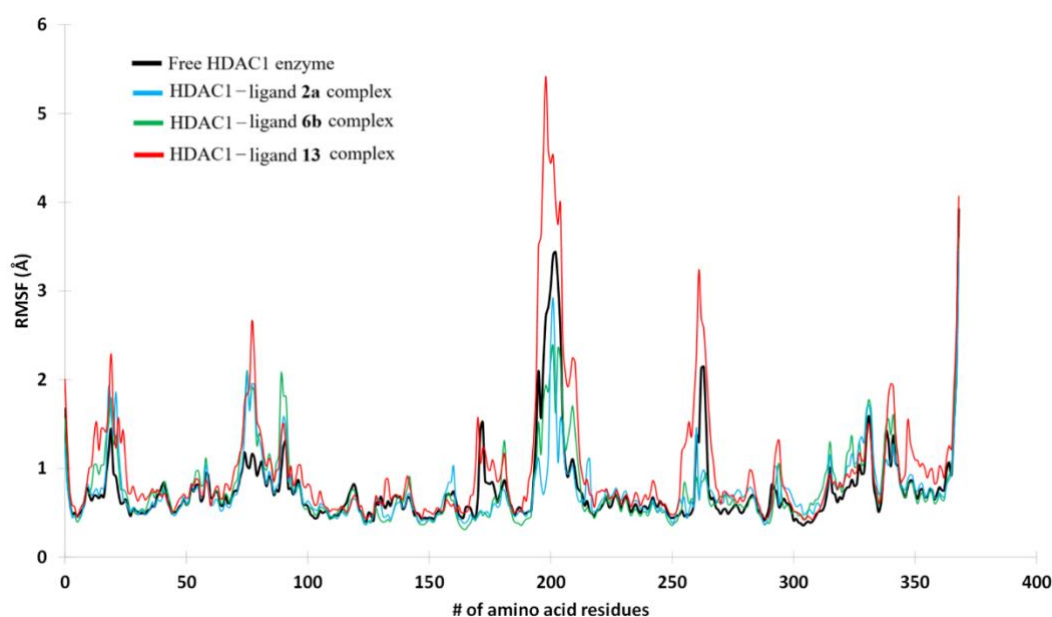


Figure 10. The combined RMSF profiles of both free HDAC1 enzyme (in black) and the complexes formed by binding of the ligands **2a** (in blue), **6b** (in green) and **13** (in red) to HDAC1.

The difference between the values ($\sim 0.01\text{--}0.02$ Å for HDAC1-ligand complexes and $\sim 0.1\text{--}0.2$ Å for mTOR-ligand complexes) may be neglected because this much differences (a little more stable association in the case of mTOR complexes) may not cause any significant changes on the enzyme structures. However, the results provide clear evidence of small changes in the conformational state of the enzymes, and more importantly, our study is focusing more on the functions of ligands on the enzyme inhibitions rather than the small structural changes.

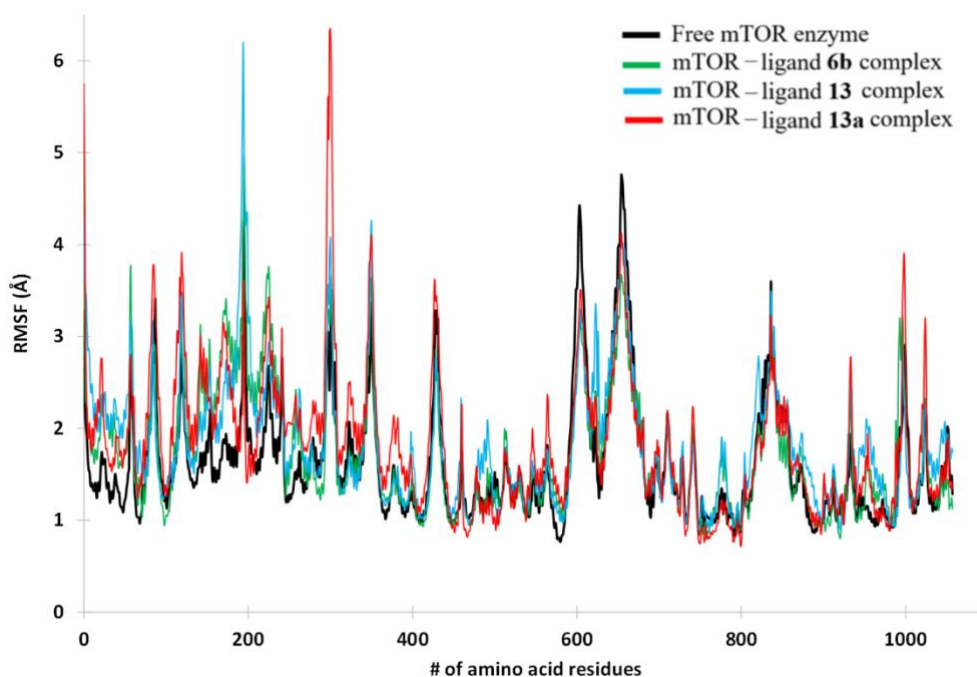


Figure 11. The combined RMSF profiles of both free mTOR enzyme (in black) and the complexes formed by binding of the ligands **6b** (in green), **13** (in blue) and **13a** (in red) to mTOR.

In order to collect more information about overall dimensions, investigate the changes of the complex structures, and further analyze the compactness and rigidity of the enzyme-ligand complexes, the mass-weighted root-mean-square distance of a group of atoms from their typical center of mass (also known as radius of gyration (Rg) parameter [Lobanov et al., 2008]) has been calculated (**Figures 12 and 13**). From such values, consistency of the complex and consistent stability throughout the MD simulations can be predicted (the larger variations from the Rg indicates the inconsistency of the complexes [Bhowmick et al., 2020]). The free enzymes HDAC1 and mTOR have exhibited average Rg values of 1.376 and 1.383 nm (in black, **Figures 12 and 13**), respectively. In the case of HDAC1–ligand **6b** and mTOR–ligand **6b** complexes, the average Rg values are of 1.378 and 1.381 nm, respectively, and such values are slightly lower than the values exhibited by the free enzymes. This means the complexes have very smaller differences (almost negligible) than the free enzymes, referring to a little or almost no conformational changes throughout the MD simulations. A slight decrease in the average Rg values in each case elucidates higher compactnesses of the complexes, thereby suggesting higher stability and lower flexibility.

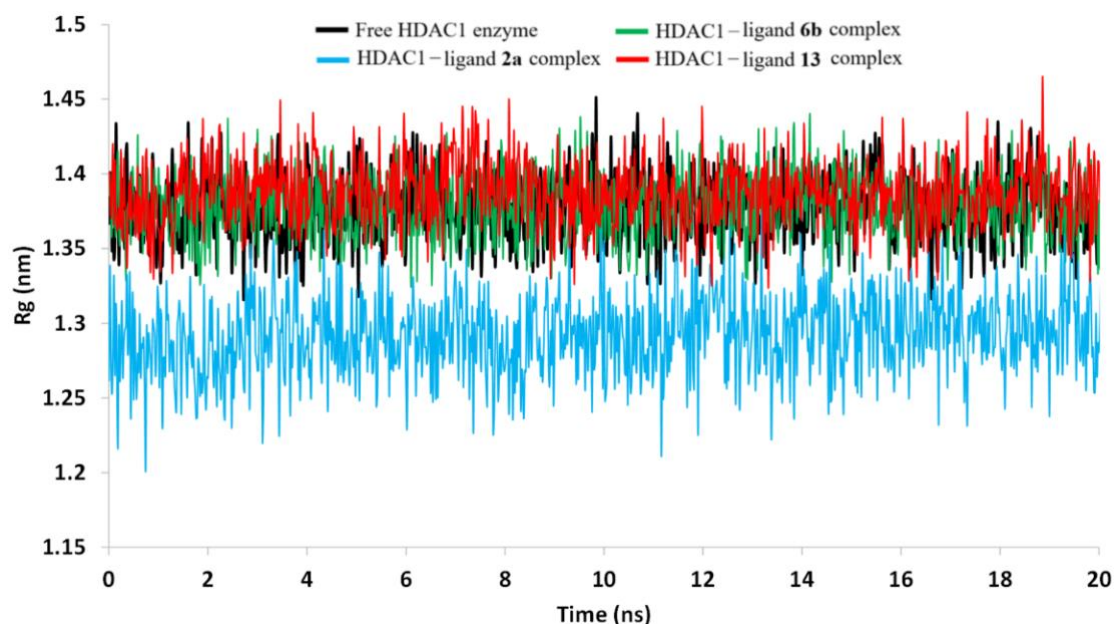


Figure 12. The combined Rg profiles of both free HDAC1 enzyme (in black) and the complexes formed by binding of the ligands **2a** (in green), **6b** (in blue) and **13** (in red) to HDAC1.

For the average Rg values of the HDAC1–ligand **13** (1.389 nm, in red, **Figure 12**) and mTOR–ligand **13** (1.381 nm, in blue, **Figure 13**) complexes, the free HDAC1 enzyme exhibits lower Rg value than its pertinent complex with the ligand **13**, while mTOR–ligand **13** complex has lower average Rg value compared to its free enzyme mTOR. Although the smaller average Rg values denotes the higher compactness and stability with lower flexibility, the differences between the average Rg values of the free enzymes and complexes are still negligible. The HDAC1–ligand **2a** (1.293 nm, in blue, **Figure 12**) and mTOR–ligand **13a** (1.381 nm, in red, **Figure 13**) complexes also have lower average Rg values than their pertinent free enzymes, which suggest the higher compactness and stability with lower flexibility in these complexes as well.

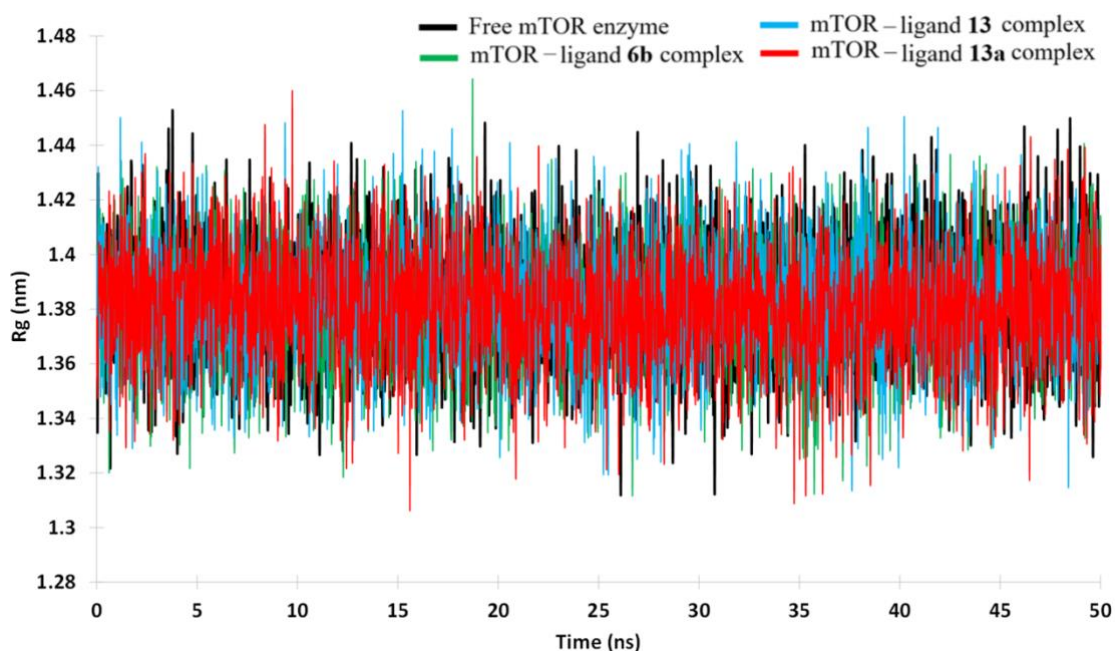


Figure 13. The combined Rg profiles of both free mTOR enzyme (in black) and the complexes formed by binding of the ligands **6b** (in green), **13** (in blue) and **13a** (in red) to mTOR.

Since the chemical absorption, distribution, metabolism, excretion, and toxicity (ADMET, one of the most essential parts of computational drug design for the assessment of pharmacokinetics of a drug and/or an API) play key roles in drug discovery and development, an ADMET study by using a free web tool, SwissADME (with Lipinski's rule of five during the preclinical phase of drug discovery: Molecular Weight (MW) < 500, Number of Hydrogen Bond Donors ≤ 5 , Number of Hydrogen Bond Acceptors ≤ 10 , Calculated Log $p \leq 5$, and Polar Surface Area (PSA) < 140 Å²) [Daina et al., 2017], has been investigated (**Table 5**) for the most effective 20 ligands (**1**, **1a**, **1b**, **2**, **2a**, **2b**, **3**, **3b**, **5**, **5a**, **6b**, **7**, **7a**, **7b**, **8b**, **12b**, **13**, **13a**, **14b** and **23b**). The Lipinski's rule of five states that if a drug and/or an API violates more than two of the abovementioned criteria, it is considered impermeable or badly absorbed [Daina et al., 2017].

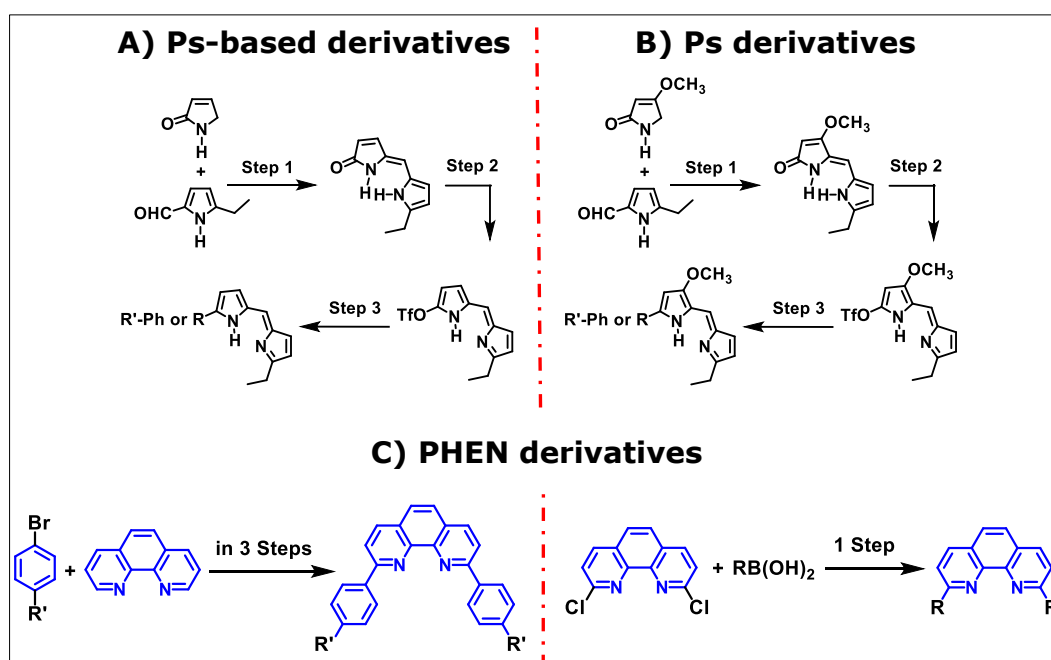
Table 5. The ADMET study for the selected 20 ligands using a free web tool, SwissADME (with Lipinski's rule of five) [Daina et al., 2017].

ADMET ANALYSIS					
Ligand Name	Molecular Weight (g/mol)	Log P	H Bond Donor	H Bond Acceptor	Total Polar Surface Area (Å ²)
1	353.41	1.93	3	5	77.92
1a	383.44	1.87	3	6	87.15
1b	538.55	3.29	4	8	142.90
2	336.38	3.23	2	4	74.68
2a	366.41	3.23	2	5	83.91
2b	508.52	4.37	2	8	118.84
3	364.44	3.98	1	4	63.68
3b	508.52	4.37	2	8	118.84
5	316.32	4.65	1	4	28.15
5a	346.35	4.59	1	5	37.38
6b	468.39	7.17	0	8	25.78
7	293.3.2	3.00	1	3	73.97
7a	323.35	3.01	1	4	83.20
7b	500.39	6.79	0	10	44.27
8b	422.39	4.10	0	6	117.42
12b	584.71	4.11	0	4	72.88
13	437.58	4.51	3	2	55.45
13a	467.61	4.52	3	3	64.68
14b	710.91	6.74	4	4	80.38
23b	558.72	4.28	4	4	80.38

None of our abovelisted ligands violate more than two of the Lipinski's rule of five criteria, which provides a very promising and higher tendency for all ligands to pharmacologically be active (great API potents). Of the ligands, 12 of them (**1**, **1a**, **2**, **2a**, **3**, **5**, **5a**, **7**, **7a**, **8b**, **13** and **13a**) completely meet all the criteria of Lipinski's rule of five. As stated above, the ligands **2a**, **6b** and **13** against the HDAC1 and **6b**, **13** and **13a** against the mTOR enzymes have exhibited very promising binding energies and inhibition constants from the docking processes with supporting MD simulations for the

respective complexes. Except for the ligand **6b** (Log P = 7.17), ligands **2a**, **13** and **13a** also meet all the Lipinski's rule of five criteria.

Considering all the above findings with the supported literature details, synthetic possibility of the ligands have also been investigated and some general synthetic protocols utilizing and/or modifying the literature [Cetin et al., 2022; Dietrich-Buchecker and Sauvage, 1990; Zhong et al., 2010; Kang et al., 2014; Cetin, 2017; Cetin et al., 2017; Cetin et al., 2020; Schmittel et al., 1997; Kohler et al., 2017; Kohler et al., 2016; Hayes et al., 2018; Hayes et al., 2018] have been proposed (**Scheme 1: (A)** for the Ps-based derivatives from the **Figures 1A** and **1B**, and **Table 2**; **(B)** for the Ps derivatives from the **Figures 1C** and **1D**, and **Table 3**; and **(C)** for the PHEN-based derivatives from the **Figures 1E** and **1F**, and **Table 4**) in order to further obtain such ligands. Upon synthesis of the each promising ligand, their copper(I) complexes may also be obtained by mixing 2:1 ratio of the relevant ligand and $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ salt in the 1:1 mixture of dichloromethane and acetonitrile solvents. Such copper(I) complexes will also be further investigated.



Scheme 1. The proposed general synthetic routes for the syntheses of **(A)** Ps-based, **(B)** Ps, and **(C)** PHEN derivatives from either literature or adapted procedures [Cetin et al., 2022; Dietrich-Buchecker and Sauvage, 1990; Zhong et al., 2010; Kang et al., 2014; Cetin, 2017; Cetin et al., 2017; Cetin et al., 2020; Schmittel et al., 1997; Kohler et al., 2017; Kohler et al., 2016; Hayes et al., 2018; Hayes et al., 2018].

4. Conclusions and Recommendations

In conclusion, the SAR and *in silico* modeling of a series of Ps and PHEN derivatives (75 in total) as highly potent new anticancer therapeutic drug/API candidates against mTOR and HDAC enzymes have been investigated. Some of the designed and optimized ligands via *in silico* computational modeling (**1**, **1a**, **1b**, **2**, **2a**, **2b**, **3**, **3b**, **5**, **5a**, **6b**, **7**, **7a**, **7b**, **8b**, **12b**, **13**, **13a**, **14b** and **23b**) have exhibited very promising binding energies and inhibition constants against HDAC1 and/or mTOR enzymes after formation of the relative enzyme-ligand complexes. Such ligands have been found to be highly potent to inhibit either one or both enzymes against brain metastatic breast cancer, preferentially against both for the dual action purposes. Compared to the natural product Ps, such proposed structures have exhibited effectiveness on inhibition of enzymes at nM level with very promising binding energies. While the ligands **6b** and **7b** have been showing very promising dual action against both of the enzymes from the PHEN derivatives, **2a**, **5** and **13** are the effective ones exhibiting dual action from the Ps-based and Ps derivatives. The further MD simulations for the selected ligands (**2a**, **6b** and **13** against HDAC1 and **6b**, **13** and **13a** against mTOR), exhibiting the best results considering the binding energies and inhibition constants, have also been conducted, and the parameters have been calculated from the trajectory of the 50ns-MD simulations, which have provided highly supporting evidence regarding structural conformations, stability of the enzyme backbone upon complex formation, consistent stability throughout the simulation, flexibility/fluctuation of the complexes, changes in complex structure and information about overall dimensions of complexes. All the complexes against both enzymes have exhibited higher RMSD values, referring to the presence of high degree of rotatable bonds or structural flexibilities that cause the ligands to be unable to attain stability inside the binding pocket of the enzymes, which are assumed to be shallow. When RMSF values are compared, the free enzymes have exhibited lower RMSFs than their relevant ligand-enzyme complexes with the selected ligands. Thus, the results have shown that the complexes have higher level of fluctuation patterns than the free enzymes, indicating that the residues are located in the loop regions with more conformational flexibility in the complexes rather than more constrained dynamics. The outcomes from the RMSFs support that the free enzymes demonstrate restricted movements during the simulations as well. According to the calculated average Rg values, very small differences in the compared values for the free enzymes and complexes refer to a little or almost no conformational changes throughout the MD simulations in all cases. Slight decreases in the values have elucidated higher compactnesses of the structures, thereby suggesting higher stability and lower flexibility. The ADMET study using SwissADME (with Lipinski's rule of five) have provided that none of the selected ligands have violated more than two of the Lipinski's rule of five criteria, proving a highly promising tendency for the ligands to be pharmacologically

active. Thus, we have acquired some compounds through *in silico* computational modeling that may provide great therapeutic potential for the breast cancer patients who are at a large brain metastasis risk. Considering highly promising outcomes of this work, further syntheses of some of the selected compounds are still under study in our laboratories.

Acknowledgements

Financial support from the Kadir Has University (MMC_BAF and MMC_SEED) is gratefully acknowledged. This research was also supported by Kadir Has University computer laboratories and facilities for the computational and molecular modeling studies. We greatly thank Prof. Kemal Yelekci and his graduate student Damla Dere from Kadir Has University and appreciate for their support to conduct our computational and molecular modeling studies on their computers as well as endless support in the discussion of the obtained results.

Authors' Contributions

MMC created, designed and optimized the 75 ligands, and SBG conducted molecular modeling and computational studies. Both MMC and SBG wrote, reviewed and edited the main text. SBG run the bioactivity evaluation against mTOR and HDAC enzymes via molecular modeling and computational studies, and MMC supervised these studies. All data were generated in-house, and no paper mill was used. All authors agree to be accountable for all aspects of work ensuring integrity and accuracy.

Statement of Conflicts of Interest

The authors declare that they have no known competing financial interest and/or conflict of interest or personal relationships that could appeared to influence the work reported in this paper.

Statement of Research and Publication Ethics

The authors declare that all the rules required to be followed within the scope of "Higher Education Institutions Scientific Research and Publication Ethics Directive" have been complied with in all processes of the article, that The Black Sea Journal of Science and the editorial board have no responsibility for any ethical violations that may be encountered, and that this study has not been evaluated in any academic publication environment other than The Black Sea Journal of Science.

References

- Akdoğan, E. D., Erman, B., and Yelekçi, K. (2011). In silico design of novel and highly selective lysine-specific histone demethylase inhibitors. *Turkish Journal of Chemistry*, 35(4), 523-542. <https://doi.org/10.3906/kim-1102-985>
- Al Shamsi, H. O., and Alrawi, S. (2018). Breast cancer screening in the United Arab Emirates: is it time to call for a screening at an earlier age. *Journal of Cancer Prevention & Current Research*, 9(3), 123-126. <http://dx.doi.org/10.32474/OAJOM.2018.02.000131>
- Bhowmick, S., AlFaris, N. A., ALTamimi, J. Z., ALOthman, Z. A., Aldayel, T. S., Wabaidur, S. M., and Islam, M. A. (2020). Screening and Analysis of Bioactive Food Compounds for Modulating the CDK2 Protein for Cell Cycle Arrest: Multi-Cheminformatics Approaches for Anticancer Therapeutics. *Journal of Molecular Structure*, 1216, 128316. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128316>
- Bian, X., Liang, Z., Feng, A., Salgado, E., and Shim, H. (2018). HDAC inhibitor suppresses proliferation and invasion of breast cancer cells through regulation of miR-200c targeting CRKL. *Biochemical Pharmacology*, 147, 30-37. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2017.11.008>
- Brady, D. C., Crowe, M. S., Turski, M. L., Hobbs, G. A., Yao, X., Chaikuad, A., Knapp, S., Xiao, K., Campbell, S. L., Thiele, D. J., and Counter, C. M. (2014). Copper is required for oncogenic BRAF signalling and tumorigenesis. *Nature*, 509(7501), 492-496. <https://doi.org/10.1038/nature13180>
- Butler, H. M., Hurse, A., Thursky, E., and Shulman, A. (1969). Bactericidal action of selected phenanthroline chelates and related compounds. *Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science*, 47(5), 541-552. <https://doi.org/10.1038/icb.1969.148>
- Cetin M. M., (2017). Syntheses and characterization of copper(I) complexes for study of dynamic supramolecular ring-chain equilibria and application as photoredox catalysts. PhD Dissertation, Texas Tech University, Lubbock, TX, USA. Retrieved from <https://ttu-ir.tdl.org/items/3e00e225-cd3b-41be-9348-d90b8df2f7d8>
- Cetin, M. M., Hodson, R. T., Hart, C. R., Cordes, D. B., Findlater, M., Casadonte Jr, D. J., Cozzolino, A. F., and Mayer, M. F. (2017). Characterization and photocatalytic behavior of 2, 9-di(aryl)-1,10-phenanthroline copper (I) complexes. *Dalton Transactions*, 46(20), 6553-6569. <https://doi.org/10.1039/C7DT00400A>
- Cetin, M. M., Peng, W., Unruh, D., Mayer, M. F., Mechref, Y., and Yelekci, K. (2022). Design, synthesis, molecular modeling, and bioactivity evaluation of 1,10-phenanthroline and prodigiosin (Ps) derivatives and their Copper (I) complexes against mTOR and HDAC enzymes as highly potent and effective new anticancer therapeutic drugs. *Frontiers in Pharmacology*, 13, 980479. <https://doi.org/10.3389/fphar.2022.980479>
- Cetin, M. M., Shafiei-Haghighi, S., Chen, J., Zhang, S., Miller, A. C., Unruh, D. K., Casadonte, D. J., Lohr, T. L., Marks, T. J., Mayer, M. F., Stoddart, J. F., and Findlater, M. (2020). Synthesis, structures, photophysical properties, and catalytic characteristics of 2,9-dimesityl-1,10-phenanthroline (dmesp) transition metal complexes. *Journal of Polymer Science*, 58(8), 1130-1143. <https://doi.org/10.1002/pol.20190276>
- Chang, C. J. (2015). Searching for harmony in transition-metal signaling. *Nature Chemical Biology*, 11(10), 744-747. <https://doi.org/10.1038/nchembio.1913>
- Choi, J. H., Kwon, H. J., Yoon, B. I., Kim, J. H., Han, S. U., Joo, H. J., and Kim, D. Y. (2001). Expression profile of histone deacetylase 1 in gastric cancer tissues. *Japanese Journal of Cancer Research*, 92(12), 1300-1304. <https://doi.org/10.1111/j.1349-7006.2001.tb02153.x>
- Daina, A., Michielin, O., and Zoete, V. (2017). SwissADME: a Free web Tool to Evaluate Pharmacokinetics, Drug-Likeness and Medicinal Chemistry Friendliness of Small Molecules. *Scientific Reports*, 7(1). <https://doi.org/10.1038/srep42717>
- Danevčič, T., Borić Vezjak, M., Zorec, M., and Stopar, D. (2016). Prodigiosin - A Multifaceted Escherichia coli Antimicrobial Agent. *PLoS ONE*, 11(9), e0162412. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0162412>
- Dege, N., Gökce, H., Doğan, O. E., Alpaslan, G., Açar, T., Muthu, S., Sert S. (2022). Quantum computational, spectroscopic investigations on N-(2-((2-chloro-4,5-dicyanophenyl)amino)ethyl)-4-methylbenzenesulfonamide by DFT/TD-DFT with different solvents, molecular docking and drug-likeness researches. *Engineering Aspest*, 638, 128311. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128311>
- Denoyer, D., Masaldan, S., La Fontaine, S., and Cater, M. A. (2015). Targeting copper in cancer therapy: 'Copper That Cancer'. *Metallomics*, 7(11), 1459-1476. <https://doi.org/10.1039/c5mt00149h>

- Díaz-Ruiz, C., Montaner, B., and Pérez-Tomás, R. (2001). Prodigiosin induces cell death and morphological changes indicative of apoptosis in gastric cancer cell line HGT-1. *Histology and histopathology*, 16(2), 415-421. <https://doi.org/10.14670/hh-16.415>
- Dietrich-Buchecker, C., and Sauvage, J. P. (1990). Templated synthesis of interlocked macrocyclic ligands, the catenands. Preparation and characterization of the prototypical bis-30 membered ring system. *Tetrahedron*, 46(2), 503-512. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)85433-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)85433-8)
- Dwyer, F. P., Reid, I. K., Shulman, A., Laycock, G. M., and Dixon, S. (1969). The biological actions of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine hydrochlorides, quaternary salts and metal chelates and related compounds: 1. Bacteriostatic action on selected gram-positive, gram-negative and acid-fast bacteria. *Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science*, 47(2), 203-218. <https://doi.org/10.1038/icb.1969.21>
- Eberhardt, J., Santos-Martins, D., Tillack, A. F., and Forli, S. (2021). AutoDock Vina 1.2. 0: New Docking Methods, Expanded Force Field, and Python bindings. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 61(8), 3891-3898. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c00203>
- Engel, J., Eckel, R., Aydemir, Ü., Aydemir, S., Kerr, J., Schlesinger-Raab, A., Dirschedl, P., and Hölzel, D. (2003). Determinants and prognoses of locoregional and distant progression in breast cancer. *International Journal of Radiation Oncology*Biophysics*Physics*, 55(5), 1186-1195. [https://doi.org/10.1016/s0360-3016\(02\)04476-0](https://doi.org/10.1016/s0360-3016(02)04476-0)
- Erkkila, K. E., Odom, D. T., and Barton, J. K. (1999). Recognition and Reaction of Metallointercalators with DNA. *Chemical Reviews*, 99(9), 2777-2796. <https://doi.org/10.1021/cr9804341>
- Espona-Fiedler, M., Soto-Cerrato, V., Hosseini, A., Lizcano, J. M., Guallar, V., Quesada, R., Gao, T., and Pérez-Tomás, R. (2012). Identification of dual mTORC1 and mTORC2 inhibitors in melanoma cells: Prodigiosin vs. obatoclox. *Biochemical Pharmacology*, 83(4), 489-496. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2011.11.027>
- Fasolo, A., and Sessa, C. (2012). Targeting mTOR Pathways in Human Malignancies. *Current Pharmaceutical Design*, 18(19), 2766-2777. <https://doi.org/10.2174/138161212800626210>
- Forman, D., Ferlay, J., Stewart, B. W., and Wild, C. P. (2014). The global and regional burden of cancer. *World Cancer Report, 2014*, 16-53.
- Fricker, S. P. (Ed.). (2012). *Metal compounds in cancer therapy (1st ed.)*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-1252-9>
- Ge, E. J., Bush, A. I., Casini, A., Cobine, P. A., Cross, J. R., DeNicola, G. M., Dou, Q. P., Franz, K. J., Gohil, V. M., Gupta, S., Kaler, S. G., Lutsenko, S., Mittal, V., Petris, M. J., Polishchuk, R., Ralle, M., Schilsky, M. L., Tonks, N. K., Vahdat, L. T., and Van Aelst, L. (2022). Connecting copper and cancer: from transition metal signalling to metalloplasia. *Nature Reviews Cancer*, 22(2), 102-113. <https://doi.org/10.1038/s41568-021-00417-2>
- Godone, R. L. N., Leitão, G. M., Araújo, N. B., Castelletti, C. H. M., Lima-Filho, J. L., and Martins, D. B. G. (2018). Clinical and molecular aspects of breast cancer: Targets and therapies. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 106, 14-34. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.06.066>
- Guo, Q., Cheng, K., Wang, X., Li, X., Yu, Y., Hua, Y., and Yang, Z. (2020). Expression of HDAC1 and RBBP4 correlate with clinicopathologic characteristics and prognosis in breast cancer. *International Journal of Clinical and Experimental Pathology*, 13(3), 563. PMID: 32269697; PMCID: PMC7137008. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32269697>
- Gümüş, M., Babacan, Ş. N., Demir, Y., Sert, Y., Koca, İ., Gülçin, İ. (2021). Discovery of sulfadrag-pyrrole conjugates as carbonic anhydrase and acetylcholinesterase inhibitors. *Archiv der Pharmazie*, 355(1), 2100242. <https://doi.org/10.1002/ardp.202100242>
- Halkidou, K., Gaughan, L., Cook, S., Leung, H. Y., Neal, D. E., and Robson, C. N. (2004). Upregulation and Nuclear Recruitment of HDAC1 in Hormone Refractory Prostate Cancer. *The Prostate*, 59(2), 177-189. <https://doi.org/10.1002/pros.20022>
- Hanahan, D., and Weinberg, R. A. (2011). Hallmarks of cancer: the next generation. *Cell*, 144(5), 646-674. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2011.02.013>
- Hayes, D., Kohler, L., Chen, L. X., and Mulfort, K. L. (2018). Ligand Mediation of Vectorial Charge Transfer in Cu(I)diimine Chromophore-Acceptor Dyads. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(8), 2070-2076. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00468>
- Hayes, D., Kohler, L., Hadt, R. G., Zhang, X., Liu, C., Mulfort, K. L., and Chen, L. X. (2018). Excited state electron and energy relays in supramolecular dinuclear complexes revealed by ultrafast optical and X-ray transient absorption spectroscopy. *Chemical Science*, 9(4), 860-875. <https://doi.org/10.1039/c7sc04055e>

- Heffeter, P., Jakupec, M. A., Wilfried Körner, Wild, S., Keyserlingk, von, Leonilla Elbling, Zorbas, H., Korynevska, A., Siegfried Knasmüller, Sutterlüty, H., M. Micksche, Keppler, B. K., and Berger, W. (2006). Anticancer activity of the lanthanum compound [tris(1,10-phenanthroline)lanthanum(III)]trithiocyanate (KP772; FFC24). *Biochemical Pharmacology*, 71(4), 426-440. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2005.11.009>
- Hindo, S. S., Frezza, M., Tomco, D., Heeg, M. J., Hryhorczuk, L., McGarvey, B. R., Dou, Q. P., and Verani, C. N. (2009). Metals in anticancer therapy: Copper(II) complexes as inhibitors of the 20S proteasome. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44(11), 4353-4361. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2009.05.019>
- Huang, X., Hou, Y., Weng, X., Pang, W., Hou, L., Liang, Y., Wang, Y., Du, L., Wu, T., Yao, M., Wang, J., and Meng, X. (2021). Diethyldithiocarbamate-copper complex (CuET) inhibits colorectal cancer progression via miR-16-5p and 15b-5p/ALDH1A3/PKM2 axis-mediated aerobic glycolysis pathway. *Oncogenesis*, 10(1), 4. <https://doi.org/10.1038/s41389-020-00295-7>
- Hussain, A., AlAjmi, M. F., Rehman, M. T., Amir, S., Husain, F. M., Alsalmeh, A., Siddiqui, M. A., AlKhedhairy, A. A., and Khan, R. A. (2019). Copper(II) complexes as potential anticancer and Nonsteroidal anti-inflammatory agents: In vitro and in vivo studies. *Scientific Reports*, 9(1), 1-17. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41063-x>
- Jo, S., Kim, T., Iyer, V. G., and Im, W. (2008). CHARMM-GUI: A web-based graphical user interface for CHARMM. *Journal of Computational Chemistry*, 29(11), 1859-1865. <https://doi.org/10.1002/jcc.20945>
- Kang, S., Cetin, M. M., Jiang, R., Clevenger, E. S., and Mayer, M. F. (2014). Synthesis of Metalated Pseudorotaxane Polymers with Full Control over the Average Linear Density of Threaded Macrocycles. *Journal of the American Chemical Society*, 136(36), 12588-12591. <https://doi.org/10.1021/ja507167k>
- Kawai, H., Li, H., Avraham, S., Jiang, S., and Avraham, H. K. (2003). Overexpression of histone deacetylase HDAC1 modulates breast cancer progression by negative regulation of estrogen receptor α . *International Journal of Cancer*, 107(3), 353-358. <https://doi.org/10.1002/ijc.11403>
- Knight, Z. A., Gonzalez, B., Feldman, M. E., Zunder, E. R., Goldenberg, D. D., Williams, O., Loewith, R., Stokoe, D., Balla, A., Toth, B., Balla, T., Weiss, W. A., Williams, R. L., and Shokat, K. M. (2006). A Pharmacological Map of the PI3-K Family Defines a Role for p110 α in Insulin Signaling. *Cell*, 125(4), 733-747. <https://doi.org/10.1016/j.cell.2006.03.035>
- Kohler, L., Hadt, R. G., Hayes, D., Chen, L. X., and Mulfort, K. L. (2017). Synthesis, structure, and excited state kinetics of heteroleptic Cu (I) complexes with a new sterically demanding phenanthroline ligand. *Dalton Transactions*, 46(38), 13088-13100. <https://doi.org/10.1039/C7DT02476B>
- Kohler, L., Hayes, D., Hong, J., Carter, T. J., Shelby, M. L., Fransted, K. A., Chen, L. X., and Mulfort, K. L. (2016). Synthesis, structure, ultrafast kinetics, and light-induced dynamics of CuHETPHEN chromophores. *Dalton Transactions*, 45(24), 9871-9883. <https://doi.org/10.1039/c6dt00324a>
- Kölbl, A. C., Andergassen, U., and Jeschke, U. (2015). The role of glycosylation in breast cancer metastasis and cancer control. *Frontiers in oncology*, 5, 219. <https://doi.org/10.3389/fonc.2015.00219>
- Krusche, C. A., Wülfing, P., Kersting, C., Vloet, A., Böcker, W., Kiesel, L., Beier, H. M., and Alfer, J. (2005). Histone deacetylase-1 and -3 protein expression in human breast cancer: a tissue microarray analysis. *Breast Cancer Research and Treatment*, 90, 15-23. <https://doi.org/10.1007/s10549-004-1668-2>
- Kufareva, I., and Abagyan, R. (2012). Methods of protein structure comparison. *Homology Modeling: Methods in Molecular Biology*, 857, 231-257. https://doi.org/10.1007/978-1-61779-588-6_10
- Leone, J. P., and Leone, B. A. (2015). Breast cancer brain metastases: the last frontier. *Experimental Hematology & Oncology*, 4(1), 1-10.
- Li, Y. (2020). Copper homeostasis: Emerging target for cancer treatment. *IUBMB Life*, 72(9), 1900-1908. <https://doi.org/10.1002/iub.2341>
- Lin, S., Kemmner, W., Grigull, S., and Schlag, P. M. (2002). Cell surface α 2, 6-sialylation affects adhesion of breast carcinoma cells. *Experimental Cell Research*, 276(1), 101-110. <https://doi.org/10.1006/excr.2002.5521>
- Lippard, S. J., and Berg, J. M. (1994). *Principles of Bioinorganic Chemistry*. University Science Books. [https://doi.org/10.1016/0307-4412\(95\)90685-1](https://doi.org/10.1016/0307-4412(95)90685-1)
- Lobanov, M. Yu., Bogatyreva, N. S., and Galzitskaya, O. V. (2008). Radius of gyration as an indicator of protein structure compactness. *Molecular Biology*, 42(4), 623-628. <https://doi.org/10.1134/S0026893308040195>

- Lu, Y., and Liu, W. (2020). Selective Estrogen Receptor Degraders (SERDs): A Promising Strategy for Estrogen Receptor Positive Endocrine-Resistant Breast Cancer. *Journal of Medicinal Chemistry*, 63(24), 15094-15114. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.0c00913>
- Lumme, P., Elo, H., and Jänne, J. (1984). Antitumor activity and metal complexes of the first transition series. Trans-bis(salicylaldoximato)copper(II) and related copper(II) complexes, a novel group of potential antitumor agents. *Inorganica Chimica Acta*, 92(4), 241-251. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)80045-6](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)80045-6)
- MacLeod, R. A. (1952). The toxicity of o-phenanthroline for lactic acid bacteria. *Journal of Biological Chemistry*, 197(2), 751-761. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)55631-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)55631-3)
- Maiese, K. (Ed.). (2016). *Molecules to medicine with mTOR: translating critical pathways into novel therapeutic strategies*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03321-7>
- Marzano, C., Pellei, M., Tisato, F., and Santini, C. (2009). Copper complexes as anticancer agents. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*, 9(2), 185-211. <https://doi.org/10.2174/187152009787313837>
- Marzano, C., Trevisan, A., Giovagnini, L., and Fregona, D. (2002). Synthesis of a new platinum(II) complex: anticancer activity and nephrotoxicity in vitro. *Toxicology in Vitro*, 16(4), 413-419. [https://doi.org/10.1016/s0887-2333\(02\)00022-x](https://doi.org/10.1016/s0887-2333(02)00022-x)
- Min, K. N., Joung, K. E., Kim, D. K., and Sheen, Y. Y. (2012). Anti-cancer effect of IN-2001 in MDA-MB-231 human breast cancer. *Biomolecules & Therapeutics*, 20(3), 313. <https://doi.org/10.4062/biomolther.2012.20.3.313>
- Molinaro, C., Martoriati, A., Pelinski, L., and Cailliau, K. (2020). Copper Complexes as Anticancer Agents Targeting Topoisomerases I and II. *Cancers*, 12(10), 2863. <https://doi.org/10.3390/cancers12102863>
- Montaner, B., Navarro, S., Piqué, M., Vilaseca, M., Martinell, M., Giral, E., Gil, J., and Pérez-Tomás, R. (2000). Prodigiosin from the supernatant of *Serratia marcescens* induces apoptosis in haematopoietic cancer cell lines. *British Journal of Pharmacology*, 131(3), 585-593. <https://doi.org/10.1038/sj.bjp.0703614>
- Montaner, B., and Pérez-Tomás, R. (2001). Prodigiosin-induced apoptosis in human colon cancer cells. *Life Sciences*, 68(17), 2025-2036. [https://doi.org/10.1016/s0024-3205\(01\)01002-5](https://doi.org/10.1016/s0024-3205(01)01002-5)
- Montaner, B., and Pérez-Tomás, R. (2003). The Prodigiosins: A New Family of Anticancer Drugs. *Current Cancer Drug Targets*, 3(1), 57-65. <https://doi.org/10.2174/1568009033333772>
- Morris, G. M., Goodsell, D. S., Halliday, R. S., Huey, R., Hart, W. E., Belew, R. K., and Olson, A. J. (1998). Automated docking using a Lamarckian genetic algorithm and an empirical binding free energy function. *Journal of Computational Chemistry*, 19(14), 1639-1662. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1096-987x\(19981115\)19:14%3C1639::aid-jcc10%3E3.0.co;2-b](https://doi.org/10.1002/(sici)1096-987x(19981115)19:14%3C1639::aid-jcc10%3E3.0.co;2-b)
- Morris, G. M., Huey, R., Lindstrom, W., Sanner, M. F., Belew, R. K., Goodsell, D. S., and Olson, A. J. (2009). AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility. *Journal of Computational Chemistry*, 30(16), 2785-2791. <https://doi.org/10.1002/jcc.21256>
- Müller, B. M., Jana, L., Kasajima, A., Lehmann, A., Prinzler, J., Budczies, J., Winzer, K.-J., Diemel, M., Weichert, W., and Denkert, C. (2013). Differential expression of histone deacetylases HDAC1, 2 and 3 in human breast cancer - overexpression of HDAC2 and HDAC3 is associated with clinicopathological indicators of disease progression. *BMC Cancer*, 13(1). <https://doi.org/10.1186/1471-2407-13-215>
- Pangeni, R. P., Channathodiyil, P., Huen, D. S., Eagles, L. W., Johal, B. K., Pasha, D., Hadjistephanou, N., Nevell, O., Davies, C. L., Adewumi, A. I., Khanom, H., Samra, I. S., Buzatto, V. C., Chandrasekaran, P., Shinawi, T., Dawson, T. P., Ashton, K. M., Davis, C., Brodbelt, A. R., Jenkinson, M. D., Bièche, I., Latif, F., Darling, J. L., Warr, T. J., and Morris, M. R. (2015). The GALNT9, BNC1 and CCDC8 genes are frequently epigenetically dysregulated in breast tumours that metastasise to the brain. *Clinical epigenetics*, 7(1), 57. PMID: 26052355; PMCID: PMC4457099. <https://doi.org/10.1186/s13148-015-0089-x>
- Pereira, G. R. C., Vieira, B. D. A. A., and De Mesquita, J. F. (2021). Comprehensive in silico analysis and molecular dynamics of the superoxide dismutase 1 (SOD1) variants related to amyotrophic lateral sclerosis. *PloS ONE*, 16(2), e0247841. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0247841>
- Phillips, J. C., Braun, R., Wang, W., Gumbart, J., Tajkhorshid, E., Villa, E., Chipot, C., Skeel, R. D., Kalé, L., and Schulten, K. (2005). Scalable molecular dynamics with NAMD. *Journal of Computational Chemistry*, 26(16), 1781-1802. <https://doi.org/10.1002/jcc.20289>
- Porta, C., Paglino, C., and Mosca, A. (2014). Targeting PI3K/Akt/mTOR Signaling in Cancer. *Frontiers in Oncology*, 4(64). <https://doi.org/10.3389/fonc.2014.00064>

- Que, E. L., Domaille, D. W., and Chang, C. J. (2008). Metals in neurobiology: probing their chemistry and biology with molecular imaging. *Chemical Reviews*, 108(5), 1517-1549. <https://doi.org/10.1021/cr078203u>
- Ranford, J. D., Sadler, P. J., and Tocher, D. A. (1993). Cytotoxicity and antiviral activity of transition-metal salicylato complexes and crystal structure of bis (diisopropylsalicylato)(1, 10-phenanthroline) copper (II). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (22), 3393-3399. <https://doi.org/10.1039/dt9930003393>
- Rapoport, H., and Holden, K. G. (1960). The synthesis of prodigiosin. *Journal of the American Chemical Society*, 82(20), 5510-5511. <https://doi.org/10.1021/ja01505a056>
- Rostami, R., Mittal, S., Rostami, P., Tavassoli, F., and Jabbari, B. (2016). Brain metastasis in breast cancer: a comprehensive literature review. *Journal of Neuro-oncology*, 127, 407-414. <https://doi.org/10.1007/s11060-016-2075-3>
- Ruijter, A. J. D., GENNIP, A. H. V., Caron, H. N., Kemp, S., and KUILENBURG, A. B. V. (2003). Histone deacetylases (HDACs): characterization of the classical HDAC family. *Biochemical Journal*, 370(3), 737-749. <https://doi.org/10.1042/bj20021321>
- Saha, D., Uday Sandbhor, K., Shirisha, Subhash Padhyé, Deobagkar, D. N., Anson, C. E., and Powell, A. K. (2004). A novel mixed-ligand antimycobacterial dimeric copper complex of ciprofloxacin and phenanthroline. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14(12), 3027-3032. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2004.04.043>
- Schmittel, M., Lüning, U., Meder, M., Ganz, A., Michel, C., and Herderich, M. (1997). Synthesis of sterically encumbered 2, 9-diaryl substituted phenanthrolines. Key building blocks for the preparation of mixed (bis-heteroleptic) phenanthroline copper (I) complexes. *Heterocyclic Communications*, 3(6), 493-498. <https://doi.org/10.1515/HC.1997.3.6.493>
- Senese, S., Zaragoza, K., Minardi, S., Muradore, I., Ronzoni, S., Passafaro, A., Bernard, L., Giulio Draetta, Alcalay, M., Seiser, C., and Chiocca, S. (2007). Role for Histone Deacetylase 1 in Human Tumor Cell Proliferation. *Molecular and Cellular Biology*, 27(13), 4784-4795. <https://doi.org/10.1128/mcb.00494-07>
- Seto, E., and Yoshida, M. (2014). Erasers of Histone Acetylation: The Histone Deacetylase Enzymes. *Cold Spring Harbor Perspectives in Biology*, 6(4), a018713-a018713. <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a018713>
- Shouksmith, A. E., Gawel, J. M., Nabanita Nawar, Sina, D., Raouf, Y. S., Bukhari, S., He, L., Johns, A. E., Pimyupa Manaswiyoungkul, Olaoye, O. O., Cabral, A. D., Abootaleb Sedighi, Elvin, and Gunning, P. T. (2019). Class I/IIb-Selective HDAC Inhibitor Exhibits Oral Bioavailability and Therapeutic Efficacy in Acute Myeloid Leukemia. *ACS Medicinal Chemistry Letters*, 11(1), 56-64. <https://doi.org/10.1021/acsmchemlett.9b00471>
- Siegel, R. L., Miller, K. D., and Jemal, A. (2020). Cancer statistics, 2020. *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, 70(1), 7-30. <https://doi.org/10.3322/caac.21590>
- Sinnokrot, M. O., and Sherrill, C. D. (2004). Substituent Effects in π - π Interactions: Sandwich and T-Shaped Configurations. *Journal of the American Chemical Society*, 126(24), 7690-7697. <https://doi.org/10.1021/ja049434a>
- Solomon, E. I., Sundaram, U. M., and Machonkin, T. E. (1996). Multicopper Oxidases and Oxygenases. *Chemical Reviews*, 96(7), 2563-2606. <https://doi.org/10.1021/cr950046o>
- Soto-Cerrato, V., Llagostera, E., Montaner, B., Scheffer, G. L., and Perez-Tomas, R. (2004). Mitochondria-mediated apoptosis operating irrespective of multidrug resistance in breast cancer cells by the anticancer agent prodigiosin. *Biochemical Pharmacology*, 68(7), 1345-1352. <https://doi.org/10.1016/j.bcp.2004.05.056>
- Studio D. Dassault Systemes BIOVIA, Discovery Studio Modelling Environment, Release 4.5. *Accelrys Software Inc.*, 2015. <https://www.3ds.com/products/biovia/discovery-studio>
- Tang, Z., Ding, S., Huang, H., Luo, P., Qing, B., Zhang, S., and Tang, R. (2017). HDAC1 triggers the proliferation and migration of breast cancer cells via upregulation of interleukin-8. *Biological Chemistry*, 398(12), 1347-1356. <https://doi.org/10.1515/hsz-2017-0155>
- Uba, A. I., and Yelekçi, K. (2018). Identification of potential isoform-selective histone deacetylase inhibitors for cancer therapy: A combined approach of structure-based virtual screening, ADMET prediction and molecular dynamics simulation assay. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, 36(12), 3231-3245. <https://doi.org/10.1080/07391102.2017.1384402>

- Walsh, C. T., Garneau-Tsodikova, S., and Howard-Jones, A. R. (2006). Biological formation of pyrroles: nature's logic and enzymatic machinery. *Natural Product Reports*, 23(4), 517-531. <https://doi.org/10.1039/B605245M>
- Wang, Z., Li, B., Zhou, L., Yu, S., Su, Z., Song, J., Sun, Q., Sha, O., Wang, X., Jiang, W., Willert, K., Wei, L., Carson, D. A., and Lu, D. (2016). Prodigiosin inhibits Wnt/ β -catenin signaling and exerts anticancer activity in breast cancer cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 113(46), 13150-13155. <https://doi.org/10.1073/pnas.1616336113>
- Weichert, W. (2009). HDAC expression and clinical prognosis in human malignancies. *Cancer Letters*, 280(2), 168-176. <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2008.10.047>
- Wild, C. (2014). *World Cancer Report 2014* (pp. 482-494). C. P. Wild, & B. W. Stewart (Eds.). Geneva, Switzerland: World Health Organization.
- World Health Organization. (2023, July 12). *Breast cancer*. World Health Organization. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/breast-cancer>
- Yao, D., Jiang, J., Zhang, H., Huang, Y., Huang, J., and Wang, J. (2021). Design, synthesis and biological evaluation of dual mTOR/HDAC6 inhibitors in MDA-MB-231 cells. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 47, 128204. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2021.128204>
- Zhang, C. X., and Lippard, S. J. (2003). New metal complexes as potential therapeutics. *Current Opinion in Chemical Biology*, 7(4), 481-489. [https://doi.org/10.1016/s1367-5931\(03\)00081-4](https://doi.org/10.1016/s1367-5931(03)00081-4)
- Zhang, X., Bi, C., Fan, Y., Cui, Q., Chen, D., Xiao, Y., and Dou, Q. P. (2008). Induction of tumor cell apoptosis by taurine Schiff base copper complex is associated with the inhibition of proteasomal activity. *International Journal of Molecular Medicine*, 22(5), 677-682. <https://doi.org/10.3892/ijmm.00000072>
- Zhang, Z., Bi, C., Fan, Y., Zhang, N., Deshmukh, R., Yan, X., Lv, X., Zhang, P., Zhang, X., and Dou, Q. P. (2014). l-Ornithine Schiff base-copper and -cadmium complexes as new proteasome inhibitors and apoptosis inducers in human cancer cells. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 20(1), 109-121. <https://doi.org/10.1007/s00775-014-1219-1>
- Zhang, Z., Bi, C., Schmitt, S. M., Fan, Y., Dong, L., Zuo, J., and Dou, Q. P. (2012). 1, 10-Phenanthroline promotes copper complexes into tumor cells and induces apoptosis by inhibiting the proteasome activity. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 17, 1257-1267. <https://doi.org/10.1007/s00775-012-0940-x>
- Zhong, W., Tang, Y., Zampella, G., Wang, X., Yang, X., Hu, B., Wang, J., Xiao, Z., Wei, Z., Chen, H., Luca De Gioia, and Liu, X. (2010). A rare bond between a soft metal (FeI) and a relatively hard base (RO-, R = phenolic moiety). *Inorganic Chemistry Communications*, 13(9), 1089-1092. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.06.026>
- Zoroddu, M. A., Anna, S., Pogni, R., & Riccardo Basosi. (1996). An electron spin resonance study and antimicrobial activity of copper(II)-phenanthroline complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 63(4), 291-300. [https://doi.org/10.1016/0162-0134\(96\)00015-3](https://doi.org/10.1016/0162-0134(96)00015-3)
- Zuo, J., Bi, C., Fan, Y., Buac, D., Nardon, C., Daniel, K. G., and Dou, Q. P. (2013). Cellular and computational studies of proteasome inhibition and apoptosis induction in human cancer cells by amino acid Schiff base-copper complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 118, 83-93. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2012.10.006>

KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

YAZIM KURALLARI

Özet kısmında çalışmanın yenilikleri ve temel bulguları vurgulanmalıdır. Türkçe ve İngilizce özet kısımları Times New Roman yazı tipi ile yazılmalıdır ve 10 punto büyüklüğü seçilmelidir. Özet kısmının yazımında tek satır aralığı seçilmelidir. Makale özetinin en fazla 200 kelime olmasına dikkat edilmelidir. Türkçe ve İngilizce özetlerin 1 (bir) sayfayı geçmemesi önerilmektedir. Anahtar kelime sayısı en az 3 en fazla 6 olmalıdır.

Makalenin sayfa yapısı A4 kağıt boyutuna ve tüm kenar boşlukları 2 cm olmalıdır. Hem Türkçe hem de İngilizce başlıklar makale konusuna uygun, amacı ve sonucu anlatan, kısa ve yalın olmalıdır. Makale başlığı koyu, ilk harfleri büyük ve ortalanarak 14 punto Times New Roman fontu ile yazılmalıdır. Türkçe makalelerde İngilizce başlık, İngilizce özetten önce verilmelidir. Yazar isimleri kısaltılmadan soy isimler büyük harfle başlığın altına yan yana ortalanarak yazılır. Adreslerde kısaltma kullanılmamalıdır. Farklı adreslere sahip yazarlar için rakamlı üst indis kullanılmalıdır. İsimler Times New Roman 12 punto, düz; adresler ise Times New Roman 10 punto, düz olmalıdır. İsimlerden önce Ünvan yazılmamalıdır. Ayrıca sorumlu yazarın e-posta adresi 10 punto Times New Roman fontunda Sorumlu Yazar kısmına yazılmalıdır.

Ana metin 12 punto yazı büyüklüğünde Times New Roman yazı tipi ile 1,5 satır aralığında ve her iki yana yaslı şekilde yazılmalıdır. Ana bölüm başlıkları numaralandırılmalı, kelimelerin ilk harfleri büyük olmalı ve **koyu (bold)** karakterde yazılmalıdır. Ana bölüm başlığından sonra 1,5 satır aralıklı bir satır boşluk bırakılarak metne geçilmelidir. Başlıkla üst metin arasında da bir satır boşluk bırakılmalıdır. Paragraflar 1 cm içeriden başlamalıdır. Paragraflar arasında boşluk bırakılmamalıdır.

Bu bölümde çalışmayla ilgili yeterli literatür taraması verilmeli, çalışmanın amaçları ve literatürdeki yeri vurgulanmalıdır. Detaylı literatür incelemesinden ve sonuçların özetinin verilmesinden kaçınılmalıdır.

Materyal ve Metot bölümünde çalışmada kullanılan materyal ve metotlar detaylı ve açık bir şekilde anlatılmalıdır.

Şekiller grafik, diyagram fotoğraf, resim, harita olabilir. Şekil yazısı şeklin alt kısmına yazılmalıdır. Hem şekil hem de şekil yazısı sayfaya ortalanmalıdır. Şekil yazılar okunaklı olmalıdır. Şekil ile üst metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Şekil yazısı ile alt metin arasında da 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Şekil yazısı 11 punto ve tek satır aralıklı olarak yazılmalıdır. Şekil yazılarına atıfta bulunulmalıdır.

Tablolar açık çerçeveli tercih edilebilir. Tablo yazısı tablonun üst kısmına yazılmalıdır. Hem tablo hem de tablo yazısı sayfanın soluna hizalanmalıdır. Tablo yazısı ile üst metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Tablo ile alt metin arasında 1 satır boşluk bırakılmalıdır. Tablo yazıları tercihen

11 punto ile ya da 10 punto ile yazılmalıdır ve tek satır aralığı seçilmelidir. Tablo yazılarına atıfta bulunulmalıdır.

Denklem ekleme ihtiyacı duyulduğunda denklemler sırasıyla 1'den başlanarak numaralandırılmalıdır. Denklem paragraftan başlanarak yazılır. Denklem numarası sağ kenara yerleştirilmelidir. Denklem ile metin arasında üstten ve alttan bir satır boşluk bırakılır. Denklemler resim formatında olmamalıdır.

Bulgular ve Tartışma bölümünde çalışma sonucunda elde edilen bulgular verilmelidir. Elde edilen bulgular ile ilgili literatür çalışmaları yapılarak karşılaştırmalar yapılabilir.

Sonuçlar ve Öneriler bölümünde çalışmadan elde edilen sonuçlar verilmelidir. Okuyucular için öneriler ve görüşler belirtilebilir.

Teşekkür kısmında çalışmada yardımcıları ya da destekleri bulunan kişi veya kişilere ya da kurumlara teşekkür edilebilir.

Yazarların makaleye olan katkıları belirtilmelidir. (Örneğin: Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.), (Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.), (Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.)

Kaynaklar 11 punto yazı büyüklüğünde Times New Roman yazı tipi ile tek satır aralığında yazılmalıdır. Kaynaklar yazar soyadına göre (alfabetik sıralama) dizini hazırlanmalıdır ve sayfanın sol kenar boşluğu hizasından başlanarak yazılmalıdır. Metin içindeki literatür açıklamaları soyadı ve tarih verilme suretiyle (Soyadı, 2017), (Soyadı ve Soyadı, 2017) şeklinde düzenlenmelidir. İki den fazla yazar olması durumunda birinci yazardan sonra "ark." kısaltılması yapılmalıdır (Soyadı ve ark., 2017). Birden fazla kaynak belirtilmek istendiğinde bunlar noktalı virgül ile ayrılmalıdır (Soyadı, 2017; Soyadı ve Soyadı, 2017). Kaynaklar APA formatından esinlenerek hazırlanmıştır.

Periyodik yayınlar:

Soyadı, A., Soyadı, B. B. ve Soyadı, C., (2017). Yayınlanan Makalenin Adı. *Makalenin Yayınlandığı Dergi Adı*, 7(1), 1-12.

Kitaplar:

Soyadı, A. A., (2017). *Kitap adı*. Kitabın basıldığı yer: Yayınevi.

Sempozyum, Kongre, Bildiri:

Soyadı, A., Soyadı, B. B. ve Soyadı, C., (2017, Ay). Yayınlanan Bildirinin Adı. *Bildirinin Yayınlandığı Sempozyum, Kongre, Toplantı ya da Konferans Adı* (s. 1-12). Şehir: Varsa Üniversite veya Kuruluş.

Tez:

Soyadı, A. A., (2017). *Yüksek Lisans veya Doktora Tezinin Adı*. Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun.

Diğer Kaynaklar:

Hallam, A. Duality in consumer theory [PDF document]. Retrieved from Lecture Notes Online Web site: <http://www.econ.iastate.edu/classes/econ501/Hallam/index.html>
URL-1: <http://www.giresun.edu.tr>, (Erişim Tarihi: 22 Mart 2017).

THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES

AUTHOR GUIDELINES

The abstract section should highlight the research in question's novelties and fundamental findings. Both the Turkish and English versions of the abstracts should be single spaced, and should be written in Times New Roman with a 10 pt font size. Abstracts should be no more than 200 words in length. Both versions of the abstract together should not exceed one (1) page in length. Number of keywords should be no less than 3, and no more than 6.

The page structure of the paper should be A4 size (210x297mm) and all margins should be 2 cm. Both Turkish and English titles should be appropriate for the topic of the paper, should describe the purpose of the paper and its conclusion and should be short and simple. The title of the paper should be in bold, with initials large and centered and 14 pt Times New Roman font. The Turkish title in the English papers should be given before the Turkish abstract. Author names are written side by side under the heading, without abbreviation (surnames in capital letters). Abbreviations should not be used in addresses. Numerical overhead indices should be used for authors with different addresses. Names of the authors should be Times New Roman 12 pt. and addresses should be Times New Roman 10 pt and flat. Appellations should not be written before names. In addition, the corresponding author's e-mail address should be written in 10 pt Times New Roman font in Corresponding Author.

The main text should be typed in Times New Roman font with a font size of 12 pt and lines spacing of 1.5. Main headings should be numbered and written in bold, and the initial letter of each word within the heading should be capitalized. A single 1.5-sized line spacing should be left underneath each main heading. A single line spacing should also be left between the heading and the text preceding it. Paragraphs should be indented by 1 cm. Spacing should not be left between paragraphs.

An adequate number of academic/scientific literature relating to the research in question, as well the overall aims of the research should be provided and emphasized within this section. Here, one should avoid detailed examining the literature as well as should avoid summarizing any results.

Materials and methodology used in the conducting of the research need to be described in detail in this section.

Figures can entail graphics, diagrams, photographs, illustrations, and/or maps. Figure descriptions should be written at the bottom of or below the figure(s), and should be legible. A single line space should be left between the figure and the text preceding it. Figure descriptions should be typed in a point-size of 11, as well as should be referenced.

Tables preferably should be open framed. Table descriptions should be written at the top of or above table. Both the table and the table description should be aligned on the left of the page. A single line space should be left between the table and the text preceding it. Table descriptions preferably should be single-spaced and written in either 11 or 10 pt. font, as well as should be referenced.

Equations—where needed—should be numbered from 1 and onwards. Equations are written starting with/following the paragraph. The equation number should be placed on the right edge. A single line spacing should be left between the equation and both the preceding as well as subsequent text. Equations should not be presented in the format of an image.

In Findings and Discussion Section, the results of as well as the findings obtained from the research in question are provided in this section. Here, one can compare and contrast the obtained findings with other relevant academic/scientific literature.

The conclusions of the results obtained from the research in question are given in this section. Here, one can provide readers with suggestions and personal comments.

Acknowledgements section is where one can acknowledge and thank the individuals and/or institutions who helped with and supported the author(s) with her/his/their research.

Contribution of the authors to the article should be indicated. (For example: All authors contributed equally to the study.), (There is no conflict of interest between the authors.), (The author declares that this study complies with Research and Publication Ethics.)

The references should be typed in Times New Roman font with a size of 11 pt font in single line spacing. Bibliographic resources should be arranged in alphabetical order according to the surname(s) of the author(s), and should be written starting from the left corner margin of the page. References to citations within the text should include the author's surname and the year of publication in parenthesis: (Surname, 2017), (Surname and Surname, 2017). In situations whereby a citation reference involves more than two authors, the abbreviation "et al." is to be written after the first author's surname: (Surname et al., 2017). In case of citing more than one resource, surnames and dates are to be separated using semicolons: (Surname, 2017; Surname and Surname, 2017). References should be prepared according to APA (American Psychological Association) Style format.

Periodicals:

Surname, A., Surname, B. B., and Surname, C., (2017). Title of the Published Paper. *Name of the Journal that the Paper is Featured/Published in*, 7(1), 1-12.

Books:

Surname, A. A., (2017). *Book title*. Location of where the book was published: Publisher.

Symposiums, Congresses, Presentations:

Surname, A., Surname, B. B., and Surname, C., (2017, Month). Title of the Published Presentation. *Name of the Symposium, Congress, Meeting or Conference that the Presentation was delivered at*. (pp. 1-12). City: University or Institution (If available).

Theses and Dissertations:

Surname, A. A., (2017). *Title of the Graduate or Doctoral Thesis/Dissertations*. Graduate Thesis, Giresun University, Institute of Natural Sciences, Giresun.

Other Resources:

Hallam, A. Duality in consumer theory [PDF document]. Retrieved from Lecture Notes Online Web site:
<http://www.econ.iastate.edu/classes/econ501/Hallam/index.html>

URL-1: <http://www.giresun.edu.tr>, (Date Accessed: 22 Mart 2017).

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi (KFBD)

The Black Sea Journal of Sciences

Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Güre Kampüsü, GİRESUN
Telefon: 0 454 310 10 87-88 Faks: 0 454 310 10 89 E-posta: kfbd@giresun.edu.tr
ISSN: 2564-7377 (Online) <http://dergipark.gov.tr/kfbd>

TELİF HAKKI DEVİR SÖZLEŞMESİ

Makale Adı :

Makalenin yazarları :

Sorumlu Yazar;

Adı Soyadı :

Adresi :

T.C. Kimlik No :

E-posta :

Telefon :

Sunulan makalenin sorumlu yazarı tüm yazarlar adına aşağıdaki konuları taahhüt eder:

- Bu makale tarafım(ız)dan yapılmış özgün bir çalışmadır ve makalede intihal yapılmamıştır.
- Bu çalışma için yazar(lar) her türlü sorumluluğa ortaktır.
- Bu makale başka bir yerde yayınlanmamıştır ve yayınlanmak üzere sunulmamıştır.
- Yazar(lar) makaleyi görmüş ve onaylamıştır.
- Makalede bulunan materyaller, diğer şahısların telif haklarını ihlal etmemektedir.
- Makale etik kurallara uygundur ve belirtilen materyaller ve yöntemler kullanıldığında herhangi bir zarara ve yaralanmaya neden olmayacaktır.
- Telif hakkı ihlali durumunda tüm sorumluluk yazar(lar)a aittir.

Yazar(lar) makalenin telif hakkından feragat etmeyi kabul ederler. Makalenin telif hakkı Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi'ne devredilmiştir.

Makalenin tüm yazarlarından makale ile ilgili tüm mali hakları Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi'ne devretme hususunda yetki aldığımı ve bu nedenle doğabilecek tüm uyuşmazlıklardan sorumlu olacağımı taahhüt ederim.

Makaleye ait tüm materyaller, bilim ve yayın kurulunca bir yıl süreyle saklanacak ve daha sonra imha edilecektir. Bu belge sorumlu yazar tarafından ıslak imza ile imzalanmalıdır.

Sorumlu Yazar Adı Soyadı:

İmza / Tarih:

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi (KFBD)

The Black Sea Journal of Sciences

Giresun University Institute of Natural Sciences Güre Campus, GİRESUN
Phone: 0 454 310 10 87-88 **Fax:** 0 454 310 10 89 **E-mail:** kfbd@giresun.edu.tr
ISSN: 2564-7377 (Online) <http://dergipark.gov.tr/kfbd>

AGREEMENT FOR THE TRANSFER OF COPYRIGHT

Title of Paper :

Authors' Names :

Corresponding Author;

Full Name :

Address :

Identity Number :

E-mail :

Telephone :

The corresponding author of the submitted manuscript undertakes on behalf of all authors for following issues:

- This manuscript is an original work done by us and is not plagiarized.
- The author(s) are responsible for all kinds of responsibilities for this study.
- This article has not been previously published and is not under consideration by another journal.
- The author(s) has seen and confirmed the article.
- The material contained in the article does not infringe the copyrights of other persons.
- The article is suitable for ethical rules. The use of the specified materials and methods will not cause any damage or injury.
- In the event of copyright infringement, all responsibility belongs to the author(s).

The authors agrees to disclaim the copyright of the article. The copyright of the manuscript has been transferred to The Black Sea Journal of Sciences.

I undertake to authorize from all authors of the article to transfer all financial rights related to the study to The Black Sea Journal of Sciences, and to be liable for all incidences arising from this.

All materials belonging to the study will be kept for one year at the time of the science and publishing committee and will be destroyed later. This document must be signed by the corresponding author with a wet signature.

Corresponding Author Full Name:

Signature / Date:

KARADENİZ FEN BİLİMLERİ DERGİSİ

Etik İlkeler ve Yayın Politikası

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi Mart, Haziran, Eylül ve Aralık aylarında olmak üzere yılda dört kez yayımlanan hakemli akademik bir dergidir.

Gönderilecek eserlerde; alanında bir boşluğu dolduracak özgün bir araştırma makalesi olması şartı aranır.

Dergimizde hakemlerin ve yazarların birbirlerine karşı kimliklerinin gizli tutulduğu çift taraflı kör hakem sistemi kullanılır. Yazarlar ve hakemler, kimliklerinin gizli kalması için gayret göstermelidir. Bu amaçla sisteme dosya gönderen yazar, editör, hakem gibi kişilerin metin ve dosyaları sisteme yüklerken dikkat etmeleri gerekir.

Yayın Kurulu, dergiye gönderilen eserlerin öncelikle yayın ilkeleri ile dergi kapsamı, bilimsel içerik ve şekil açısından inceler. Ön incelemeden geçen eserler değerlendirilmesi amacıyla en az 2 hakeme gönderilir. Eserin dergiye kabul edilebilmesi için 2 hakemden de olumlu değerlendirme alması gerekir. Gerektiği durumlarda 3. hakemden de değerlendirme sürecine katkı sağlaması istenebilir. Son karar editöre aittir.

Yayımlanmak üzere gönderilen makaleler ayrıca intihal tespitinde kullanılan özel bir program aracılığıyla makalelerin daha önce yayımlanmamış olduğu ve intihal içermediği teyit edilir.

Kabul edilen eserin yayınlanma süreci, eserin alındığı tarihten itibaren 2-6 ay sürmektedir.

Dergiye makale gönderimi ücretsizdir. Yayına kabul edilen makaleden de hiçbir ücret talep edilmez.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi, hakemli ve açık erişim politikasını benimsemiş bir dergidir. Bu bağlamda, Budapeşte Açık Erişim Hareketine (BOAI) taraftır. BOAI'ye göre Açık Erişim, "hakem değerlendirmesinden geçmiş bilimsel literatürün, internet aracılığıyla; finansal, yasal ve teknik engeller olmaksızın, serbestçe erişilebilir, okunabilir, indirilebilir, kopyalanabilir, dağıtılabılır, basılabilir, taranabilir, tam metinlere bağlantı verilebilir, dizinlenebilir, yazılıma veri olarak aktarılabilir ve her türlü yasal amaç için kullanılabilir olması"dır.

Dergimize gönderilen akademik çalışmalardaki intihalleri tespit etmek amacıyla İntihal Tespit Programları kullanılır. Dergimize makale gönderen yazarlar etik ihlal yapmadıklarını beyan etmiş sayılırlar. İntihal yaptığı tespit edilen yazarların eserlerine dergimizde yer verilmez. Bu konuyla ilgili rapor yazara gönderilir.

Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi yazarlardan makale değerlendirme ve yayın süreci için herhangi bir ücret talep etmemektedir.

Bu dergi, iştirak eden kütüphanelerin dağıtılan arşivleme sistemi yaratması amaçlı, kütüphanelerin koruma ve restorasyon amaçlı kalıcı arşivler yaratmasına izin vermek için LOCKSS sistemi kullanmaktadır.

Bu dergide makalelerini yayımlayan yazarlar aşağıdaki şartları kabul etmiş bulunmaktadır:

Yazar makale telif hakkını elinde tutar ve ilk yayımlama hakkını dergiye verir. Makale, yazarının belirtilmesi ve ilk yayımının bu dergide yapılması koşuluyla diğerleri tarafından paylaşılmasına olanak veren Creative Commons Attribution lisansı altında lisanslanır.

Yazar, makalenin dergide yayımlanmış versiyonunun tam yetki vermeden dağıtımını (örneğin, kurumsal bir veri bankasına gönderilmesi ya da bir kitapta yayımlanması) için ayrı sözleşme düzenlemeleri yapabilir.

Yazarların makalelerini dergiye göndermeden önce ya da gönderi süreci devam ederken internet üzerinden (örneğin, kurumsal veri tabanında ya da kendi web sitelerinde) paylaşımları teşvik edilir; bu, hem verimli fikir alışverişlerine hem de makalenin daha erken ve daha çok atıf almasına yol açabilir (bakınız Açık Erişimin Etkisi).

THE BLACK SEA JOURNAL OF SCIENCES

Ethical Principles and Publication Policy

The Black Sea Journal of Sciences is a peer-reviewed academic journal that is published four times a year in March, June, September and December.

Prospective papers are expected to fill a gap in their respective field through innovative research.

Our journal employs a bilateral blind review system in which the personal identities of the reviewers and authors are kept confidential from one another, and whereby the parties involved are expected not to reveal themselves. With this objective in mind, parties submitting the file in question to the system such as the author, editor, and/or reviewer must handle the uploading of those files to the system with utmost care and attention.

The publishing team first examines (the) prospective papers in accordance with the criteria of the journal's scope, as well as for scientific content and format. After the pre-review step, the papers are forwarded to at least two reviewers for evaluation. In order for a paper to be accepted, it must receive positive evaluations from both reviewers. Papers can be requested to be reviewed again if needed and evaluation of a third reviewer should necessity warrant it. The final decision is made by the editor.

Papers that are to be submitted for publishing are first controlled using special detection software in order to verify that they have not been previously published elsewhere, as well as to ensure that they do not include any plagiarized content.

Publishing takes between 2 to 6 months from the acceptance date.

The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge.

The Black Sea Journal of Sciences is an open access journal which means that all content is freely available without charge to the user or his/her institution. Users are allowed to read, download, copy, distribute, print, search, or link to the full texts of the articles in this journal without asking prior permission from the publisher or the author. This is in accordance with the BOAI definition of open access.

Academic research submitted to our journal is run through plagiarism detection software in order to check for any possible plagiarized content. Authors are expected as they declare that their work do not include any plagiarism. A report regarding this issue is sent to the authors.

The publishing or evaluation of manuscripts are free of charge.

This journal makes use of the LOCKSS system, which allows participating libraries to create a distributed digital archiving system, as well as allowing libraries to develop permanent archives for the purposes of protection and restoration.

An author's paper is entitled to copyright protection, and is to give her/his copyright to the journal upon its first initial publishing. One's paper is licensed under the Creative Commons Attribution License, which enables it to be shared by others via permission from the author as well according to the terms and conditions laid out by this journal upon (the paper's) first initial publishing.

The author is entitled to have a separate contract drawn up in which allows for her/his paper as it is published in our journal to be distributed without providing full authorisation (e.g., a paper's being sent to the databank of an institution, or for its being published in a book, etc.)

Authors are encouraged to share their share their papers via the internet either before they submit their work to our journal or as they wait through the submission process (e.g., to an institutional database or via their own personal websites, etc.). In doing so, this allows both for a fruitful exchange of ideas and feedback, as well as allows for the paper to be earlier as well as more widely referenced (see: The Effects of Open Access).