

Cilt / Volume: 15, Sayı / Issue: 1

Mart / March, 2025

ISSN 2146-0574

E-ISSN 2536-4618

**FBED / JIST**

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

**İĞDIR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ  
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ**

**JOURNAL OF THE INSTITUTE  
OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**



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

[fbed@igdir.edu.tr](mailto:fbed@igdir.edu.tr)

# FBED / JIST

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

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

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



Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi  
Kısaltılmış Başlık: Iğdır Üniv. Fen Bil. Enst. Der.

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

Uluslararası Hakemli Dergi / International Peer Reviewed Journal

Basılı ISSN: 2146-0574

Elektronik ISSN: 2536-4618

**Veri Tabanı / Indexed by**

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

**Sahibi / Owner**

Doç. Dr. Ahmet TAN / Assoc. Dr. Ahmet TAN  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü / Graduate Education Institute Director

**Baş Editör / Editor in Chief**

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

**Yardımcı Editörler / Associate Editors**

Doç. Dr. Ersin GÜLSOY / Assoc. Prof. Dr. Ersin GÜLSOY  
Doç. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI / Assoc. Prof. Dr. Mehmet Harbi ÇALIMLI  
Dr. Öğr. Üyesi Sevtap TIRINK / Assist. Prof. Dr. Sevtap TIRINK

**Danışma Kurulu/ Advisory Board**

Prof. Dr. Selahattin ÇELEBİ, *Fizik*, University of Ottawa, Canada  
Prof. Dr. Kağan KÖKTEN / *Field Crop*, Bingöl Üniversitesi, Agricultural, Bingöl, Türkiye  
Prof. Dr. Abdulmecit TÜRÜT / *Physics*, İstanbul Medeniyet Üniversitesi, İstanbul, Türkiye  
Prof. Dr. Muhammad SARWAR, *Animal Science*, University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan  
Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, *Chemistry*, Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azərbaycan  
Prof. Dr. Şükrü BEYDEMİR, *Biochemistry*, Anadolu Üniversitesi, Eskisehir, Türkiye  
Prof. Dr. Özkan AKSAKAL, *Botanical*, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye  
Prof. Dr. Salih DOĞAN, *Zoology*, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Erzincan, Türkiye  
Doç. Dr. Üyesi Mehmet POLAT, *Horticulture*, Isparta Üniversitesi, Isparta, Türkiye  
Dr. Snezana ANDJELKOVIC, *Forage Crops*, Institute Za Krmno Bilje, Krusevac, Republic of Serbia  
Dr. Öğr. Üyesi Asim FARAZ, *Zootehni*, Bahauddin Zakariya University Multan, Pakistan

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

Dr. Öğr. Üyesi Ayşe KARACALI TUNÇ  
Öğr. Gör. Dr. Adem AKDAĞ  
Öğr. Gör. Binnaz BOZKURT  
Öğr. Gör. Cansu ÇOLAK  
Öğr. Gör. Rabia ACEMİOĞLU

**Tasarım / Design**

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

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

Mail address: fbed@igdir.edu.tr

ULUSAL EDİTÖRLER KURULU  
NATIONAL EDITORIAL BOARD

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



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

ULUSLARARASI EDİTÖRLER KURULU  
INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Prof. Dr. Muhammad HANIF, <i>Mathematic</i> Lahore University, Lahore, Pakistan	Prof. Dr. Lenka KOURIMSKA, <i>Food and Nutrition</i> Czech Uni. of Life Sciences Prague, Suchdol, Czech Republic
Prof. Dr. Çetin Kaya KOÇ, <i>Computer Engineering</i> University of California, Santa Barbara	Prof. Dr. Tan YANWEN, <i>Economics</i> South China Agricultural University, Guangzhou, China
Prof. Dr. Muhammad SARWAR KHAN, <i>Agri. Biotechnology</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Prof. Dr. Zafar IQBAL, <i>Veterinary Science</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan
Prof. Dr. Abdul WAHID, <i>Department of Botany</i> University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan	Assist. Prof. Dr. Christina BENEKI, <i>Dep. of Bus. Admin.</i> Tech. Educ. Inst. of Ionian Islands, Cephalonia, Greece
Prof. Dr. Khalid JAVED, <i>Dep. of Livestock Prod.</i> University of Vet. & Animal Sciences, Lahore, Pakistan	Dr. Reza ABDİ, <i>Physics</i> University of Bonab, İran
Prof. Dr. Guang Jie ZHAO, <i>Forestry</i> Beijing Forestry University, China	Dr. Mahdi HOSSEINI, <i>Civil Engineering</i> Nanjing Forestry University, China
Prof. Dr. Vaqif ABBASOV, <i>Chemistry</i> Neft Kimya Prosesleri Institutu, Azerbaijan	Dr. Snezana ANDJELKOVIC, <i>Forage Crops</i> Institute for Forage Crops (IFC), Krusevac, Republic of Serbia
Prof. Dr. Afsun SUJAYEV, <i>Chemistry</i> Institute of Additive Chemistry of the ANAS, Azerbaijan	Dr. Abdul WAHEED, <i>Animal Science</i> Bahauddin Zakariya University, Multan, Pakistan
Prof. Dr. Emanuele BOSELLI, <i>Food Science and Technology</i> Free University of Bozen, Bolzano, Italy	Dr. Ferhat ABBAS, <i>Vet- Animal Science, CASVAB</i> University of Balochistan, Balochistan, Pakistan
Dr. Naveen KUMAR, <i>Horticulture</i> University of Florida, Florida, USA	Dr. Öğr. Üyesi Asim FARAZ, <i>Zootekni</i> Bahauddin Zakariya University Multan, Pakistan
Dr. Mohamad Mazen HAMOUD-AGHA, <i>Microbiology</i> Institut Polytechnique UniLaSalle, Beauvais, France	Assoc. Prof. Dr. Lilong XIONG, <i>Chemistry</i> Xi'an Jiaotong University, Beilin, Xi'an, Shaanxi, China
Dr. Neciah DORH, <i>Electrical Engineering</i> University of Bristol, Bristol, United Kingdom	

DİL EDİTÖRLERİ  
LANGUAGE CONSULTANTS

İSTATİSTİK EDİTÖRLERİ  
STATISTICS CONSULTANTS

Dr. Öğr. Üyesi Didem ERDEL İğdır University, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. Cem TIRINK İğdır University İğdır, Türkiye
Öğr. Gör. Barış YILDIZ İğdır University, İğdır, Türkiye	Doç. Dr. Samet Hasan ABACI Ondokuz Mayıs University, Samsun, Türkiye
Öğr. Gör. Gökhan YIDIRIM İğdır University, İğdır, Türkiye	

İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (FBED)  
YAYIN İLKELERİ

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

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

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

## İÇİNDEKİLER / CONTENTS

### Bahçe Bitkileri/ Horticulture

#### Araştırma Makalesi / Research Article

The Effects of Deficit Irrigation Treatments on Fruit Yield and Quality of Pickling Cucumber  
Kısıtlı Sulama Uygulamalarının Turşuluk Hıyarın Meyve Verimi ve Kalitesi Üzerine Etkileri  
Alperen HARPUT, Sevin TEOMAN DURAN, Nuray AKBUDAK

1

### Bilgisayar Mühendisliği / Computer Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

TarBioT DSS: Real-time Decision Support System Design with Blockchain and IoT Technologies for Smart Agriculture Applications

TarBioT KDS: Akıllı Tarım Uygulamaları için Blokzincir ve IoT teknolojileri ile Gerçek zamanlı Karar Destek Sistemi Tasarımı  
Doruk AYBERKİN

12

#### Araştırma Makalesi / Research Article

A Comparison of Different Convolutional Neural Network Models for Skin Cancer Diagnosis  
Cilt Kanseri Tanısı için Farklı Evrimsel Sinir Ağı Modellerinin Karşılaştırılması  
İbrahim ARUK, Ahmet Nusret TOPRAK

25

#### Araştırma Makalesi / Research Article

SAHRAN: Sentiment Analysis of Hotel Reviews with Attention-Based Recurrent Neural Network  
SAHRAN: Dikkat Tabanlı Yinelemeli Sinir Ağı ile Hotel Yorumlarının Duygu Analizi  
Halit ÇETİNER, Sedat METLEK

39

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Performance Comparison between Naive Bayes and Machine Learning Algorithms for News Classification Systems  
Haber Sınıflandırma Sistemlerinde Naive Bayes ve Makine Öğrenmesi Algoritmaları Arasında Performans Karşılaştırması  
Merve VEZİROĞLU, İhsan Ömür BUCAK

57

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Machine Learning-Based Tooth Color Assessment Using Color Moments to Prevent Metamerism in Different Clinical Lights  
Farklı Klinik Işıklarında Metamerizmi Önlemek İçin Renk Anları Kullanılarak Makine Öğrenmesi Tabanlı Diş Rengi Değerlendirmesi  
Esra EFİTLİ, Abdullah Ammar KARCIÖĞLU, Emrah SİMSEK, Alper OZDOĞAN, Furkan KARATAS, Tuba SENOCAK

71

### Biyoloji / Biology

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Evaluation of Toxic Effects of Valeriana alliariifolia Adams Root Extract on SH-SY5Y and PC-12 Cell Lines and Investigation of Antioxidant Activity

Valeriana alliariifolia Adams Kök Ekstresinin SH-SY5Y ve PC-12 Hücre Hatları Üzerindeki Toksik Etkilerinin Değerlendirilmesi ve Antioksidan Aktivitesinin Araştırılması  
Selen İLGÜN, Gökçe ŞEKER KARATOPRAK

83

#### Derleme Makalesi / Review Article

Ectoïne: From Microbial Survival Secret to Biotechnological Applications  
Ektoin: Mikrobiyal Hayatta Kalma Sırrından Biyoteknolojik Uygulamalara  
Mustafa CICEK, Esra CICEK, Aytac KOCABAS

92

### Biyosistem Mühendisliği / Biosystem Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

A Multidimensional Approach to Apricot Quality Assessment  
Alperay ALTIKAT, Tuncay KAYA, Mehmet Hakkı ALMA

110

### Çevre Mühendisliği / Environmental Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

The Utilisation of NaOH-Modified Poly(2,5-dihydroxy-2,5-dimethoxyfuran) for The Removal of Cationic Dye  
NaOH ile Modifiye Edilmiş Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın Katyonik Boya Gideriminde Kullanımı  
Nuran ERDURAN, Mutluhan BIYIKOĞLU, Metin ÖZÇAM

122

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions onto *Diospyros Kaki* L. Bark: Isotherm and Artificial Neural Network Modeling  
Metilen Mavisinin Sulu Çözeltilerden *Diospyros Kaki* L. Kabuğuna Adsorpsiyonu: İzoterm ve Yapay Sinir Ağı Modellemesi  
Züleyha REÇBER

134

### Endüstri Mühendisliği/Industrial Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Municipal Solid Waste Landfill Site Selection: Integrating Multi-Criteria Decision-Making Methods and Mathematical Modelling - A Case Study  
Onur DERSE, Elifcan GÖÇMEN POLAT

147

### Fizik /Physics

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Structural Characterization and Spectroscopic Studies of (E)-2,4-di-tert-butyl-6-(((4-phenoxyphenyl)imino)methyl)phenol Compound  
(E)-2,4-di-tert-bütül-6-(((4-fenoksifenil)imino)metil)fenol Bileşiğinin Yapısal Karakterizasyonu ve Spektroskopik Çalışmaları  
Enis GÜZEL, Mustafa MACİT, Didem AYTAÇOĞLU, Metin YAVUZ

159

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Use of Vibration Spectroscopy in the Diagnosis of Gynaecological Tumours and Determination of Treatment Efficacy  
Yılmaz ŞAHİN

172

### Gıda Mühendisliği / Food Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Textural Monitoring of Ripening Process of Hayward Kiwi Stored with Apple and Quince  
Mehmet Murat KARAOĞLU, Aslıhan HANOĞLU

178

### İnşaat Mühendisliği / Civil Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Classification of Geothermal Waters in Turkey with Piper Diagram and Its Effect on Concrete  
Türkiye'deki Jeotermal Suların Piper Diyagramı ile Sınıflandırılması ve Beton Üzerine Etkisi  
Arif Emre SAĞSÖZ, Murat CAF, Ahmet Tuğrul YILDIZ, Rıza POLAT

193

### Kimya / Chemistry

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Preparation, Characterization, Thermal, and Dielectric Properties of NVC-EMA Copolymer and Composites with Graphite  
NVC-EMA Kopolimerinin ve Grafit ile Kompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu, Termal ve Dielektrik Özellikleri  
Esra BARIM

204

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Preparation, characterization and in vitro applications of morin hydrate loaded HPAC@MNPs nanocomposite  
Morin hidrat yüklü HPAC@MNP nanokompozitinin hazırlanması, karakterizasyonu ve in vitro uygulamaları  
Ayşe BARAN, Erdal ERTAŞ

217

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Enhanced Luminescent Probe Utilizing Schiff Base Ligand for 2,4,6-Trinitrophenol Detection in Aqueous Media  
Ayhan ALTUN, Kenan BULDURUN, Nevin TURAN

228

#### Araştırma Makalesi / Research Article

The Effect of Heavy Metals in Mining Emissions on Worker's Blood Lead Levels: A Case Study of The Gumushane Zn-Pb Mine, Turkey  
Pınar BOZBEYOĞLU, Onur DOĞAN, Burhan BUDAK

241

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Chemical Oxidative Polymerization of 1,3-Phenylenediamine Dichloride in Aqueous Solution: Synthesis and Characterization  
Feyza KOLCU, İsmet KAYA

252

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Innovative design, synthesis, and In silico evaluation of bis-ureido substituted antipyrene derivatives: Molecular modeling and ADME insights  
Süleyman AKOCAK

264

### Makina Mühendisliği / Mechanical Engineering

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Experimental Investigation of the Effects of Multiple Configurations and Electrical Power on the Cooling Performance of Thermoelectric Refrigerators  
Termoelektrik Buzdolaplarında Çoklu Düzenlemenin ve Elektrik Gücünün Soğutma Performansına Etkilerinin Deneysel Olarak İncelenmesi  
Emre MANDEV

279

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Edge Co-Even Domination  
Nazlıcan Çağla DEMİRPOLAT, Elgin KILIÇ, Ahmed OMRAN

291

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Vector Valued Multipliers of Invariant Means and Compact Summing Operators  
İnvaryant Ortalamalı Vektör Değerli Çarpanlar ve Kompakt Toplam Operatörleri  
Mahmut KARAKUŞ

298

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Inverse Nodal Problem for Boundary Value Problem  
Merve ARSLANTAŞ

308

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Bulanık Çizgelerde Zedelenebilirlik Parametreleri: Bulanık Tepe Kararlılık Değeri  
Vulnerability Parameters in Fuzzy Graphs: Fuzzy Node Tenacity  
Ferhan Nihan MURATER, Gökşen BACAĞ-TURAN, Ersin ASLAN

316

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

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Biotechnological Potential of *Rheinheimera* sp. L-asparaginase: Heterologous Production and Its Role in Acrylamide Mitigation  
Ahmet TÜLEK

330

### Tarla Bitkileri / Field Crops

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Effects of Putrescine Applications on Some Physiological and Biochemical Parameters in amaranth (*Amaranthus Albus* L.) plant  
Horozibiği (*Amaranthus Albus* L.) Bitkisinde Putresin Uygulamasının Bazı Fizyolojik ve Biyokimyasal Parametreler Üzerine Etkisi  
Tülay TOPRAK, Rüyeyde TUNÇTÜRK, Murat TUNÇTÜRK

343

### Zootekni / Animal Science

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Characterization of MTNR1A Genetic Variations in Nannospalax Rodents  
Nannospalax Kemirgenlerinde MTNR1A Genetik Varyasyonlarının Karakterizasyonu  
Teoman KANKILIÇ, İlkey CİVELEK1, Burcu KÖSE

353

#### Araştırma Makalesi / Research Article

Examination of Numerical Changes in Goat and Buffalo Population in TRB1 Region with Cluster Analysis  
Murat ÇİMEN, Alper GÜVEN

364



**Atf İçin:** Harput, A., Teoman Duran, S. ve Akbudak, N. 2023. Farklı Sulama Seviyesi Uygulamalarının Turşuluk Hıyarda Meyve Verimi ve Kalitesi Üzerine Etkileri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 1-11.

**To Cite:** Harput, A., Teoman Duran, S. & Akbudak, N. 2023. The Effects of Different Irrigation Levels on Fruit Yield and Quality in Pickling Cucumber. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 1-11.

### Kısıtlı Sulama Uygulamalarının Turşuluk Hıyarın Meyve Verimi ve Kalitesi Üzerine Etkileri

Alperen HARPUT<sup>1</sup>, Sevin TEOMAN DURAN<sup>2\*</sup>, Nuray AKBUDAK<sup>3</sup>

#### Öne Çıkanlar:

- Calypso F1 turşuluk hıyar çeşidinde, %75 seviyesinde kısıtlı sulama uygulamasının kullanılabilirliği belirlendi.

#### Anahtar Kelimeler:

- *Cucumis sativus* L.
- Kısıtlı sulama,
- Sürdürülebilir tarım,
- Verim

#### ÖZET:

Küresel iklim değişikliğinin sonuçlarından biri olan kuraklığın artması, tarımsal üretimde su kıtlığının yaşanmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, var olan sınırlı su kaynaklarının sürdürülebilirliğini sağlayacak sulama uygulamalarının kullanılması ve su yönetiminin yapılması gerekmektedir. Bu çalışmada, açık tarla koşullarında damlama sulama yöntemi kullanılarak yapılan kısıtlı sulama uygulamalarının Calypso F1 çeşidi turşuluk hıyar bitkilerinde meyve verim ve kalite özellikleri üzerine olan etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Denemede sulama suyu miktarlarının belirlenmesinde A sınıfı buharlaşma kabı kullanılmış; %100 (S100), %75 (S75), %50 (S50) ve %25 (S25) olmak üzere dört farklı seviyede sulama uygulamaları yapılmıştır. Buna göre; bitki başına düşen en yüksek verim S100 (244.08 g<sup>-1</sup>) ve S75 (235.81 g/bitki<sup>-1</sup>) uygulamalarından elde edilmiştir. Özellikle, S50 uygulaması (198.25 g/bitki<sup>-1</sup>) ile birlikte verimde kayıplar meydana geldiği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra, su miktarının azalması ile bitki boyu, yaprak oransal su kapsamı (YOSK), meyve eti sertliği, pH, toplam fenolik madde, klorofil a, klorofil b ve toplam klorofil miktarı değerlerinin azaldığı; suda çözünebilir kuru madde (SÇKM) miktarının arttığı belirlenmiştir. Titre edilebilir asit (TEA) ve elektriksel iletkenlik (EC) değerlerinde meydana gelen değişimler ise istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır (P<0.05). Meyve rengi "L", "a", "b", Kroma (C\*) ve hue açısı (hue°) değerleri bakımından da uygulamalar arasında önemli farklılıklar saptanmıştır (P≥0.05). Sonuç olarak; Calypso F1 turşuluk hıyar çeşidinde, sulama suyunu etkin kullanarak, meyvelerde verim ve kalite kaybını en aza indirerek üretim yapabilmek için S75 uygulamasının kullanılabilirliği belirlenmiştir.

### The Effects of Deficit Irrigation Treatments on Fruit Yield and Quality of Pickling Cucumber

#### Highlights:

- It was determined that the level of 75% can be used for deficit irrigation treatments in pickling cucumber cv. 'Calypso F1'.

#### Keywords:

- *Cucumis sativus* L.
- Deficit irrigation,
- Sustainable agriculture,
- Yield

#### ABSTRACT:

One of the consequences of global climate change, the increase in drought, causes water scarcity in agricultural production. Therefore, it is necessary to use irrigation practices that will ensure the sustainability of the limited water resources and to implement water management. In this study, it was objected to assess the effects of deficit irrigation treatments using drip irrigation system on yield and quality parameters of pickling cucumber cv. Calypso F1 plants in open field conditions. In this experiment, irrigation treatments were performed at four different levels of 100% (S100), 75% (S75), 50% (S50) and 25% (S25) of using the Class A evaporation container. Accordingly, the highest yield per plant was obtained from S100 (244.08 g<sup>-1</sup>) and S75 (235.81 g/bitki<sup>-1</sup>) treatments and yield loss was determined along with the S50 (198.25 g/bitki<sup>-1</sup>) treatment. Besides, plant height, leaf relative water content (LRWC), fruit hardness, pH, chlorophyll a, chlorophyll b and total chlorophyll and total phenolic content values decreased, water-soluble dry matter (WSDM) increased. Changes in the values of titratable acid (TA) and electrical conductivity (EC) were not found as statistically significant (P<0.05). Significant differences were observed between fruit colour parameters in terms of "L", "a", "b", Chroma (C\*) and hue° (P≥0.05). In conclusion, it was determined that S75 treatment can be used in pickling cucumber cv. Calypso F1 production by using the irrigation water effectively and minimizing yield and quality loss in fruits.

<sup>1</sup> Alperen HARPUT (Orcid ID: 0009-0003-5170-2950), Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Bursa, Türkiye

<sup>2</sup> Sevin TEOMAN DURAN (Orcid ID: 0000-0003-1469-6777), Bursa Uludağ Üniversitesi, Karacabey Meslek Yüksekokulu, Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Organik Tarım Programı, Bursa, Türkiye

<sup>3</sup> Nuray AKBUDAK (Orcid ID: 0000-0003-2669-5667), Bursa Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü, Bursa, Türkiye.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Sevin TEOMAN DURAN, e-mail: sevinteoman@uludag.edu.tr

Bu çalışma Alperen HARPUT'un Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.



## GİRİŞ

Küresel iklim değişikliği nedeni ile son yıllarda etkisini daha fazla gösteren kuraklık, doğadaki sınırlı su kaynaklarının varlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Yaşamın kaynağı olan suyun kullanımı, Dünya genelinde giderek stratejik bir konu haline gelmiştir. Özellikle tarımsal üretim alanı, doğadaki su kaynaklarının kullanımında büyük küresel tüketici konumundadır. Günümüzde hızlı nüfus artışı ile kentsel tüketim ihtiyaçlarının artması ve hızlı sanayileşme nedeni ile tarımsal sulamaya ayrılan pay ise giderek azalmaktadır (Gleick, 2002). Bu nedenle, her alanda olduğu gibi tarım sektöründe de su tasarrufu sağlayan sulama uygulamalarının kullanılması, mevcut su potansiyelinin etkin kullanımı açısından büyük önem arz etmektedir. Tarımda su tasarrufu sağlamaya yönelik olarak yapılabilecek uygulamalardan biri, kısıtlı sulama uygulamalarıdır. Kısıtlı sulama, bitkilere tam su ihtiyacından daha az miktarda su verilmesi olarak tanımlanmaktadır (Feres ve Soriano, 2007). Kısıtlı sulama ile bitkilerde su kullanım etkinliğinin artırılarak, verim kaybı olmadan veya en az miktarda kayıp ile üretimin sağlanması amaçlanmaktadır. Özellikle su kaynaklarının sınırlı olduğu yerlerde, kısıtlı sulama uygulamaları ile gereksiz su kullanımı önüne geçilebilmektedir (Ahmadi ve ark., 2010). Bu nedenle, tarımda su kaynaklarının daha az tüketilmesi ve su yönetiminin ön plana çıkarılarak sürdürülebilirliğin sağlanmasına yönelik yapılacak çalışmaların sayısı ve önemi giderek artmaktadır (Anonim, 2018).

Türkiye, bulunduğu coğrafi konum itibari ile kurak ve yarı kurak iklim kuşağı içerisinde yer almaktadır. Bu nedenle, küresel ısınmanın bir sonucu olan kuraklıktan büyük ölçüde etkilenmekte olan ülkelerden biridir. Türkiye'deki ekilebilir tarım arazi alanının yaklaşık 24 milyon hektar olduğu ve bu alanın sadece 8.5 milyon hektarlık kısmının sulanabildiği bilinmektedir. Yakın gelecekte tarımda su kıtlığı yaşanabileceği ve Türkiye'deki sulanabilir tarım alanlarının daha da azalacağı öngörülmektedir (DSİ, 2020).

Hıyar (*Cucumis sativus* L.), Cucurbitaceae familyasında yer alan tek yıllık bir sıcak iklim sebzesidir (Eşiyok, 2012). Dünya genelinde, açıkta ve örtü altında üretimi yaygın olarak yapılan, sofralık ve taze olarak değerlendirilen hıyar, ticari öneme sahip ve ekonomik değeri yüksek olan bir sebze türüdür. Dünya'da 2174347 ha alanda toplam 94718396 tonluk hıyar üretimi yapılmaktadır. Üretimde Çin 77258256 ton ile ilk sırada; Türkiye 1938545 tonluk üretim ile ikinci sırada, Rusya Federasyonu ise 1635903 tonluk üretim ile üçüncü sırada yer almaktadır (FAO, 2022). Türkiye'de ise 352782 da'lık alanda yapılan 1871712 tonluk toplam hıyar üretiminin 309654 tonluk (%16.54) kısmı turşuluk hıyar üretimi olup, üretim 113433 da'lık alanı kapsamaktadır. Ülkemizde turşuluk hıyar üretimi yapılan illerin başında İzmir (124651 ton), Afyonkarahisar (90196 ton) ve Manisa (36078 ton) yer almaktadır (TÜİK, 2023).

Hıyar bitkisinin yıllık su tüketimi yaklaşık 400-650 mm'dir. Hıyar bitkisi yaprak alanının büyük ve yaprak sayısının fazla olması nedeni ile su tüketimi de fazla olan bir sebze türüdür ve hıyar bitkisinin susuzluğa karşı çok hassas olduğu bilinmektedir. Topraktaki su miktarının %50 oranında azalması ile bitkiler solmaya başlamaktadır (Eşiyok, 2012). Hıyar yetiştiriciliğinde bitkilere verilen su miktarı ürün verim ve kalitesini doğrudan etkilemektedir. Özellikle, hıyar meyve verim ve kalitesindeki değişimler, su kullanım etkinliğinin en iyi göstergelerindedir. Turşuluk hıyar yetiştiriciliğinde sulamanın yetersiz gelmesi meyvelerde acı tat oluşumu, renk değişimi, yumuşama ve şekil bozukluğu gibi kalite kayıplarına neden olmaktadır. Aynı zamanda verimin düşmesine de yol açmaktadır (Çetinsoy, 2014).

Tarımsal üretimde sürdürülebilirliğin sağlanması için, hıyar bitkisi gibi suyu çok seven ve ekonomik değeri yüksek olan sebze türlerinde sulama ile ilgili yeni stratejilerin geliştirilmesi önemlidir. Ayrıca, bitkisel üretimde su tasarrufu yapmaya yönelik yeni sulama uygulamalarının geliştirilmesinin yanı sıra, meyve kalitesi ile ilgili özelliklerin korunması ve iyileştirilmesi de göz önünde

bulundurulmalıdır. Bu çalışmada, Calypso F1 turşuluk hıyar çeşidinde, kısıtlı sulama uygulamalarının meyve verim ve kalite parametreleri üzerindeki etkilerinin tespit edilmesi amaçlanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

### Materyal

Bu araştırma, 2022 yılında Haziran ve Ekim ayları arasında Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi uygulama parsellerinde yürütülmüştür. Araştırmada, bitkisel materyal olarak açık tarla yetiştiriciliğine uygun Calypso F1 turşuluk hıyar çeşidi kullanılmıştır. Meyveleri silindirik yapıda olup, koyu yeşil renkli ve dikenlidir. Aynı zamanda gelişmesi ve adaptasyon yeteneği güçlü bir çeşittir (Anonim, 2024a).

Bursa ilinde genel olarak ılıman iklim hakim olup; denize kıyısı olan ilçelerinde ise Akdeniz iklimi görülmektedir (Anonim, 2024b). Bursa ilinin uzun yıllar (1928-2023) ortalama iklim verileri incelendiğinde; Mayıs-Ekim ayları arasında en yüksek sıcaklık ortalaması Temmuz (24.5 °C) ve Ağustos (24.4 °C) aylarında gözlenmiştir. Yıllık en düşük ortalama yağış miktarı da Ağustos (18.2 mm) ayında görülmüştür (Çizelge 1). (MGM, 2024). Denemenin yürütüldüğü 2022 yılında, Mayıs-Ekim ayları arasındaki aylık en düşük ortalama sıcaklık 11.2 °C ile Mayıs; en yüksek ortalama sıcaklık ise 31.9 °C ile Ağustos ayında görülmüştür. Yıl boyunca en az yağış Ekim (0.40 mm); en fazla yağış ise Şubat (4.15 mm) aylarında gerçekleşmiştir (Şekil 1) (Anonim, 2024c).

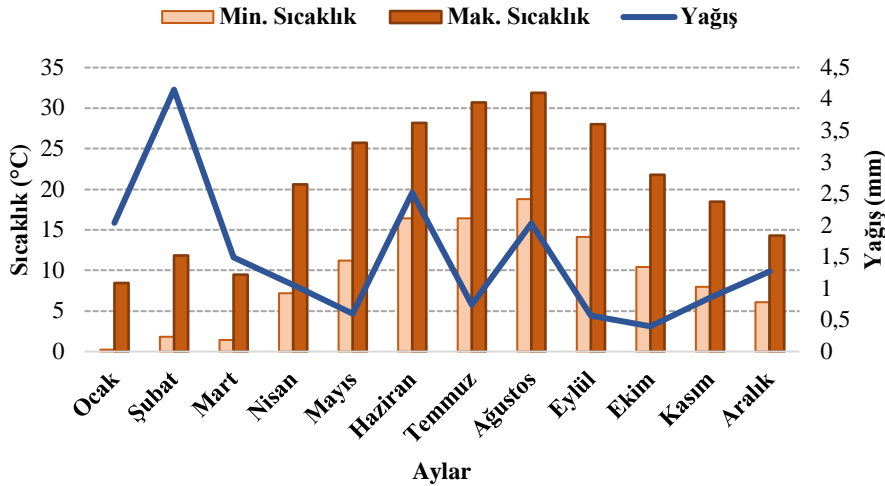
Denemenin yürütüldüğü arazinin deniz seviyesinden yüksekliği 112 m'dir. Arazinin 0-120 cm'lik toprak katmanında, toprak bünyesi killi; toprak hacim ağırlığı 1.35 g cm<sup>-3</sup>-1.38 g cm<sup>-3</sup>; solma noktası değeri ise %23.18-%27.07 ve kuru ağırlık yüzdesi cinsinden toprak tarla kapasitesi değeri ise %38.17-%43.01 arasındadır. Hıyar köklerinin etkin olduğu 0-60 cm'lik toprak katmanında toprağın tuzluluk derecesi 0.45 dS m<sup>-1</sup>; ortalama pH değeri 6.5; organik madde miktarı %0.43-%0.72 ve kireç miktarı ise %0.00 olarak ölçülmüştür (Çizelge 2). Denemede kullanılan sulama suyu, Bursa Uludağ Üniversitesi'nde bulunan göletten temin edilmiştir. Sulama suyunun elektriksel iletkenlik (EC) değeri ise 0.30 dS m<sup>-1</sup>, pH değeri 7.10 ve sodyum adsorbsiyon oranı (SAR) ise 0.22 olarak ölçülmüştür.

**Çizelge 1.** Bursa ilinin 1928-2023 yıllarına ait aylık ortalama iklim verileri (Mayıs-Ekim)

Aylar	Ortalama Minimum Sıcaklık (°C)	Ortalama Maksimum Sıcaklık (°C)	Ortalama Sıcaklık (°C)	Aylık Toplam Yağış Miktarı Ortalaması (mm)
Mayıs	11.4	23.9	17.7	50.5
Haziran	15.0	28.3	22.0	35.5
Temmuz	17.3	30.9	24.5	21.9
Ağustos	17.3	31.1	24.4	18.2
Eylül	13.8	27.2	20.3	43.2
Ekim	10.2	22.0	15.6	65.8

**Çizelge 2.** Deneme arazisinin toprak özellikleri

Toprak Derinliği (cm)	pH	EC (dS m <sup>-1</sup> )	Kum (%)	Silt (%)	Kil (%)	Bünye Sınıfı	Kireç (%)	Hacim Ağırlığı (g cm <sup>-3</sup> )	Tarla Kapasitesi (%)	Solma Noktası (%)	Organik Madde (%)
0-30	6.6	0.45	24.32	26.18	49.50	C	0.0	1.35	38.17	27.07	0.72
30-60	6.4	0.45	23.28	26.22	50.50	C	0.0	1.36	40.01	27.03	0.43
60-90	7.1	0.79	21.88	24.62	53.50	C	1.3	1.34	43.01	26.75	0.57
90-120	8.0	0.64	21.64	37.86	40.50	C	43.7	1.38	40.05	23.18	0.17



\*Min: Minimum, \*Mak: Maksimum

Şekil 1. Bursa ili aylık sıcaklık ve ortalama yağış miktarı değerleri (2022 yılı)

## Yöntem

Deneme üç tekerrürlü olarak ve her tekerrürde 10 adet bitki olacak şekilde tesadüf blokları deneme desenine göre gerçekleştirilmiştir. Denemede turşuluk hıyar bitkileri fide ile üretilmiştir. Bu amaçla, hıyar tohumları 01.07.2022 tarihinde, 45 gözlü viyollere ekilmiş ve çimlendirme ortamı olarak torf/perlit (3:1) karışımı kullanılmıştır. Üç gerçek yapraklı aşamaya gelen fideler 25.07.2022 tarihinde çift sıralı dikime uygun olarak (150 x 50 x 50 cm) araziye dikilmiştir.

Denemede %100 (S100), %75 (S75), %50 (S50) ve %25 (S25) olmak üzere dört farklı sulama seviyesi kullanılmıştır. Bitkilere verilecek sulama suyu miktarı, A sınıfı buharlaşma kabından buharlaşan su miktarı dikkate alınarak hesaplanmıştır. Buna göre, Eşitlik 1'de, bitkilere verilen su miktarının hacim (L) cinsinden değerinin hesaplanması gösterilmiştir (Yıldırım ve Madanoğlu, 1985).

$$I = A \times Epan \times kpc \times P \quad (1)$$

Verilen eşitlikte, "I" araziye uygulanan sulama suyu miktarını (L), "A" yetiştirme alanını (m<sup>2</sup>), "Epan" iki sulama zamanı arasında kaptan buharlaşan su miktarının kümülatif değerini (mm), "kpc" bitki-kap katsayısını ve "P" ise sulanan alan oranını (%) ifade etmektedir. Denemede sulama suyu uygulamaları olan S100, S75, S50 ve S25'e göre sırası ile "P" değerleri 1.00, 0.75, 0.50 ve 0.25 olarak belirlenmiştir. Araştırmada damlama sulama sistemi kullanılmıştır ve sulamalar 3 gün aralıklar ile yapılmıştır.

Fide dikiminden 35 gün sonra ilk hasada başlanmış olup; son hasat ise 02.10.2024 tarihinde gerçekleştirilmiştir. İlk hasat tarihinden itibaren tüm sezon boyunca tartımlar yapılarak, bitki başına düşen toplam verim değerleri 0.01 g hassasiyete sahip Radwag PS 3500/C/1 marka terazi ile belirlenmiştir. Turşuluk hıyar bitkilerinin bitki boyu (cm) değerleri sürgün ucu ile kök boğazı arasındaki mesafeler 0.1 cm hassasiyete sahip cetvel ile ölçülerek elde edilmiştir. Meyvelerin çap ve boy ölçümleri dijital kumpas ile yapılmıştır (0.001 mm hassasiyette, Mesem, PRC). Meyve eti sertliği değerleri 8 mm uçlu penetrometre (Loyka, GY-3); suda çözünür kuru madde miktarı (SÇKM) (°Briks) dijital el refraktometresi (Quick brix 60, USA); pH değerleri dijital pH metre (Hanna pH 211, USA) ile belirlenmiştir. Hıyar meyvelerinin EC değerleri EC metre (İnolab Cond Level 1) ile µS/cm cinsinden ölçülmüştür. Titre edilebilir asitlik miktarı (TEA) Regnel (1976) yöntemine göre tespit edilmiştir. Hıyar meyvelerinin kabuk rengi ölçümlerinde Minolta CR-400 (Konica- Minolta, Osaka, Japan) marka renk cihazı kullanılmıştır. Elde edilen renk değerleri Kolorimetrik (CIELab yöntemi) yöntemine göre belirlenmiştir. Bu yöntemle; renk "L, a ve b" olarak adlandırılan 3 farklı sayısal değer ile

tanımlanmıştır. “L” değerleri rengin koyuluğunu (siyah=0) veya parlaklığını (beyaz=100); “a” değerleri yeşillik (-a) veya kırmızılık (+a), “b” değerleri mavilik (-b) ve sarılık (+b) renklerini tanımlamaktadır. Ayrıca denemede hesaplanan, Kroma (C\*) değerleri renk doygunluğunu ve Hue açısı (H°) değerleri ise renk yoğunluğunu ifade etmektedir (Fan ve ark., 2017). Meyvelerin klorofil içerikleri Helrich (1990) yöntemine; fenolik madde miktarı gallik asit eş değer cinsinden Folin-Ciocalteu yöntemine (Slinkard ve Singleton, 1977) göre Thermo Scientific Genesys 10s UV-Vis marka spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Yaprak oransal su kapsamı (YOSK) değerleri ise Nejadsahebi ve ark. (2010) yöntemine göre belirlenmiştir.

Denemeden elde edilen tüm verilerin istatistik analizleri JMP 17.0 istatistik programı kullanılarak yapılmıştır. Ortalamalar arası farklılıklar ise aynı istatistik programında 0.05 önemlilik seviyesinde LSD testi ile değerlendirilmiştir.

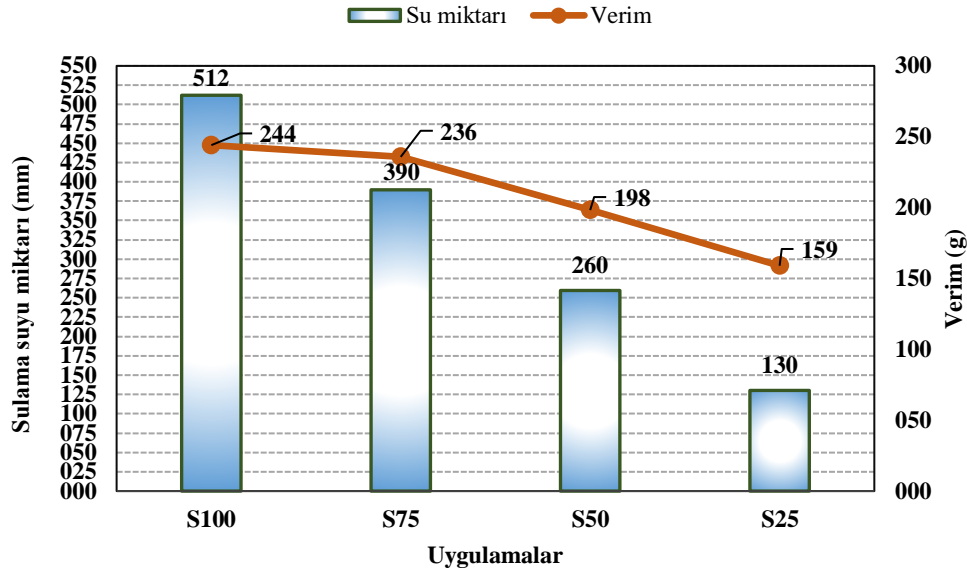
## BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneme süresince bitkilere verilen toplam sulama suyu miktarı 512.0 (S100)-130.00 (S25) mm arasında değişmiştir (Şekil 2). Akbunar ve Akbudak (2023) sakız kabağında yaptıkları farklı kısıtlı sulama uygulamaları ile bitkilere 393.00 (S100)-20.75 (S25) mm arasında su verdiklerini belirtmişlerdir. Cucurbitaceae familyasına ait farklı sebze türlerinde yürütülen diğer kısıtlı sulama uygulamaları çalışmalarında ise bitkilere verilen su miktarının 105-470 mm arasında değiştiği tespit edilmiştir (Demirel ve ark., 2010; Amer, 2011; Kuşçu ve ark., 2015).

Sulama suyu miktarının azalması ile bitki boy uzunluğu değerlerinde azalma görülmüştür. Buna göre; en yüksek boy uzunluğu değeri S100 (180.61 cm) uygulamasından elde edilmiştir. Bunu 176.00 cm ile S75 uygulaması takip etmiş ve iki uygulama arasında istatistiki olarak önemli bir farklılık bulunmamıştır. En düşük bitki boy uzunluğu değeri ise 138.11 cm ile S25 uygulamasından elde edilmiştir (Çizelge 3). Hıyarda (Söylemez ve ark., 2020); biberde (Showemimo ve Olarewaju, 2007); sakız kabağında (Özer, 2012; Akbunar ve Akbudak, 2023;) ve kavunda (Li ve ark., 2021) yaptıkları çalışmalarda, bitkilere tam sulama uygulaması olan %100 seviyesinden %25 oranından fazla kısıntı yapılarak su verildiğinde; bitki boyu gibi vejetatif özelliklerin olumsuz yönde etkilendiğini bildirmişlerdir. Su tüketimi fazla olan sebze türlerinde kısıtlı sulama uygulamaları YOSK değerlerinde azalmaya neden olmaktadır (Pıtır, 2015). Bu çalışmada YOSK değerleri %32.84 (S100)-%16.44 (S25) arasında değişmiştir (Çizelge 4). Ghahremani ve ark. (2021) ve Duran (2023) tarafından hıyar bitkisinde yapılan çalışmalarda da kısıtlı sulama uygulamalarının etkisi ile YOSK değerlerinin azaldığı rapor edilmiştir.

Farklı kısıtlı sulama uygulamalarının turşuluk hıyar bitkisinin meyve verim ve kalite özellikleri üzerine etkileri incelendiğinde; kısıtlı sulama uygulamaları ile birlikte bitki başına düşen verimde azalmalar meydana gelmiştir. Buna göre en yüksek verim 244.08 g ile S100; en düşük verim ise 159.01 g ile S25 uygulamasından elde edilmiştir. Sulama düzeylerinin S100'den S75, S50 ve S25'e düşürülmesi ile birlikte verimde sırası ile %3.36, %18.77 ve %34.85'lik oranlarda kayıp meydana gelmiştir (Çizelge 4). Ancak, verim bakımından S100 uygulaması ile S75 (235.81 g) uygulaması arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır (Şekil 2; Çizelge 3). Benzer olarak, Duraktekin ve ark. (2018) kavun bitkisinde yaptıkları bir çalışmada, su sıkıntısı yaşanan yerlerde verimde hiç kayıp olmadan, yüzey altı damla sulama sistemi kullanarak %25 oranında kısıtlı sulama yapılabileceğini vurgulamışlardır. Karaca Bilgen ve ark. (2018) da turşuluk hıyarda farklı sulama uygulamaları ile malç kullanımının ilişkilerini inceledikleri çalışmada; malç uygulamaları ile birlikte en yüksek verimin %75 kısıtlı sulama uygulamasından elde edildiğini ortaya koymuşlardır. Kaman ve ark. (2017) hıyar bitkisinde en yüksek verimin %100 sulama yapıldığında sağlandığını; %25 oranında su kısıtı ile sulama

yapıldığında, yarı ıslatmalı sulama yapılarak verim kaybı olmadığını belirtmişlerdir. Ancak, De Cantuário ve ark., (2021), turşuluk hıyarda en yüksek verimin tarla kapasitesi oranında sulama yapıldığında elde edildiğini ve kısıtlı sulama uygulamalarının verim kaybı meydana getirdiğini bildirmişlerdir.



Şekil 2. Turşuluk hıyar bitkilerine verilen sulama suyu miktarları ve bitki başına düşen toplam verim değerleri

**Çizelge 3.** Kısıtlı sulama uygulamalarının turşuluk hıyar bitkisinde bitki boyu, YOSK, toplam verim ve verimdeki değişim üzerine etkileri

Sulama Seviyesi (%)	Bitki Boyu (cm)	YOSK (%)	Toplam verim (g bitki <sup>-1</sup> )	Verimdeki değişim (%)
100	180.61 <sup>a*</sup>	32.84 <sup>a</sup>	244.08 <sup>a</sup>	Rf
75	176.00 <sup>a</sup>	25.44 <sup>b</sup>	235.81 <sup>a</sup>	-3.36
50	148.33 <sup>b</sup>	18.77 <sup>c</sup>	198.25 <sup>b</sup>	-18.77
25	138.11 <sup>c</sup>	16.44 <sup>c</sup>	159.01 <sup>c</sup>	-34.85
LSD <sub>0.05</sub>	5.75	2.67	11.10	

\* Farklı harfler uygulamalar arasında istatistiksel olarak fark bulunduğunu ifade etmektedir ( $P \leq 0.05$ ), \*Rf: Referans Değer

Çalışmada, en yüksek meyve boy uzunluğu değeri 7.97 cm ile S75 uygulamasından elde edilmiştir. Ancak; S75 uygulaması S100 (7.96 cm) ve S50 (7.93 cm) uygulamaları ile aynı istatistiki grupta yer almıştır. En düşük meyve boy uzunluğu değeri ise 7.33 cm ile S25 uygulamasında ölçülmüştür. Meyve çap uzunluğu değerleri bakımından da S100 (2.48 cm) ve S75 (2.45 cm) uygulamaları arasında istatistiki olarak önemli bir fark bulunmamıştır. S50 (2.14 cm) uygulaması ile birlikte meyve çap değerlerinde azalma meydana gelmiştir (Çizelge 4). Parkash ve ark. (2021), hıyar bitkisinde yapılan kısıtlı sulama uygulamaları sonucunda meyve uzunluğunun azaldığını belirtmişlerdir. Ancak; Şimşek ve ark. (2005) ile Söylemez ve ark. (2020) yaptıkları çalışmalarda bitkilere verilen su miktarının azaltılması ile meyve çap ve boy uzunluğu değerlerinde önemli değişim meydana gelmediğini rapor etmişlerdir.

Turşuluk hıyar meyvelerinde meyve eti sertliği önemli bir kalite parametresidir. Özellikle meyve sertliğinin pazarlama ve nakliye şartlarına dayanıklılık, hıyar meyvelerinden hazırlanacak turşu kalitesinin iyi olması gibi konuları doğrudan etkilemektedir (Saraçoğlu, 2013). Araştırmada, meyve eti sertlik değerleri 11.24 N (S100)- 7.68 N (S25) arasında değişmiş olup; S100 uygulaması ile S75 (11.03 N) uygulaması arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık bulunmamıştır. Ancak, S50 ve S25 uygulamaları ile meyve etinde yumuşamalar meydana geldiği ve sertlik değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4). Ancak; Akbunar ve Akbudak (2023) kabakta yaptıkları kısıtlı sulama uygulamaları sonucunda meyve eti sertlik değerlerinin arttığını ve en yüksek sertlik değerinin S25



uygulamasından (8.29 kg cm<sup>-2</sup>) elde edildiği belirtilmiştir. Kabakta yapılan bir başka çalışmada da en yüksek sertlik değeri ise 8.14 kg cm<sup>-2</sup> ile S50 uygulamasından elde edilmiştir (Özdüven, 2016). Denemede, su miktarlarının azalması ile ters orantılı olarak SÇKM değerlerinde artış meydana gelmiştir. Buna göre en yüksek SÇKM değeri 3.70 (S25)- 3.33 (S100) arasında değişmiştir (Çizelge 4). Najarian ve ark. (2018) da hıyarda sulama düzeylerinin azalmasının SÇKM miktarını arttırdığını tespit etmişlerdir. Hıyar meyvelerinde sertliğin azalması ile birlikte pH değerlerinde de azalma meydana gelmiştir. Bu durum, meyvenin içerisindeki sükröz, glikoz gibi şekerlerin aside dönmesi ile ilişkilendirilmektedir (Handley ve ark. 1983). En yüksek pH değeri 5.13 ile S75; en düşük pH değeri ise 4.73 olarak S25 uygulamasında ölçülmüştür. Kısıtlı sulama uygulamalarının turşuluk hıyar meyvelerinde TEA ve EC değerleri üzerine etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Hıyar meyvelerinde TEA değerleri %0.02 (S100)- %0.01 (S25); EC değerleri ise 5.50 µS cm<sup>-1</sup>(S100)-5.33 µS cm<sup>-1</sup> (S25) arasında değişmiştir (Çizelge 4).

Hıyar bitkilerinde sulama suyu miktarındaki azalmalara bağlı olarak meyvelerin klorofil içerikleri de azalmıştır. Klorofil a değeri 3.97 mg/g (S100)-1.84 mg/g (S25); klorofil b değeri 2.33 mg/g (S75)-1.08 mg/g (S25); toplam klorofil miktarı 6.03 mg/g (S100)- 2.92 mg/g (S25) arasında değişmiştir. Özellikle, su miktarının %50 oranında düşürülmesi hıyar meyvelerindeki toplam klorofil içeriğini yaklaşık %50 oranında azaltmıştır (Çizelge 5). Piri ve ark. (2022), sulama suyundaki azalmaya bağlı olarak hıyar meyvelerinde klorofil a, klorofil b ve toplam klorofil değerlerinin azaldığını belirtmişlerdir.

Fenolik bileşikler bitkilerin yapısında bulunan önemli antioksidanlardır (Olszowy, 2019). Hıyar bitkisi fenolik bileşikler bakımından zengin bir sebzedir ve hıyar meyvelerinde 73 adet fenolik madde bulunduğu tespit edilmiştir (Ripol ve ark., 2016). Bu çalışmada, kısıtlı sulama uygulamaları ile birlikte hıyar meyvelerindeki toplam fenolik madde miktarlarının azaldığı tespit edilmiştir. Buna göre; meyvelerdeki fenolik madde içerikleri 252.09 mg/100 g (S100) - 106.50 mg/100 g (S25) arasında değişmiştir (Çizelge 5). Hıyarda (Duran, 2023); kiraz domatesinde (Coyago-Cruz ve ark., 2022) ve sakız kabağında (Kuslu ve ark., 2014; Akbunar ve Akbudak, 2023) yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, Abdelkhalik ve ark. (2019) kavun meyvelerinde fenolik madde içeriğinin su stresine bağlı olarak arttığını bildirmişlerdir.

**Çizelge 4.** Kısıtlı sulama uygulamalarının turşuluk hıyar meyvelerinde boy, çap, sertlik, TEA, SÇKM, pH ve EC değerleri üzerine etkileri

Sulama Seviyesi (%)	Meyve Boyu (cm)	Meyve Çapı (cm)	Meyve Sertliği (N)	Eti (%)	TEA (%)	SÇKM (°Brix)	pH	EC (µS/cm)
100	7.96 <sup>a</sup>	2.48 <sup>a</sup>	11.24 <sup>a</sup>		0.02	3.33 <sup>c</sup>	5.11 <sup>a</sup>	5.50
75	7.97 <sup>a</sup>	2.45 <sup>a</sup>	11.03 <sup>a</sup>		0.02	3.53 <sup>b</sup>	5.13 <sup>a</sup>	5.34
50	7.93 <sup>a</sup>	2.14 <sup>c</sup>	9.74 <sup>c</sup>		0.02	3.50 <sup>b</sup>	4.91 <sup>b</sup>	5.35
25	7.33 <sup>b</sup>	2.07 <sup>c</sup>	7.68 <sup>d</sup>		0.01	3.70 <sup>a</sup>	4.73 <sup>c</sup>	5.33
LSD <sub>0.05</sub>	0.25	0.08	0.46		öd	0.15	0.03	öd

\* Farklı harfler uygulamalar arasında istatistiksel olarak fark bulunduğunu ifade etmektedir (P ≤ 0.05), \*öd: önemli değil

Turşuluk hıyar meyvelerinde standardizasyonu sağlayan diğer bir önemli kalite parametresi meyve kabuğu rengidir. Turşuluk hıyar yetiştiriciliğinde meyvenin sararması taze tüketimde olduğu gibi istenmeyen bir durumdur (Saraçoğlu, 2013; Akbudak ve Üstün, 2023). Bu çalışmada, kısıtlı sulama uygulamaları ile birlikte meyve kabuğunda koyu yeşilden açık yeşile doğru renk değişimleri meydana gelmiş ve özellikle S50 uygulaması ile birlikte meyvelerin sarardığı gözlenmiştir. Meyve renk parametreleri incelendiğinde; L, a, b, C\* ve hue° değerleri için en iyi sonuçlar S100 uygulamasından elde edilmiş olup; bunu istatistiki olarak aynı grupta yer alan S75 uygulaması takip etmiştir. Buna göre “L” değeri 47.03 (S100) -38.91 (S25); a değeri -12.79 (S100) ile -16.22 (S25); b değeri 18.25 (S100)-27.60 (S25); C\* değeri 22.29 (S100)-32.02 (S25) ve Hue° değeri ise 123.03 (S100)- 120.43 (S25)

arasında değişmiştir (Çizelge 6). Demir ve ark. (2022), buharlaşma kabı kullanarak kıvırcık salata ve göbekli marul bitkilerinde farklı seviyelerde sulama uygulamaları yapmışlardır. Buna göre; sulama suyu miktarındaki azalmanın L ve hue° değerlerini arttırdığını, C\* değerini ise azalttığını rapor etmişlerdir.

**Çizelge 5.** Kısıtlı sulama uygulamalarının turşuluk hıyar meyvelerinde klorofil ve fenolik madde miktarı üzerine etkileri

Sulama Seviyesi (%)	Klorofil a (mg/g)	Klorofil b (mg/g)	Toplam Klorofil (mg/g)	Fenolik Madde (mg/100 g)
100	3.97 <sup>a*</sup>	2.06 <sup>b</sup>	6.03 <sup>a</sup>	252.09 <sup>a</sup>
75	2.91 <sup>b</sup>	2.33 <sup>a</sup>	5.24 <sup>a</sup>	156.25 <sup>b</sup>
50	1.87 <sup>c</sup>	1.65 <sup>c</sup>	3.52 <sup>b</sup>	125.29 <sup>c</sup>
25	1.84 <sup>c</sup>	1.08 <sup>d</sup>	2.92 <sup>b</sup>	106.50 <sup>d</sup>
LSD <sub>0,05</sub>	0.74	0.17	0.82	4.20

\* Farklı harfler uygulamalar arasında istatistiksel olarak fark bulunduğunu ifade etmektedir (P ≤0.05)

**Çizelge 6.** Kısıtlı sulama uygulamalarının turşuluk hıyar bitkisinde meyve renk değerleri üzerine etkileri

Sulama Seviyesi (%)	L	a	b	C*	Hue°
100	47.03 <sup>a*</sup>	-12.79 <sup>a</sup>	18.25 <sup>c</sup>	22.29 <sup>c</sup>	125.03 <sup>a</sup>
75	44.78 <sup>ab</sup>	-13.00 <sup>a</sup>	19.18 <sup>c</sup>	23.17 <sup>c</sup>	124.12 <sup>a</sup>
50	42.32 <sup>b</sup>	-15.29 <sup>b</sup>	26.06 <sup>b</sup>	30.21 <sup>b</sup>	120.40 <sup>b</sup>
25	38.91 <sup>c</sup>	-16.22 <sup>c</sup>	27.60 <sup>a</sup>	32.02 <sup>a</sup>	120.43 <sup>b</sup>
LSD <sub>0,05</sub>	2.59	0.81	1.18	1.67	1.88

\*Farklı harfler uygulamalar arasında istatistiksel olarak fark bulunduğunu ifade etmektedir (P ≤0.05)

## SONUÇ

Bu çalışmada, kısıtlı sulama uygulamalarının turşuluk hıyar meyvelerinin verim ve kalite özellikleri üzerine olan etkileri incelenmiştir. Çalışmada, kısıtlı sulama uygulamaları sonucunda en yüksek verim tam sulama uygulamasını (S100) takiben S75 uygulamasından elde edilmiştir. Turşuluk hıyar meyvelerinde en önemli kalite göstergesi meyvenin sert, gevrek, lezzetli ve kabuk renginin koyu yeşil olmasıdır. Buna göre; araştırmada meyve kabuk rengi, pH, SÇKM ve meyve eti sertliği başta olmak üzere incelenen tüm kalite parametrelerinden elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde; en iyi sonuçlar tam sulama (S100) uygulamasından elde edilmiştir. Ancak; bu çalışma ile tam sulama koşullarından %25 oranında su tasarrufu yapılarak meyvelerin verim ve kalite değerlerinde önemli kayıp meydana gelmeden turşuluk hıyar üretimi yapılabileceği ortaya çıkmıştır. Özellikle, kurak ve yarı-kurak iklime sahip bölgeler ile yağış miktarının az olduğu yerlerde yapılacak turşuluk hıyar yetiştiriciliğinde S75 uygulamasının kullanımı önerilmektedir.

## TEŞEKKÜR

Sulama programının hazırlanmasındaki desteklerinden dolayı Bursa Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Biyosistem Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Hayrettin KUŞÇU'ya teşekkür ederiz.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Nuray AKBUDAK: Çalışmayı planlamış ve tasarlamıştır. Sevin TEOMAN DURAN: Verileri değerlendirmiş, istatistiksel analizleri yapmış ve makaleyi yazmıştır. Alperen HARPUR: Veri toplamış ve verileri değerlendirmiştir.



**KAYNAKLAR**

- Abdelkhalik, A., Pascual-Seva, N., Nájera, I., Giner, A., Baixauli, C. & Pascual, B. (2019). Yield response of seedless watermelon to different drip irrigation strategies under Mediterranean conditions. *Agricultural Water Management*, 212, 99-110.
- Ahmadi, S. H., Andersen, M. N., Plauborg, F., Poulsen, R. T., Jensen, C.R., Sepaskhah, A. R. & Hansen, S. (2010). Effects of irrigation strategies and soils on field grown potatoes: Yield and water productivity. *Agricultural Water Management*, 97(11), 1923-1930.
- Akbudak, N. & Üstün, E. G. (2023). The effect of irrigation of pickling cucumber with urban wastewater on product quality and heavy metal accumulation. *Gesunde Pflanzen*, 75, 593-601.
- Akbunar, A. B. N. ve Akbudak, N. (2023). Sakız kabağında (*Cucurbita pepo* L.) Meyve Verimi ve Kalitesi Üzerine Farklı Sulama Seviyesi Uygulamalarının Etkisi. *Muş Alparslan Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 3(1), 16-26.
- Amer, K. H. (2011). Effect of irrigation method and quantity on squash yield and quality. *Agricultural Water Management*, 98, 1197-1206.
- Anonim. (2018). Tarımda Toprak ve Suyun Sürdürülebilir Kullanımı. Erişim adresi: <https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2020/06/Tar%C4%B1mda-Toprak-ve-Suyun%20S%C3%BCrd%C3%BCr%C3%BClebilir-Kullan%C4%B1m%C4%B1-%C3%96zel-%C4%B0htisas-Komisyonu-Raporu.pdf> (Erişim tarihi: 08 Temmuz, 2024).
- Anonim. (2024a). Calypso F1 Turşuluk Hıyar Çeşidi Tohum Özellikleri. Erişim adresi: <https://www.intfarming.com/intfa-hibrit-hiyar-tohumu-calypso-f1-500-gr-satisi> (Erişim tarihi: 09 Ağustos, 2024).
- Anonim. (2024b). Bursa İli Nüfus, Konum, İklim ve Coğrafya Özellikleri. Erişim adresi: <https://www.bursa.com.tr/tr/sayfa/nufus-konum-iklim-ve-cografya-47> (Erişim tarihi: 10 Ağustos, 2024).
- Anonim. (2024c). Bursa ili 2022 Yılı İklim Verileri. Erişim adresi: <https://tr.climate-data.org/asya/tuerkiye/bursa/niluefer-53103/> (Erişim tarihi: 03 Temmuz, 2024).
- Coyago-Cruz, E., Corell, M. Moriana, A., Hernanz, D., Stinco, C. M., Mapelli-Brahm, P. & Meléndez-Martínez, A. J. (2022). Effect of regulated deficit irrigation on commercial quality parameters, carotenoids, phenolics and sugars of the black cherry tomato (*Solanum lycopersicum* L.) 'Sunchocola'. *Journal of Food Composition and Analysis*, 105, 104220.
- Çetinsoy, M. F., (2014). *Açıkta Hıyar Yetiştiriciliğinde Yapıpraktan Uygulanan Selenyum ve Silisyumun Etkileri*. (Yüksek Lisans Tezi), Erişim adresi: [https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=dxJIsWV4a\\_2RuSZlB7Yxfw&no=xumBAkaLez34HOr39BhoTw](https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=dxJIsWV4a_2RuSZlB7Yxfw&no=xumBAkaLez34HOr39BhoTw)
- De Cantuário, F. S., Salomão, L.C., Da Silva Curvêlo, C.R., De Jesus Guimarães, J., Luz, J. M. Q., Ferreira, L. L. & Pereira, A. I. A. (2021). Growth and yield traits of pickling cucumber plants to measure the impact of different irrigation management practices. *Australian Journal of Crop Science*, 15(02), 271-277.
- Demir, H., Kaman, H., Sönmez, İ., Mohamoud, S. S., Polat, E. & Üçok, Z. (2022). Yield, quality and plant nutrient contents of lettuce under different deficit irrigation conditions. *Acta Scientiarum Polonorum Hortorum Cultus*, 21(1), 115-129.
- Demirel, K., Genç, L., Çamoğlu, G. ve Açıık, G. (2010). Karpuz Bitkisinde Yaprak Su İçeriği ve Klorofil Okumalarından Yararlanılarak Su Stresinin Belirlenmesi. *Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 7(3), 155-162.
- DSİ, (2020). Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü Tarım Raporu. Erişim adresi: <https://www.dsi.gov.tr/Sayfa/Detay/720> (Erişim tarihi: 01 Ağustos, 2024).
- Duraktekin, G., Bozkurt Çolak, Y., Atağ, G., Özfidaner, M., Baydar, A. ve Gönen, E. (2018). Karpuzda Kısıtlı Sulamanın Verim ve Su Kullanım Randımanı Üzerine Etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 1. Uluslararası Tarımsal Yapılar ve Sulama Kongresi Özel Sayısı: 218-222.

- Duran, U. T. (2023). Hıyar (*Cucumis sativus* L.) Bitkisinde Arıtılmış Su Kullanılarak Yapılan Kısıntılı Sulama Uygulamalarının Verim, Kalite ve Ağır Metal İçerikleri Üzerine Olan Etkileri. (Doktora Tezi), Erişim adresi: <https://acikerisim.uludag.edu.tr/items/4b4821d1-c879-4ad7-8cbb-bb8ce13adf53>
- Eşiyok, D. (2012). Kışlık ve Yazlık Sebze Yetiştiriciliği. Mete Basım Matbaacılık Hizmetleri. İzmir, Türkiye.
- Fan, Z., Herrick, J. E., Saltzman, R., Matteis, C., Yudina, A., Nocella, N. & Van Zee, J. (2017). Measurement of soil color: a comparison between smartphone camera and the munsell color charts. *Soil Science Society of America Journal*, 81(5), 1139-1146.
- FAO, (2022). Food and Agriculture Organization of the United Nations Crop Statistics, 2022. URL: <http://Www.Fao.Org/Faostat/En/#Data/QC> (Accessed date: 10 August, 2024).
- Fereres, E. & Soriano, M. A. (2007). Deficit irrigation for reducing agricultural water use. *Journal of Experimental Botany*, 58(2), 147-159.
- Ghahremani, Z., Mikaealzadeh, M. Barzegar, T. & Ranjbar, M. E. (2021). Foliar application of ascorbic acid and gamma aminobutyric acid can improve important properties of deficit irrigated cucumber plants (*Cucumis sativus* cv. us). *Gesunde Pflanzen*, 73(4), 1-8.
- Gleick, P. (2002). *The World's Water: The biennial report on freshwater resources*. Island Press.
- Handley, L.W., Pharr, D. M. & McFeeters, R. F. (1983). Carbonhydrat changes during maturation of cucumber fruit. *Plant Physiology*, 72(2), 498-502.
- Helrich, K. (1990). *Official methods of analysis of the association of analytical chemistry*. Arbington, Virginia, 22201, USA, 62-63.
- Kaman, H., Özbek, Ö. ve Polat, E. (2017). Sera Koşullarında Hıyar Bitkisi Üzerine Sulamanın Etkisi. *Akademik Ziraat Dergisi*, 6, 281-288.
- Karaca Bilgen, G., Özbahçe, A., Yeter, T., Görgişen, C., Bahçeci Alsan, P. ve Avağ, K. (2018). Farklı Sulama Seviyeleri ve Malç Uygulamalarında Turşuluk Hıyarın Verim Su İlişkileri. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 1. Uluslararası Tarımsal Yapılar ve Sulama Kongresi Özel Sayısı, 328-339.
- Kuslu, Y., Şahin, Ü., Kızıloğlu, F. M. & Memiş, S. (2014). Fruit yield and quality and irrigation water use efficiency of summer squash dripirrigated with different irrigation quantities in a semi arid agricultural area. *Journal of Integrative Agriculture*, 13(11), 2518-2526.
- Kuşçu, H., Turhan, A., Özmen, N., Aydınol, P. ve Demir, A. O. (2015). Bursa Ekolojik Koşullarında Karpuzun Su Kullanım Etkinliği, Verim ve Meyve Kalitesi Üzerine Farklı Sulama Rejimlerinin Etkileri. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 28(1), 21-26.
- Li, X., Zhang, H. & Li, F. (2021). Application of increasing yield and quality of melon crops subjected to regulated deficit irrigation. In Proceedings of the 2nd Conference on Artificial Intelligence and Healthcare, pp:11-17.
- MGM, (2024). Meteoroloji Genel Müdürlüğü illere ait resmi istatistikler. Erişim adresi: <https://www.mgm.gov.tr/Veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx?m=BURSA> (Erişim tarihi: 05 Ağustos, 2024).
- Najarian, M., Mohammadi-Ghehsareh, A., Fallahzade, J. & Peykanpour, E., (2018). Responses of cucumber (*Cucumis sativus* L.) to ozonated water under varying drought stress intensities. *Journal of Plant Nutrition*, 41(1): 1-9.
- Nejadsahebi, M., Moallemi, N. & Landi, A. (2010). Effects of cycocel and irrigation regimes on some physiological parameters of three olive cultivars. *American Journal of Applied Sciences*, 7(4), 459-465.
- Olszowy, M. (2019). What is responsible for antioxidant properties of polyphenolic compounds from plants?. *Plant Physiology and Biochemistry*, 144,135-143.
- Özdüven, F. F. (2016). *Salisilik Asit Uygulamalarının Kısıtlı Su Koşullarında Yetiştirilen Yazlık Kabakta (Cucurbita pepo L.) Bitki Gelişimi ve Verime Etkileri*. (Doktora Tezi), Erişim adresi: <https://acikerisim.nku.edu.tr/xmlui/handle/20.500.11776/371>
- Özer, S. (2012). *Kabak (Cucurbita pepo L.) Bitkisinin Sulama Zamanının Planlanmasında Bitkiye Dayalı Ölçüm Tekniklerinin Kullanım Olanakları*. (Yüksek Lisans Tezi). Erişim adresi: <https://acikerisim.nku.edu.tr/xmlui/handle/20.500.11776/953>

- Parkash, V., Singh, S., Singh, M., Deb, S. K., Ritchie, G. L. & Wallace, R. W. (2021). Effect of deficit irrigation on root growth, soil water depletion, and water use efficiency of cucumber. *HortScience*, 56(10), 1278-1286.
- Pıtır, M. (2015). *Biber Yetiştiriciliğinde Farklı Su Kısıtlarının Meydana Getirdiği Fizyolojik, Morfolojik Ve Kimyasal Değişikliklerin Belirlenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi), Erişim adresi: <https://acikerisim.nku.edu.tr/xmlui/handle/20.500.11776/992>
- Piri, H., Naserin, A. & Albalasmeh, A. (2022). Interactive effects of deficit irrigation and vermicompost on yield, quality, and irrigation water use efficiency of greenhouse cucumber. *Journal of Arid Land*, 14(11), 1274-1292.
- Regnell, C. J. (1976). İşlenmiş Sebze ve Meyvelerin Kalite Kontrolü İle İlgili Analitik Metotlar. Gıda Kontrol Eğitim Araştırma Yayınları, 2, Bursa.
- Ripoll, J., Urban, L., Brunel, B. & Bertin, N. (2016). Water deficit effects on tomato quality depend on fruit developmental stage and genotype. *Journal of Plant Physiology*, 190, 26-35.
- Saraçoğlu, İ. O. (2013). Turşuluk Hıyarların Meyve Kalitesinin Belirlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Erişim adresi: <https://acikerisim.aku.edu.tr/xmlui/handle/11630/6038>
- Showemimo, F. A. & Olarewaju, J. D. (2007). Drought tolerance indices in sweet pepper (*Capsicum annum L.*). *International Journal of Plant Breeding and Genetics*, 1, 29-33.
- Slinkard, K. & Singleton, V. L. (1977). Total phenol analysis: Automation and comparison with manual methods. *American Journal of Enology and Viticulture*, 28, 49-55.
- Söylemez, S., Pakyürek, A. ve Esin, Ş. (2020). Kısıtlı Sulama Koşullarında Yetiştirilen Hıyarın Verim ve Bazı Kalite Özelliklerine Waterpad Polimer Uygulamasının Etkisi. *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi*, 7(4), 1031-1042.
- Şimşek, M., Tonkaz, T., Kaçıra, M., Çömlekçioğlu, N. & Doğan, Z. (2005). The effects of different irrigation regimes on cucumber (*Cucumis sativus L.*) yield and yield characteristics under open field conditions. *Agricultural Water Management*, 73(3), 173-191.
- TÜİK, (2023). Türkiye İstatistik Kurumu Bitkisel Üretim İstatistikleri. Erişim adresi: <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=tarim-111&dil=1> (Erişim tarihi: 10 Ağustos, 2024).
- Yıldırım, O. ve Madanoğlu, K. (1985). *A-Sınıfı Buharlaştırma Kapılarının Bitki Su Tüketiminin Tahmininde Kullanılması*. Köy Hizmetleri Araştırma Ana Projesi, No:433, Ankara.

**Atf İçin:** Ayberkin, D. (2025). TarBİoT KDS: Akıllı Tarım Uygulamaları için Blokzincir ve İoT teknolojileri ile Gerçek zamanlı Karar Destek Sistemi Tasarımı. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 12-24.

**To Cite:** Ayberkin, D. (2025). TarBİoT DSS: Real-time Decision Support System Design with Blockchain and İoT Technologies for Smart Agriculture Applications. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 12-24.

## **TarBİoT KDS: Akıllı Tarım Uygulamaları için Blokzincir ve İoT teknolojileri ile Gerçek zamanlı Karar Destek Sistemi Tasarımı**

Doruk AYBERKİN

### **Öne Çıkanlar:**

- Akıllı tarım uygulamaları
- Blokzincir teknolojisi kullanımıyla tarımda dijital dönüşümün sağlanması

### **Anahtar Kelimeler:**

- Akıllı tarım
- Blokzincir teknolojisi
- Nesnelerin İnterneti
- Karar destek sistemi
- Veri güvenliği ve izlenebilirlik

### **ÖZET:**

Bu çalışma, tarım sektöründeki küresel zorlukları ele almak için yenilikçi bir yaklaşım sunmaktadır. Araştırma, blokzincir ve Nesnelerin İnterneti (İoT) teknolojilerini entegre ederek, tarımsal verilerin toplanması, güvenli bir şekilde depolanması ve analiz edilmesi için kapsamlı bir sistem önermektedir. TarBİoT olarak adlandırılan bu sistem, çeşitli sensörlerden elde edilen toprak ve iklim verilerini gerçek zamanlı olarak işleyerek, çiftçilere ve diğer paydaşlara yönelik bir karar destek mekanizması sunmaktadır. Sistemin temel bileşenleri arasında İoT sensör ağı, blokzincir altyapısı, veri işleme ve analiz modülü ile karar destek sistemi bulunmaktadır. Bu entegre yapı, tarımsal üretimde verimliliği artırma, kaynakları optimize etme ve çevresel sürdürülebilirliği destekleme potansiyeli taşımaktadır. Blokzincir teknolojisinin sağladığı şeffaflık ve güvenilirlik, verilerin tüm paydaşlar arasında güvenli bir şekilde paylaşılmasına olanak tanıırken, karar destek sistemi, bu verileri anlamlı ve uygulanabilir bilgilere dönüştürmektedir. Çalışma, önerilen sistemin simülasyonunu gerçekleştirerek, su seviyesi, nem oranı, toprak pH değeri gibi kritik tarımsal parametrelerin izlenmesi ve analiz edilmesindeki etkinliğini değerlendirmektedir. Sonuçlar, TarBİoT sisteminin, akıllı tarım uygulamalarının geliştirilmesinde, gıda güvenliğinin artırılmasında ve sürdürülebilir tarım pratiklerinin yaygınlaştırılmasında önemli bir rol oynayabileceğini göstermektedir. Bu araştırma, tarım sektöründeki dijital dönüşümü hızlandırma ve veri odaklı tarım uygulamalarını yaygınlaştırma potansiyeli taşımaktadır.

## **TarBİoT DSS: Real-time Decision Support System Design with Blockchain and İoT Technologies for Smart Agriculture Applications**

### **Highlights:**

- Smart agriculture applications
- Providing digital transformation in agriculture with the use of blockchain technology

### **Keywords:**

- Smart agriculture
- Blockchain technology
- Internet of things
- Decision support system
- Data security and traceability

### **ABSTRACT:**

This study introduces a novel methodology for addressing global challenges in the agricultural sector. The research proposes a comprehensive system for the collection, secure storage, and analysis of agricultural data through the integration of blockchain and Internet of Things (İoT) technologies. The system, designated TarBİoT, furnishes a decision-support apparatus for farmers and other stakeholders, processing soil and climate data from assorted sensors in real-time. The system comprises several key components, including an İoT sensor network, a blockchain infrastructure, a data processing and analysis module, and a decision support system. This integrated structure has the potential to enhance efficiency in agricultural production, optimize the utilization of resources, and facilitate environmental sustainability. The transparency and reliability of blockchain technology enable the secure sharing of data among all stakeholders, while the decision support system transforms this data into meaningful and actionable information. The study employs a simulation to assess the efficacy of the proposed system in monitoring and analyzing pivotal agricultural parameters, including water level, moisture content, and soil pH. The findings indicate that the TarBİoT system can serve as a pivotal element in advancing intelligent agricultural techniques, enhancing food security, and advancing sustainable agricultural practices. This research has the potential to expedite the digital transformation in the agricultural sector and promote data-driven agricultural practices.

Doruk AYBERKİN ([Orcid ID: 0000-0003-3409-8926](https://orcid.org/0000-0003-3409-8926)), Bayburt Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Fakültesi, Yönetim Bilişim Sistemleri Bölümü, Bayburt, Türkiye

**Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Doruk AYBERKİN, e-mail: doruk@bayburt.edu.tr

## GİRİŞ

Küresel tarım sektörü, çağımızın en zorlu sorunlarından bazılarıyla karşı karşıyadır. Artan dünya nüfusunun gıda talebini karşılama, ürün kalitesi ve güvenliğini garanti altına alma, aynı zamanda tedarik zinciri verimliliğini optimize etme gibi karmaşık meseleler, sektörün öncelikli gündemini oluşturmaktadır. Bu bağlamda, blokzincir teknolojisi, tarımsal üretim ve dağıtım süreçlerinde devrim niteliğinde bir potansiyel sunmaktadır. Kassanuk ve Phasinam'ın (Kassanuk ve Phasinam, 2022) vurguladığı gibi, blokzincirin teknolojisi, özünde barındırdığı tüm paydaşlar tarafından izlenebilir ve şeffaflık özelliklerinin sağladığı güvenilirlik sayesinde, tarım endüstrisindeki çok yönlü sorunların çözümünde önemli bir seçenek haline gelmektedir. Özellikle gıda tedarik zincirindeki karmaşık zorlukları ele alma kapasitesi, sektörün bu teknolojiye olan ilgisini son yıllarda belirgin şekilde artırmıştır.

Endüstri 4.0 kavramının 2011 yılında ortaya çıkışı, tarım sektörü de dahil olmak üzere pek çok alanda köklü bir paradigma değişimini tetiklemiştir (Lasi vd., 2014). Bu dördüncü sanayi devrimi, yalnızca makineleşmeyi değil, aynı zamanda dijitalleşme ve sanallaştırma süreçlerini de kapsayan bütüncül bir dönüşümü ifade etmektedir. Endüstri 4.0 temelinde, yeni teknolojileri makinelere entegre ederek bu sürece insan faktörünü de dahil ederek birbirleri arasında kusursuz bir entegrasyon sağlamayı hedefler. Bu entegrasyon, ileri sensör teknolojileri aracılığıyla otomatik veri toplama ve aktarımı, sofistike makine öğrenmesi algoritmaları ile veri analizi ve işleme ve nihayetinde bu bilgilerin optimize edilmiş işlemler için kullanılması gibi birbiriyle yakından ilişkili aşamaları içermektedir. Endüstri 4.0 ile birlikte tarım sektöründe dijitalleşmenin önemi artmış ve yapay zekâ tabanlı çözümler tarımsal üretimde verimlilik artışı sağlamıştır. Örneğin, yapay zekâ ve makine öğreniminin kullanımı ile tarımsal üretim süreçlerinin daha öngörülebilir ve optimize edilebilir hale geldiği belirtilmiştir (Chlingaryan vd., 2018). Blokzincir teknolojisinin sağladığı güvenlik ve izlenebilirlik, tarım sektöründe veri paylaşımında yeni standartlar getirmiştir (Kamilaris vd., 2019). Tarım sektöründe bu dönüşüm, akıllı tarım uygulamalarının yaygınlaşması ve veri odaklı karar verme süreçlerinin benimsenmesi şeklinde tezahür etmektedir.

Geleneksel tarım uygulamaları ve tedarik zincirleri, genellikle şeffaflık ve izlenebilirlik açısından yetersiz kalmaktadır (Gupta vd., 2020). Blokzincir teknolojisi, bu eksiklikleri gidermek için güçlü bir çözüm sunmaktadır. Kamilaris ve arkadaşlarının (Kamilaris vd., 2019) belirttiği gibi, blokzincir, verilerin doğrulanmasını, dağıtık olarak kaydedilmesini ve tüm paydaşlar arasında şeffaf bir şekilde paylaşılmasını mümkün kılmaktadır. Upadhyay ve meslektaşları (Upadhyay vd., 2021) tarafından vurgulandığı üzere, bu teknoloji, tarımsal süreçlerde güvenilirliği ve verimliliği artırma potansiyeline sahiptir. Ayberkin ve Özen'in (Ayberkin ve Özen, 2021) çalışmasında belirtildiği gibi, blokzincir teknolojisi, farklı katılımcılar tarafından gerçekleştirilen ve senkron bir biçimde doğrulanarak kayıt edilen, yüksek güvenli ve şeffaf bir sistem sunmaktadır. Bu özellikler, tarım sektöründe gıda güvenliği, ürün izlenebilirliği ve tedarik zinciri optimizasyonu gibi kritik alanlarda önemli ilerlemeler vaat etmektedir.

Akıllı tarım uygulamalarının yaygınlaşmasıyla birlikte kullanımı artan nesnelerin interneti ve blokzincir teknolojilerinin, karar destek sistemleri ile entegre edilmesi kararları daha iyi hale getirerek önemli rol oynamaktadır. Geliştirilen akıllı tarım uygulamaları ile verimin artırılması, maliyetlerin azaltılması, israfın önlenmesi sağlanabilmektedir. Entegre karar destek sistemleri, ekin alanlarından sensörler tarafından toplanan verileri tarım yönetimi hakkında bilgi elde etmek için analiz ederek öneriler sağlar (Munir vd., 2019).



Sensör teknolojileri ve nesnelerin interneti (IoT) akıllı tarım uygulamalarında sıklıkla kullanılan ve farklı tespitlerin yapılmasını sağlayan yeni teknolojilerden biridir. IoT ve sensörlerin kullanıldığı su yönetim sistemleri sayesinde oluşturulan akıllı sulama sistemleri, temiz su kaynaklarının korunmasını sağlarken aynı zamanda verimli sulama çözümleri oluşturulmasını sağlamıştır (Huong vd., 2018; Munir vd., 2019). Patil ve arkadaşları ise (Patil vd., 2018), sensörler vasıtasıyla elde edilen tarımsal verilerin korunması ve paylaşımına yönelik bir mekanizma oluşturmuşlardır.

Karar destek sistemleri, akıllı tarım içerisinde verilerin analiz edilmesi, çıkarımlar yapılması ve bilgi kaynağı oluşturulmasını sağlamaktadır. Tarımda karar destek sistemlerinin kullanımı özellikle, sulama kaynaklarının yönetiminde, görev planlamasında, iklim değişikliğine uyum sağlanmasında, israfın önlenmesi ve atık yönetiminde, tarımsal tedarik zincirlerinde ve sürdürülebilirlik konularında öne çıkmaktadır (Zhai vd., 2020).

Yapılan araştırmalarda tarımsal verimliliği arttırmak için farklı teknolojilerin birleştirilmesi önerilmiştir. Bu amaçla Blokzincir ve IoT teknolojileri yapılan çalışmalarda sıklıkla kullanıldığı görülmektedir (Kamilaris vd., 2019; Torky ve Hassanein, 2020). Ancak karar destek sistemlerinin bu teknolojiler ile birlikte kullanımı konusunda literatür halen zayıftır.

Bu çalışmanın temel araştırma sorusu, blokzincir ve IoT teknolojilerinin entegre edildiği bir karar destek sisteminin (TarBioT KDS) tarımsal verimliliği nasıl artırabileceği, kaynak kullanımını nasıl optimize edebileceği ve çevresel sürdürülebilirliği nasıl destekleyebileceğidir. Mevcut literatür, blokzincir ve IoT teknolojilerinin tarımda ayrı ayrı uygulanmasına dair birçok çalışma sunmaktadır (Kamilaris vd., 2019; Gupta vd., 2020). Ancak bu araştırma, bu iki teknolojinin entegre edilerek gerçek zamanlı bir karar destek sistemiyle birleştirilmesini öneren erken çalışmalardan biridir. Çalışmamız, bu özellikleriyle literatürdeki mevcut çalışmalardan farklılaşmakta ve akıllı tarım uygulamalarının dijitalleşme sürecine katkı sağlamayı amaçlamaktadır.

Bu çalışmada, tarımsal kullanım amacıyla, tarımsal alanlara yerleştirilecek sensör verilerinin verimli bir şekilde depolanması, paylaşılması ve bu verilerden çiftçilerin en üst seviyede yarar sağlayabilmesini amaçlayan bir sistem geliştirilmiştir. TarBioT karar destek sistemi farklı algılayıcılar ve yazılım teknolojilerinden faydalanan bir sistemdir. Önerilen dağıtık mimari, sistemin yüksek kullanılabilirliğini ve ölçeklenebilirliğini arttırmaktadır. Blokzincir kullanımı, verilerin şeffaf olarak paylaşılabilmesi ve güvenliğini sağlamaktadır.

Çalışma, tarım sektöründe blokzincir ve IoT teknolojilerinin entegrasyonunu ve karar destek sistemleriyle birleştirilmesini inceleyerek, akıllı tarım uygulamalarının geliştirilmesine, gıda güvenliğinin artırılmasına ve sürdürülebilir tarım pratiklerinin yaygınlaştırılmasına katkıda bulunmayı hedeflemektedir. Çalışmanın sonuçları, tarımsal üretimde verimliliği artırma, kaynakları optimize etme ve çevresel sürdürülebilirliği destekleme potansiyeli taşıyan entegre bir sistem sunarak, tarım sektöründeki dijital dönüşümü hızlandırma ve veri odaklı tarım uygulamalarını yaygınlaştırma yolunda önemli bir adım atmayı amaçlamaktadır.

## MATERYAL VE METOT

Tarımsal kullanım amacıyla, tarımsal alanlara yerleştirilecek sensör verilerinin verimli bir şekilde depolanması, paylaşılması ve bu verilerden çiftçilerin en üst seviyede yarar sağlayabilmesini amaçlayan bir sistem geliştirildi. TarBioT karar destek sistemi farklı algılayıcılar ve yazılım teknolojilerinden faydalanan bir sistemdir. Önerilen dağıtık mimari, sistemin yüksek kullanılabilirliğini ve ölçeklenebilirliğini arttırmaktadır. Blokzincir kullanımı, verilerin şeffaf olarak paylaşılabilmesi ve güvenliğini sağlamaktadır. Aynı zamanda Blokzincir teknolojisinin sağladığı bir diğer avantaj olan akıllı

sözleşmelerin kullanımı, veri doğrulama ve işleme süreçlerini otomatikleştirmektedir. Karar destek sistemi, toprak durumuna göre en uygun gübrelerin belirlenmesi, sulama sistemlerinin yönetimi, zararlılarla mücadele de dahil olmak üzere akıllı tarımla ilgili bilgileri çıkarmak için kullanılmaktadır. Makine öğrenimi ve yapay zekâ tarım sektöründeki mahsullerin verimini ve kalitesini artırmak, daha iyi mahsuller oluşturmak amacıyla verileri analiz etmek için kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, nicel araştırma yöntemi benimsenmiştir. Araştırmada geliştirilen sistemin performansı, simülasyon verileri aracılığıyla test edilmiş ve elde edilen çıktılar nicel veri analizi ile değerlendirilmiştir. Nicel araştırma yöntemi, simülasyon ortamında çeşitli tarımsal parametrelerin rastgele oluşturulması yoluyla elde edilen verilerin istatistiksel olarak analiz edilmesine olanak tanımaktadır. Bu sayede, gerçek tarımsal ortamlarda henüz test edilmemiş olan sistemin potansiyel performansı hakkında genel bir öngörü sağlanmıştır.

Nicel yöntemin tercih edilmesinin nedeni, sistemin etkinliğinin nesnel verilerle ortaya konulması ve belirli tarımsal parametreler üzerinden değerlendirilmesidir. Veri setinden elde edilen gerçek ortam verileri, belirlenen makine algoritmaları çerçevesinde analiz edilmiş edilmiştir. Bu kapsamda kullanılan makine öğrenme algoritmaları arasından en verimlisini seçmek için yapılan çalışmamızda “Random Forest” algoritmasının en uygun olduğu belirlenmiştir. Çalışma kapsamında blokzincir tabanlı bir IoT destekli karar destek sisteminin, gerçek dünya koşullarında benzer bir performans sergileyeceği öngörülmektedir. Bu bağlamda, ilerleyen çalışmaların gerçek tarımsal alanlarda yapılması planlanmaktadır.

Önerilen sistem ve bu amaçla geliştirilen yazılım, IoT, blokzincir, büyük veri analizi ve yapay zekâ teknolojilerini entegre ederek güçlü bir karar destek sistemi oluşturmaktadır. Sistem, gerçek zamanlı veri toplama, güvenli saklama, ileri analiz ve akıllı karar verme yetenekleriyle çeşitli endüstriyel ve kurumsal uygulamalarda kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Önerilen sistem, özellikle IoT teknolojisinin kullanıldığı birçok çalışmada da tercih edildiğinden, web sayfaları aracılığıyla bir kullanıcı ara yüzü sağlamak için Python/Flask mikro web çerçevesi kullanılarak geliştirilmiştir (Nageswara Rao ve Sridhar, 2018; Nandurkar vd., 2014; Suraya ve Sholeh, 2022; Tiwari vd., 2018). Bu kullanım, mümkün olduğunca çok sayıda kullanıcı için erişilebilirliği en üst düzeye çıkarmıştır. Ayrıca, bulut tabanlı hizmetlere doğrudan bir bağlantı oluşturması açısından da daha sonraki geliştirmeler için esneklik sağlayacaktır. Blokzincir katmanı, IoT katmanı ve karar destek katmanı Python programlama dili ile kodlanmış ve son kullanıcıya web ara yüzü ile sunulmuştur.

### **TarBioT KDS: Blokzincir ve IoT tabanlı Tarımsal Karar Destek Sistemi**

TarBioT KDS, tarımsal karar destek süreçlerini optimize etmek amacıyla Nesnel İnterneti (IoT) ve blokzincir teknolojilerini entegre eden yenilikçi bir sistemdir. Bu sistem, veri toplama, güvenlik, analiz ve karar verme süreçlerini birleştiren dört ana katmandan oluşmaktadır.

Sistemin temelini oluşturan IoT sensör ağ katmanı, çevresel parametreleri (sıcaklık, nem, basınç vb.) toplayan fiziksel sensörler veya yazılım simülasyonlarından oluşmaktadır. Bu katman, toplanan verileri standart bir formata dönüştürerek, her veri paketini zaman damgası ve benzersiz sensör kimliği ile etiketlemektedir. Veriler, güvenli iletişim protokolleri aracılığıyla bir sonraki katmana aktarılmaktadır.

Blokzincir katmanı, veri bütünlüğünü ve güvenliğini sağlamak üzere tasarlanmıştır. Bu katman, sensörlerden gelen verileri alarak her veri paketi için bir blok oluşturmakta ve bu blokları önceki bloklarla ilişkilendirerek zincire eklemektedir. Akıllı sözleşmeler aracılığıyla veri doğrulaması gerçekleştirilmekte ve seçilen konsensüs mekanizması ile bloklar onaylanmaktadır. Bu süreç, değiştirilemez ve şifrelenmiş veri kayıtlarının oluşturulmasını sağlamaktadır.



Veri işleme ve analiz katmanı, blokzincir katmanından alınan ham verileri anlamlı bilgilere dönüştürmektedir. Bu katmanda, makine öğrenimi algoritmaları (örneğin, kümeleme ve sınıflandırma) uygulanarak veri setleri oluşturulmakta, istatistiksel analizler yapılmakta ve tahmine dayalı modeller geliştirilmektedir. Bu işlemler sonucunda, detaylı analiz raporları, tahminler ve anomali tespitleri üretilmektedir.

Karar destek sistemi katmanı, veri analizi sonuçlarını alarak önceden tanımlanmış iş kuralları ve politikaları uygulamaktadır. Bu aşamada, yapay zekâ algoritmaları kullanılarak çeşitli senaryolar değerlendirilmekte, kullanıcı tercihlerine göre risk değerlendirmeleri yapılmakta ve sonuç olarak karar önerileri ile eylem planları oluşturulmaktadır.

Sistemin tüm bileşenleri, kullanıcı dostu bir web ara yüzü üzerinden kontrol edilmektedir. Bu ara yüz, kullanıcıların sistem ile etkileşimini sağlamakta, komutların ilgili katmanlara iletilmesini kolaylaştırmakta ve veri görselleştirme araçları ile kapsamlı raporların oluşturulmasına olanak tanımaktadır.

Önerdiğimiz sistem dört ana katmandan oluşmaktadır. Bunlar: IoT sensör ağ katmanı, Blokzincir katmanı, Veri işleme ve Analiz katmanı ile son olarak Karar destek sistemi katmanıdır. Tüm bileşenler bir web ara yüzü ile kontrol edilmektedir. Sistemin işleyişi, tarımsal sensörlerden veri toplanmasıyla başlamaktadır. Toplanan veriler IoT ağında standartlaştırıldıktan sonra blokzincir katmanına iletilmekte, burada güvenli bir şekilde şifrelenerek zincir üzerine kaydedilmekte ve doğrulanmaktadır. Ardından, veriler işleme katmanına aktarılarak analiz edilmekte ve sonuçlar karar destek sistemine iletilmektedir. Karar destek sistemi, bu sonuçları değerlendirerek öneriler oluşturmaktadır. Tüm bu süreç ve sonuçlar, web ara yüzü üzerinden izlenmekte ve yönetilmektedir.

Blokzincir ve IoT teknolojilerinin kullanıldığı bir karar destek sistemine (TarBioT KDS) ait katmanları ve katmanlara ait detayları gösteren bir diyagram Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. TarBioT Karar destek sisteminin genel akışı

Tüm katmanlar veri akışlarıyla birbirine bağlanmaktadır. Katmanların sağladığı işlevler ve kullanılan teknolojilere ait bilgiler aşağıda başlıklar halinde verilmiştir.

### IoT sensör ağ katmanı

Veri toplama ve iletim görevini görmektedir. Fiziksel sensörler veya yazılım simülasyonları çevresel verileri (sıcaklık, nem, basınç vb.) toplar. Veriler standart bir formata dönüştürülür. Her veri paketi, zaman damgası ve sensör ID'si ile etiketlenir. Veriler, güvenli protokoller kullanılarak iletilir. Katmana ait örnek kod parçası Şekil 2’de gösterilmiştir.

```

# IoT Cihazları ve Veri Toplama
def get_sensor_data():
    data = {
        'su_seviyesi': random.uniform(0, 100), # Su seviyesi (cm)
        'nem_orani': random.uniform(0, 100), # Nem oranı (%)
        'toprak_ph': random.uniform(3.5, 8.5), # Toprak pH seviyesi
        'sicaklik': random.uniform(-10, 40), # Sıcaklık (°C)
        'hava_basinc': random.uniform(950, 1050), # Hava basıncı (hPa)
        'azot': random.uniform(0, 100), # Azot seviyesi
        'fosfor': random.uniform(0, 100), # Fosfor seviyesi
        'potasyum': random.uniform(0, 100) # Potasyum seviyesi
    }
    return data

```

Şekil 2. IoT sensör ağ katmanına ait örnek kod parçası

### Blokzincir katmanı

Veri bütünlüğü ve güvenliğini sağlamak üzere konumlandırılmıştır. Sensörlerden gelen verileri alır ve her veri paketi için bir blok oluşturur. Veriler, önceki bloklarla bağlantılı olarak zincire eklenir. Akıllı sözleşmeler kullanarak veri doğrulaması gerçekleştirilir. Seçilecek konsensüs(mutabakat) mekanizması ile bloklar onaylanır. Bu sayede değiştirilemez ve şifrelenmiş veri kayıtları oluşturulur. Katmana ait örnek kod parçası Şekil 3'te gösterilmiştir.

```

# Blockchain
class Block:
    def __init__(self, index, timestamp, data, previous_hash=''):
        self.index = index
        self.timestamp = timestamp
        self.data = data
        self.previous_hash = previous_hash
        self.hash = self.calculate_hash()

    def calculate_hash(self):
        block_string = json.dumps(self.__dict__, sort_keys=True).encode()
        return hashlib.sha256(block_string).hexdigest()

class Blockchain:
    def __init__(self):
        self.chain = [self.create_genesis_block()]

    def create_genesis_block(self):
        return Block(0, time.time(), "Genesis Block", "0")

    def get_latest_block(self):
        return self.chain[-1]

    def add_block(self, new_block):
        new_block.previous_hash = self.get_latest_block().hash
        new_block.hash = new_block.calculate_hash()
        self.chain.append(new_block)

    def is_chain_valid(self):
        for i in range(1, len(self.chain)):
            current_block = self.chain[i]
            previous_block = self.chain[i - 1]

            if current_block.hash != current_block.calculate_hash():
                return False

            if current_block.previous_hash != previous_block.hash:
                return False

        return True

```

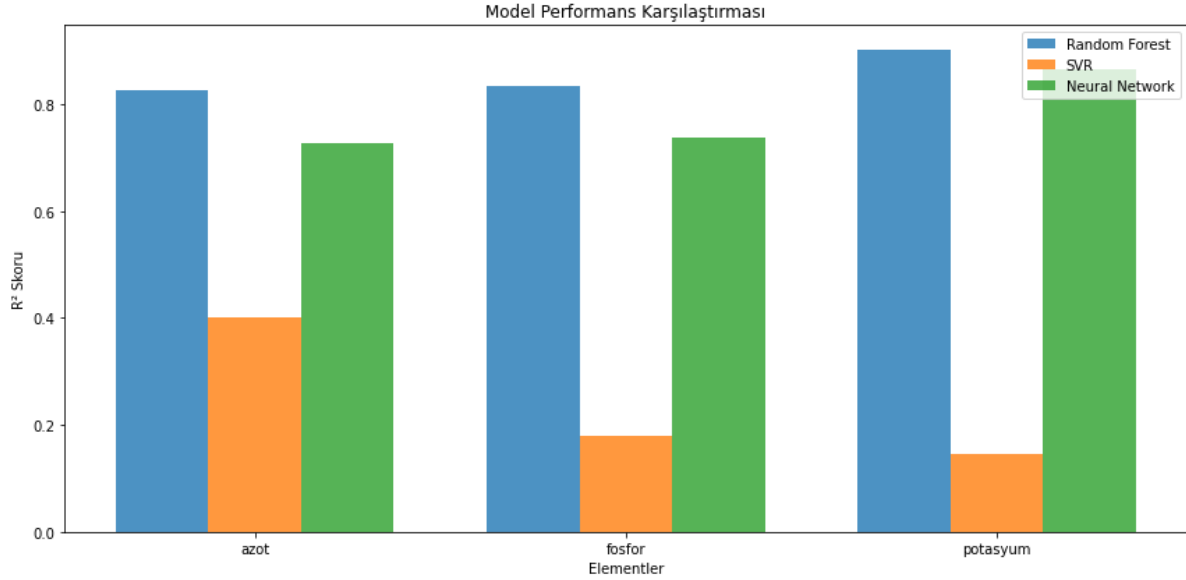
Şekil 3. Blokzincir katmanına ait örnek kod parçası

### Veri işleme ve analiz katmanı

Verileri anlamlı bilgiye dönüştürülmesini sağlayan katmandır. Veri kayıtları Blokzincir' den katmanından çekilerek işlenir. Makine öğrenimi algoritmaları (örn. kümeleme, sınıflandırma) uygulanarak veri setlerinin oluşturulur. İstatistiksel analizler ve tahmine dayalı modeller oluşturularak analiz raporları, tahminler ve anomali tespitleri gerçekleştirilir. Çalışmanın en önemli bileşenlerinden biri, makine öğrenimi algoritmalarının karar destek sistemine entegrasyonudur. Bu çalışmada, farklı tarımsal araştırmalardan yararlanılarak verilerin analiz edilmesi ve anlamlı bilgilere dönüştürülmesi için SVR, Neural Network ve Random Forest gibi çeşitli makine öğrenimi algoritmaları kullanılmıştır(Benos

vd. 2021; Jagtap vd. 2022; Sahoo vd. 2017). Algoritmaların seçimi, tarımsal verilerin doğası ve modelin doğruluk, hız ve genel performans gibi kriterler göz önünde bulundurularak yapılmıştır.

Makine öğrenimi modellerinin eğitimi, tarımsal araştırmalardan elde edilen Kaggle veri seti kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Ingle 2020). Eğitim sırasında, çapraz doğrulama teknikleri kullanılarak modelin genelleme yeteneği artırılmış ve aşırı uyum (overfitting) riskinin önüne geçilmiştir. Değerlendirme sonuçlarına ait karşılaştırma grafiği aşağıda Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Makine öğrenmesi modellerinin karşılaştırılması

Model performansı, MSE (Mean Squared Error) ve R2 (R-Squared) metriklerine göre değerlendirilmiştir. Değerlendirme sonucunda Random Forest algoritmasının, hem düşük hata oranları hem de yüksek R2 değerleriyle en başarılı model olduğu belirlenmiştir. Grafiğe ait değerlendirme metrikleri aşağıda tabloda verilmiştir.

Çizelge 1. Makine öğrenmesi metotlarına ait metriklerin karşılaştırılması

Model	MSE (Azot)	MSE (Fosfor)	MSE (Potasyum)	R2 (Azot)	R2 (Fosfor)	R2 (Potasyum)
Random Forest	217.3447	169.4116	232.5682	0.8261	0.8345	0.9027
SVR	749.9255	841.1838	2040.5993	0.3999	0.1784	0.1463
Neural Network	342.2614	267.7437	321.2802	0.7261	0.7385	0.8656

```
#Veri Katmanı
def get_data():
    sensor_data = get_sensor_data()
    new_block = Block(len(blockchain.chain), time.time(), sensor_data)
    blockchain.add_block(new_block)

    response = {
        'blockchain_valid': blockchain.is_chain_valid(),
        'new_block': new_block.__dict__,
        'recommendations': analyze_data(sensor_data)
    }

    return jsonify(response)

def get_chain():
    chain_data = [block.__dict__ for block in blockchain.chain]
    return jsonify(chain_data)

if __name__ == '__main__':
    app.run(debug=True)
```

Şekil 5. Veri işleme ve analiz katmanına ait örnek kod parçası

Ortaya sonuçlar karar destek sistemi katmanına entegre edilmiştir. Bu katman, verilerden elde edilen çıktıları analiz ederek kullanıcılara pratik ve veri odaklı öneriler sunmaktadır. Katmana ait örnek kod parçası Şekil 5'te gösterilmiştir.

### Karar destek sistemi katmanı

Veri analizi sonuçları alınarak önceden tanımlanmış iş kuralları ve politikaları uygulanır. Yine bu aşamada tanımlanmış ise yapay zekâ algoritmaları ile senaryolar değerlendirilir. Kullanıcı tercihlerine göre risk değerlendirmeleri yapılır, karar önerileri ve eylem planları oluşturulur. Katmana ait örnek kod parçası Şekil 5'te gösterilmiştir.

```

# Karar Destek
def analyse_data(data):
    recommendations = []

    if data['su_seviyesi'] < 20:
        recommendations.append("Sulama gerekli.")
    if data['nem_orani'] < 30:
        recommendations.append("Nem oranı düşük, sulama yapılabilir.")
    if data['toprak_ph'] < 6 or data['toprak_ph'] > 7.5:
        recommendations.append("Toprak pH seviyesi anormal, düzenleyici ekleyin.")
    if data['sicaklik'] < 0 or data['sicaklik'] > 35:
        recommendations.append("Sıcaklık anormal, bitkileri koruma altına alın.")
    if data['azot'] < 20:
        recommendations.append("Toprak azot seviyesi düşük, azot gübresi ekleyin.")
    if data['fosfor'] < 20:
        recommendations.append("Toprak fosfor seviyesi düşük, fosfor gübresi ekleyin.")
    if data['potasyum'] < 20:
        recommendations.append("Toprak potasyum seviyesi düşük, potasyum gübresi ekleyin.")

    return recommendations

```

Şekil 6. Karar destek sistemi katmanına ait örnek kod parçası

### Web arayüzü

Kullanıcı etkileşimi ve sistem kontrolünü sağlar. Kullanıcı komutları ara yüz vasıtasıyla ilgili katmanlara iletilir. Bilgiler ve özelleştirilmiş ekranlar sayesinde kullanıcı tüm bilgilere ulaşarak, veri görselleştirme araçları ile raporlar oluşturabilir. Web ara yüzünün başlıkları Şekil 6'da, verilerin alınmış olduğu arayüz durumu ise Şekil 10'da gösterilmiştir.



Şekil 7. Web arayüzü

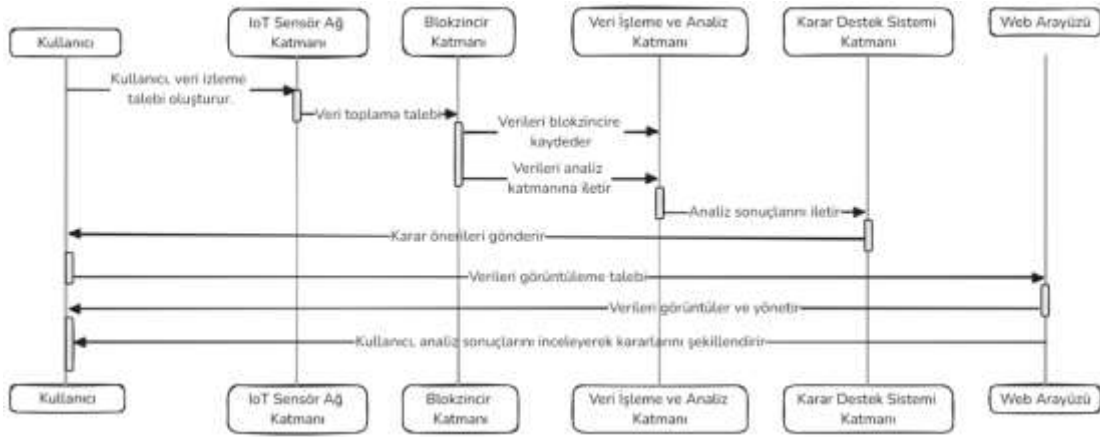
### TarBioT karar destek sisteminin işleyişi

Sistemin genel işleyiş adımları şu şekildedir:

1. Tarımsal sensörler aracılığıyla veriler toplanarak IoT ağına gönderilir. (Simüle edilen verilerde kullanılabilir.)
2. IoT ağında veriler standartlaştırılarak blokzincir katmanına iletilir.
3. Blokzincir katmanına aktarılan veriler, güvenli bir şekilde şifrelenerek zincir üzerine kaydedilerek doğrulanır.
4. Blokzincir katmanından, veri işleme katmanına iletilen veriler bu katmanda analiz edilir.
5. Analiz sonuçları karar destek sistemine iletilir.
6. Karar destek sistemine iletilen sonuçlar değerlendirilerek öneriler oluşturulur.
7. Tüm bu süreç ve sonuçlar web ara yüzü üzerinden izlenir ve yönetilir.
8. Kullanıcı, web ara yüzü üzerinden sisteme komutlar gönderebilir (örn. yeni bir analiz talebi).

İşleyişe ait kullanıcı etkileşim diyagramı Şekil 7'de gösterilmiştir.

## TarBioT KDS: Akıllı Tarım Uygulamaları için Blokzincir ve IoT teknolojileri ile Gerçek zamanlı Karar Destek Sistemi Tasarımı



Şekil 8. Kullanıcı etkileşim diyagramı

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Önerdiğimiz TarBioT sisteminin verimliliğini ve etkinliğini değerlendirmek için, her 5 saniyede verilerin rastgele olarak değiştirildiği bir ortamda simülasyon gerçekleştirilmiştir. Simülasyon sırasında Python programlama dilinde yazılmış olan, web sunucularının, web uygulamaları ile iletişim kurmasını sağlayan bir python standardı olan Şekil 8'deki WSGI (Web Server Gateway Interface) ara yüzünü kullanılmıştır (Eby, 2010).

```

PS C:\Users\Doruk_Ayberkin\Desktop\ASMAC\Taria\Proje\Hadi\ python app.py
* Serving Flask app 'app'
* Debug mode: on
WARNING: This is a development server. Do not use it in a production deployment. Use a production WSGI server instead.
* Running on http://127.0.0.1:5000
Press CTRL+C to quit
* Restarting with skat
* Debugger is active!
* Debugger PIN: 679-893-169
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:38:34] "GET / HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:38:34] "GET /static/style.css HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:38:34] "GET /static/script.js HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:38:34] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:38:34] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:38:41] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:38:49] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:38:54] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:38:59] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:31:04] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:31:09] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:31:14] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:31:19] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:31:24] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:31:29] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:31:34] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:31:39] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:31:44] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:31:49] "GET /data HTTP/1.1" 200 -
127.0.0.1 - - [01/01/2024 04:31:54] "GET /data HTTP/1.1" 200 -

```

Şekil 9. WSGI arayüzü

Akıllı tarım sistemlerinde veriler genellikle toprak ve iklim verileri olmak üzere 2 grupta incelenmektedir (Özer vd., 2022). Çalışmamızda 2000'den fazla örnekleme sahip açık kaynak bir veri kümesinden faydalanılmıştır (Ingle, 2020). Belirlenen değer aralıkları ve seçilen parametrelere uygun olarak hazırladığımız yazılım tarafında üretilen rastgele sentetik verilerin ve önerdiğimiz sistemin olası etkileri Çizelge 2'de sunulmuştur.

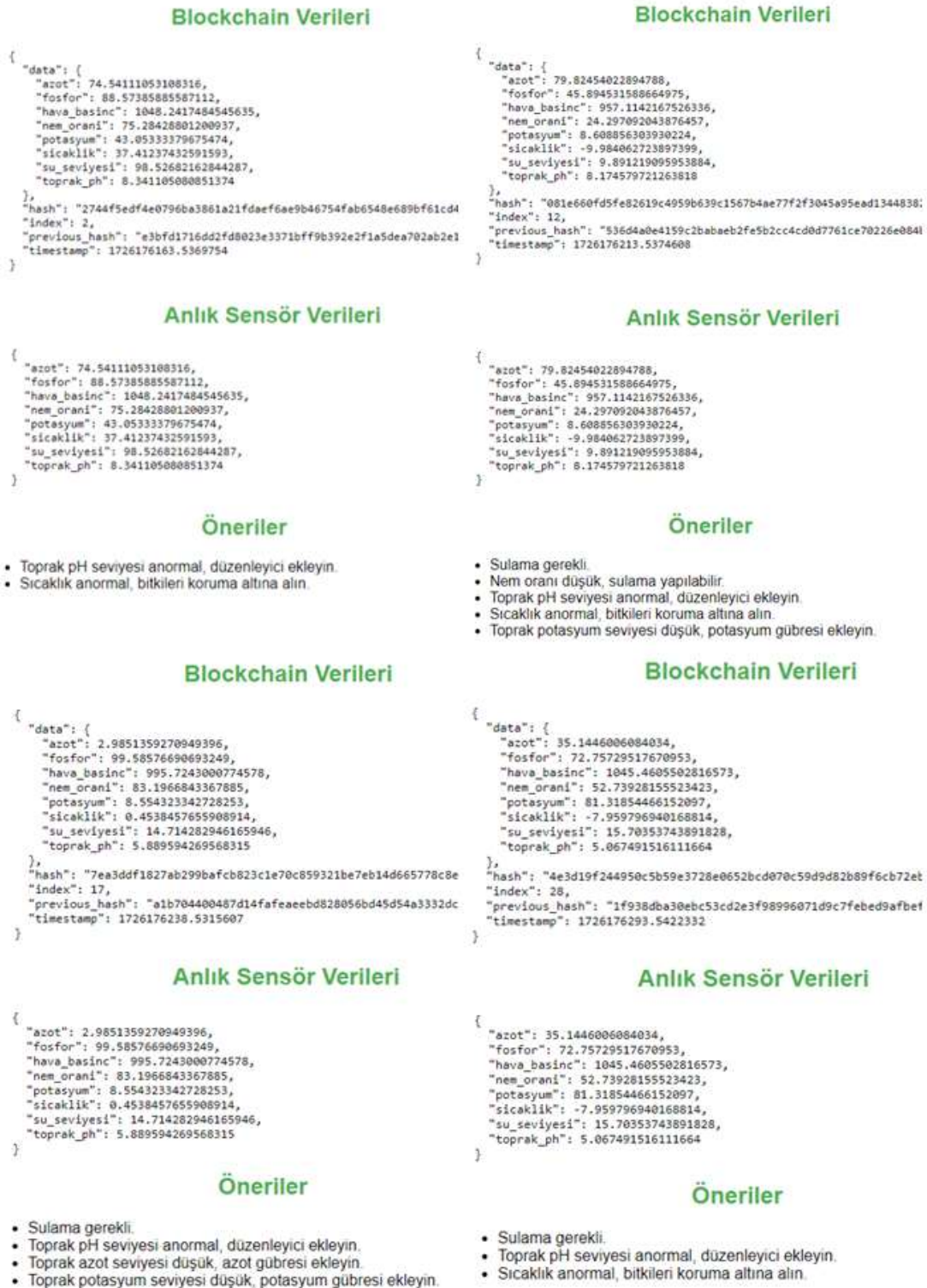
### Çizelge 2. Değerlendirme parametreleri ve olası etkileri

Tarımsal Parametreler	Olası Etkiler
Su Seviyesi (0-100cm)	Toprağın nem tutma kapasitesi ve sulama ihtiyacı analiz edilebilir.
Nem Oranı (%0-100)	Bitki sağlığı ve sulama stratejileri üzerindeki etkisi incelenebilir.
Toprak pH değeri (3.5-8.5)	Farklı pH seviyelerinin bitki büyümesi ve besin alımı üzerindeki etkileri araştırılabilir.
Sıcaklık (-10°C ile 40°C)	Ekstrem sıcaklıkların bitki gelişimi üzerindeki etkileri ve iklim değişikliğinin potansiyel sonuçları değerlendirilebilir.
Hava Basıncı (950-1050 hPa)	Hava durumu tahminleri ve bitki fizyolojisi üzerindeki etkileri incelenebilir.
Azot, Fosfor ve Potasyum seviyesi (0-100)	Besinlerin bitki büyümesi ve ürün verimi üzerindeki etkileri ölçülebilir, optimal gübreleme stratejileri geliştirilebilir.



## TarBioT KDS: Akıllı Tarım Uygulamaları için Blokzincir ve IoT teknolojileri ile Gerçek zamanlı Karar Destek Sistemi Tasarımı

Yukarıda verilen çizelgedeki parametre ve olası etkilere göre sistemin simülasyonu sırasında ortaya çıkan üç farklı ölçüme ait değerlerin olduğu ekran görüntüleri Şekil 9 'da verilmiştir.



Şekil 10. Simülasyon değerleri

Otomatik olarak toplanan sensör verileri sayesinde insan gücüne dayalı tarımsal izleme operasyonları azaltılmıştır. Bu sayede geleneksel tarımdaki dezavantajlar giderilebilecektir.

Değerlere bakıldığında 2,12,17 ve 28'inci bloklardaki zaman damgası(timestamp), mevcut bloğun şifrelenmiş değeri(hash) ile bir önceki bloğa ait şifrelenmiş değer (previous hash) görülebilir. Blokzincir

değerleri, zincir içerisine aktarılan sensör verilerinin şifrelenerek saklandığı değerlerdir. Bu sistem sayesinde veri bütünlüğü ve güvenilirliği konusunda yeni standartlar oluşturulurken, aynı zamanda tarımsal verilerin izlenebilirliği ve değiştirilemezliği konusunda da önemli avantajlar sağlanmıştır. Bu özellikleri ile, tarım sektöründe veri paylaşımı ve iş birliği için güvenilir bir altyapı oluşturma potansiyeli taşımaktadır.

Karar destek sistemi katmanı, analiz sonuçlarını pratik önerilere dönüştürerek, çiftçilerin ve tarım profesyonellerinin daha bilinçli ve veri odaklı kararlar almasına yardımcı olmaktadır. Bu özellik, tarımsal üretimde verimliliği artırırken, aynı zamanda kaynakların daha etkin kullanımını ve çevresel etkilerin azaltılmasını sağlama potansiyeline sahiptir.

Önerilen sistem, akıllı tarım sistemlerinin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve yaygınlaştırılması için değerli bilgiler sağlayabilir. Ayrıca, tarımsal üretim, sürdürülebilirlik ve gıda güvenliği üzerindeki potansiyel etkilerini anlamak için önemli veriler sunabilir. Sistemin tarım sektöründe farklı çözümleri bir araya getirerek çözebileceği bazı hedefleri şunlardır: Tarımsal verimliliği artırmak, kaynakların sürdürülebilir kullanımını sağlamak, çevresel etkileri minimize etmek, çiftçilerin karar verme süreçlerini iyileştirmek, gıda güvenliğini ve kalitesini artırmak, tarımsal üretimin dijital dönüşümünü hızlandırmak, veri odaklı tarım uygulamalarını yaygınlaştırmaktır.

## SONUÇ

Bu çalışma, tarımsal verilerin toplanmasından, güvenli bir şekilde depolanmasına, analiz edilmesine ve nihayetinde anlamlı önerilere dönüştürülmesine kadar bütüncül bir yaklaşım sunmaktadır. Bu entegre yapı, tarımsal karar verme süreçlerinde veri odaklı, güvenilir ve şeffaf bir ekosistem oluşturma potansiyeline sahiptir. Sistem özellikle, tarımsal üretimde kullanılan iklim ve toprak parametrelerinin elde edilmesi ve sonrasında güvenli bir biçimde dağıtımını üzerine yoğunlaşmaktadır. Daha önceki çalışmalardan farklı olarak, elde edilen veriler blokzincir teknolojisi sayesinde tek bir paydaş için değil sisteme dahil olan tüm paydaşlar tarafından onaylanarak sisteme dahil edilir ve paylaşılır. Bu sayede doğrulanmış, güvenli ve merkeziyetsiz tarımsal kümülatif bir bilgi bankası da kendiliğinden oluşmaktadır. Entegre karar destek sistemi verilerin, bilgiye dönüştürülmesinde etkin rol oynamaktadır.

TarBioT mevcut sistemlerden farklı olarak, kullanıcı dostu web ara yüzü, yeni teknolojileri ve detaylı analizleri kullanıcılar için erişilebilir hale getirerek, sistemin uygulanabilirliğini artırmaktadır. Bu, akademik araştırmaların sahada uygulanması ve gerçek dünya problemlerine çözüm üretilmesi açısından önemli bir köprü görevi görebilmesini sağlayacaktır.

Sistemin tarım sektöründe farklı çözümleri bir araya getirerek çözebileceği bazı hedefleri şunlardır: Tarımsal verimliliği artırmak, kaynakların sürdürülebilir kullanımını sağlamak, çevresel etkileri minimize etmek, çiftçilerin karar verme süreçlerini iyileştirmek, gıda güvenliğini ve kalitesini artırmak, tarımsal üretimin dijital dönüşümünü hızlandırmak, veri odaklı tarım uygulamalarını yaygınlaştırmaktır.

Gelecekteki araştırmalar için, blokzincir teknolojisinin tarım sektöründeki spesifik uygulama alanlarını derinlemesine inceleyerek, pilot projeler geliştirerek sonuçlarını değerlendirmeyi amaçlıyoruz. Farklı blokzincir platformlarının performans ve maliyet açısından karşılaştırmalı analizlerini gerçekleştirerek farklı makine öğrenmesi metotları ile testler gerçekleştirerek önerilen sistemin tarım sektörüne farklı etkileri de araştırılacaktır.



**KAYNAKLAR**

- Ayberkin, D., ve Özen, Ü. (2021). Blokzincir Teknolojisinin Dijital Reklam Ve Pazarlama Sektöründe Kullanımı: Modelleme Çalışması Ve Kavramsal Bir Çerçeve. *Dijital Çağda İşletmecilik Dergisi*, 4(2), 165–171. <https://doi.org/10.46238/JOBDA.1021911>
- Benos, Lefteris, Aristotelis C. Tagarakis, Georgios Dolias, Remigio Berruto, Dimitrios Kateris, ve Dionysis Bochtis. 2021. “Machine Learning in Agriculture: A Comprehensive Updated Review”. *Sensors 2021, Vol. 21, Page 3758* 21(11):3758. doi: 10.3390/S21113758. Chlingaryan, A., Sukkarieh, S., ve Whelan, B. (2018). Machine learning approaches for crop yield prediction and nitrogen status estimation in precision agriculture: A review. *Computers and Electronics in Agriculture*, 151, 61–69. <https://doi.org/10.1016/J.COMPAG.2018.05.012>
- Crosby, M., Pattanayak, P., Verma, S., ve Kalyanaraman, V. (2016). *Applied Innovation Review*. *Applied Innovation Review*, 2, 5–20.
- Eby, P. J. (2010). Python Web Server Gateway Interface. Python Enhancement Proposals. <https://peps.python.org/pep-3333/>
- Fernández-Caramés, T. M., ve Fraga-Lamas, P. (2018). A Review on the Use of Blockchain for the Internet of Things. *IEEE Access*, 6, 32979–33001. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2018.2842685>
- Ferrández-Pastor, F. J., Mora-Pascual, J., ve Díaz-Lajara, D. (2022). Agricultural traceability model based on IoT and Blockchain: Application in industrial hemp production. *Journal of Industrial Information Integration*, 29, 100381. <https://doi.org/10.1016/J.JII.2022.100381>
- Gupta, M., Abdelsalam, M., Khorsandroo, S., ve Mittal, S. (2020). Security and Privacy in Smart Farming: Challenges and Opportunities. *IEEE Access*, 8, 34564–34584. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2020.2975142>
- Huong, T. T., Huu Thanh, N., Van, N. T., Tien Dat, N., Long, N. Van, ve Marshall, A. (2018). Water and energy-efficient irrigation based on markov decision model for precision agriculture. 2018 IEEE 7th International Conference on Communications and Electronics, ICCE 2018, 51–56. <https://doi.org/10.1109/CCE.2018.8465723>
- Ingle, A. (2020). Crop Recommendation Dataset. Kaggle. <https://www.kaggle.com/datasets/atharvaingle/crop-recommendation-dataset>
- Jagtap, Santosh T., Khongdet Phasinam, Thanwamas Kassanuk, Subhesh Saurabh Jha, Tanmay Ghosh, ve Chetan M. Thakar. 2022. “Towards application of various machine learning techniques in agriculture”. *Materials Today: Proceedings* 51:793–97. doi: 10.1016/J.MATPR.2021.06.236.
- Jensen, T., Apan, A., ve Zeller, L. (2009). Crop maturity mapping using a low-cost low-altitude remote sensing system. İçinde P. Ostendorf, Bertram, Baldock, Penny, Bruce, David, Burdett, Michael and Corcoran (Ed.), *Proceedings of the 2009 Surveying and Spatial Sciences Institute Biennial International Conference (SSC 2009)* (s. 13). <https://research.usq.edu.au/item/9z98v/crop-maturity-mapping-using-a-low-cost-low-altitude-remote-sensing-system>
- Kamilaris, A., Fonts, A., ve Prenafeta-Boldó, F. X. (2019). The rise of blockchain technology in agriculture and food supply chains. *Trends in Food Science ve Technology*, 91, 640–652. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2019.07.034>
- Kassanuk, T., ve Phasinam, K. (2022). Design of blockchain based smart agriculture framework to ensure safety and security. *Materials Today: Proceedings*, 51, 2313–2316. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.11.415>
- Khanal, S., Fulton, J., ve Shearer, S. (2017). An overview of current and potential applications of thermal remote sensing in precision agriculture. *Computers and Electronics in Agriculture*, 139, 22–32. <https://doi.org/10.1016/J.COMPAG.2017.05.001>
- Lasi, H., Fettke, P., Kemper, H. G., Feld, T., ve Hoffmann, M. (2014). Industry 4.0. *Business and Information Systems Engineering*, 6(4), 239–242. <https://doi.org/10.1007/S12599-014-0334-4/FIGURES/1>

- McBratney, A., Whelan, B., Ancev, T., ve Bouma, J. (2005). Future directions of precision agriculture. *Precision Agriculture*, 6(1), 7–23. <https://doi.org/10.1007/s11119-005-0681-8>
- Munir, M. S., Bajwa, I. S., ve Cheema, S. M. (2019). An intelligent and secure smart watering system using fuzzy logic and blockchain. *Computers ve Electrical Engineering*, 77, 109–119. <https://doi.org/10.1016/J.COMPELECENG.2019.05.006>
- Nageswara Rao, R., ve Sridhar, B. (2018). IoT based smart crop-field monitoring and automation irrigation system. *Proceedings of the 2nd International Conference on Inventive Systems and Control, ICISC 2018*, 478–483. <https://doi.org/10.1109/ICISC.2018.8399118>
- Nandurkar, S. R., Thool, V. R., ve Thool, R. C. (2014). Design and development of precision agriculture system using wireless sensor network. *1st International Conference on Automation, Control, Energy and Systems - 2014, ACES 2014*. <https://doi.org/10.1109/ACES.2014.6808017>
- Navarro-Hellín, H., Martínez-del-Rincon, J., Domingo-Miguel, R., Soto-Valles, F., ve Torres-Sánchez, R. (2016). A decision support system for managing irrigation in agriculture. *Computers and Electronics in Agriculture*, 124, 121–131. <https://doi.org/10.1016/J.COMPAG.2016.04.003>
- Özer, B., Kuş, S., Yıldız, O., Üniversitesi, G., Enstitüsü, B., Sistemleri, B., Ankara, T., Fakültesi, M., Mühendisliği, B., Anahtar, K., Öz, A., Tarım, V., Madenciligi, V., Analizi, C., ve Bilgi, S. (2022). VERİ MADENCİLİĞİ YÖNTEMLERİ İLE TARIMSAL VERİ ANALİZİ: BİR AKILLI TARIM SİSTEMİ ÖNERİSİ. *Journal of Engineering Sciences and Design*, 10(4), 1417–1429. <https://doi.org/10.21923/JESD.1081814>
- Patil, A. S., Tama, B. A., Park, Y., ve Rhee, K. H. (2018). A Framework for Blockchain Based Secure Smart Green House Farming. *Lecture Notes in Electrical Engineering*, 474, 1162–1167. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-7605-3\\_185](https://doi.org/10.1007/978-981-10-7605-3_185)
- Rupnik, R., Kukar, M., Vračar, P., Košir, D., Pevec, D., ve Bosnić, Z. (2019). AgroDSS: A decision support system for agriculture and farming. *Computers and Electronics in Agriculture*, 161, 260–271. <https://doi.org/10.1016/J.COMPAG.2018.04.001>
- Sahoo, S., T. A. Russo, J. Elliott, ve I. Foster. 2017. “Machine learning algorithms for modeling groundwater level changes in agricultural regions of the U.S.” *Water Resources Research* 53(5):3878–95. doi: 10.1002/2016WR019933.
- Suraya, S., ve Sholeh, M. (2022). Designing and Implementing a Database for Thesis Data Management by Using the Python Flask Framework. *International Journal of Engineering, Science and Information Technology*, 2(1), 9–14. <https://doi.org/10.52088/IJESTY.V2I1.197>
- Tiwari, A., Sadistap, S., ve Mahajan, S. K. (2018). Development of Environment Monitoring System Using Internet of Things. *Advances in Intelligent Systems and Computing*, 696, 403–412. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-7386-1\\_35](https://doi.org/10.1007/978-981-10-7386-1_35)
- Torky, M., ve Hassanein, A. E. (2020). Integrating blockchain and the internet of things in precision agriculture: Analysis, opportunities, and challenges. *Computers and Electronics in Agriculture*, 178, 105476. <https://doi.org/10.1016/J.COMPAG.2020.105476>
- Upadhyay, A., Mukhuty, S., Kumar, V., ve Kazancoglu, Y. (2021). Blockchain technology and the circular economy: Implications for sustainability and social responsibility. *Journal of Cleaner Production*, 293, 126130. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.126130>
- Zhai, Z., Martínez, J. F., Beltran, V., ve Martínez, N. L. (2020). Decision support systems for agriculture 4.0: Survey and challenges. *Computers and Electronics in Agriculture*, 170, 105256. <https://doi.org/10.1016/J.COMPAG.2020.105256>

**Atf İçin:** Aruk, I. ve Toprak, A. N. (2025). Cilt Kanseri Tanısı için Farklı Evrişimsel Sinir Ağı Modellerinin Karşılaştırılması. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 25-38.

**To Cite:** Aruk, I. & Toprak, A. N. (2025). A Comparison of Different Convolutional Neural Network Models for Skin Cancer Diagnosis. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 25-38.

## Cilt Kanseri Tanısı için Farklı Evrişimsel Sinir Ağı Modellerinin Karşılaştırılması

İbrahim ARUK<sup>1\*</sup>, Ahmet Nusret TOPRAK<sup>1</sup>

### **Öne Çıkanlar:**

- Derin öğrenme ile cilt kanseri sınıflandırılması
- CNN modelleri kapsamlı bir şekilde karşılaştırılması
- EfficientNet-b0 modeli ile %84.00 doğruluk sağlanması

### **Anahtar Kelimeler:**

- Cilt kanseri sınıflandırması
- Evrişimsel sinir ağları
- Melanom

### **ÖZET:**

Son yıllarda, dünya genelinde cilt kanseri görülme oranında önemli bir artış gözlemlenmektedir. Cilt kanserinin zamanında ve doğru bir şekilde teşhis edilmesi, tedavi başarı oranlarını artırmakta ve aynı zamanda hastaların yaşam kalitesinin iyileşmesine büyük katkı sağlamaktadır. Geleneksel cilt kanseri tanı yöntemleri genellikle görsel değerlendirmelere dayanmakta ve öznel bir yaklaşım içermektedir. Bununla birlikte, derin öğrenme algoritmaları, cilt kanseri teşhislerinin doğruluğunu ve verimliliğini artırmak için etkili çözümler sunmaktadır. Bu çalışmada, EfficientNet, VGG, Inception, DenseNet ve DarkNet gibi gelişmiş Evrişimsel Sinir Ağı (CNN) modellerinin cilt kanseri sınıflandırmasındaki performansları incelenmiştir. Toplamda yirmi bir CNN modeli, ISIC 2017 veri seti üzerinde, veri artırma ve transfer öğrenme teknikleri kullanılarak eğitilmiş ve detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir. Deneysel sonuçlar, EfficientNet-b0 modelinin %84.00 doğruluk, %83.63 kesinlik, %74.96 duyarlılık ve %78.59 F1-skoru ile en yüksek performansı sergilediğini göstermiştir. Bu kapsamlı analiz, CNN tabanlı modellerin cilt kanseri teşhisindeki etkinliğini göstermekte ve gelecekteki araştırmalar için bu algoritmaların potansiyelini ortaya koymaktadır.

## A Comparison of Different Convolutional Neural Network Models for Skin Cancer Diagnosis

### **Highlights:**

- Skin cancer classification with deep learning
- A comprehensive comparison of CNN models
- Achieving 84.00% accuracy with EfficientNet-b0 model

### **Keywords:**

- Skin cancer classification
- Convolutional neural networks
- Melanoma

### **ABSTRACT:**

In recent years, a notable rise in the prevalence of skin cancer has been seen worldwide. Early and correct diagnosis of skin cancer improves treatment success rates and substantially enhances patients' quality of life. Traditional skin cancer diagnostic techniques generally depend on visual evaluations and include a subjective methodology. On the other hand, deep learning algorithms provide effective solutions to improve the accuracy and time of skin cancer diagnostics. This study evaluates the efficacy of advanced Convolutional Neural Network (CNN) models, including EfficientNet, VGG, Inception, DenseNet, and DarkNet, in the classification of skin cancer. Twenty-one CNN models were trained and extensively analyzed on the ISIC 2017 dataset utilizing data augmentation and transfer learning methodologies. The results of the study demonstrated that the EfficientNet-b0 model attained superior performance with an accuracy of 84.00%, precision of 83.63%, sensitivity of 74.96%, and an F1-score of 78.59%. This comprehensive study shows the efficacy of CNN-based models in skin cancer diagnosis and illustrates the promise of these algorithms for future research.

<sup>1</sup>İbrahim ARUK ([Orcid ID: 0009-0003-7483-4542](https://orcid.org/0009-0003-7483-4542)), Ahmet Nusret TOPRAK ([Orcid ID: 0000-0003-4841-9508](https://orcid.org/0000-0003-4841-9508)), Erciyes Üniversitesi, Bilgisayar Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İbrahim ARUK, e-mail: [ibrahimaruk@gmail.com](mailto:ibrahimaruk@gmail.com)

## GİRİŞ

Kanser, sağlıklı hücrelerin anormal bir şekilde hızla değişerek kontrolsüz büyümeye başlaması ile birlikte ortaya çıkmaktadır. Genellikle bu süreç sonunda bir tümör oluşumu meydana gelmektedir (Subramanian ve ark., 2024). Dünya genelinde en yaygın görülen kanser türlerinden birisi cilt kanseridir. Melanom ise cilt kanseri türleri arasında en tehlikeli ve ölümcül olanıdır. Dünya Sağlık Örgütü'ne göre, her yıl dünya genelinde yaklaşık 132.000 yeni melanom vakası teşhis edilmektedir (Wang ve ark., 2024). Sadece Amerika Birleşik Devletleri'nde, 2024 yılında tahmini 100.640 yeni vaka ön görülmeyle birlikte, erkek ve kadın olmak üzere tahmini toplam 8.290 kişinin hayatını kaybedeceği öngörülmektedir (Siegel ve ark., 2024). Cilt kanserinin ortaya çıkması ve yaygınlaşmasının başlıca nedenleri arasında ultraviyole radyasyonu (UV), genetik yatkınlık, sağlıklı yaşam tarzı ve sigara kullanımı yer almaktadır. En baskın neden olan UV, ozon tabakasının hızla incelmeye başlaması ve zararlı ışınların dünya yüzeyine ulaşması ile birlikte bu sorunu daha da kötüleştirmektedir (Hameed ve ark., 2024). Tüm bu nedenlerden dolayı cilt kanseri vakaları hızlı bir şekilde artmakta ve insan hayatını ciddi bir biçimde tehdit etmektedir.

Şekil 1'de örnek görüntüleri verilen en yaygın üç cilt kanseri türü, bazal hücreli karsinom (BCC), skuamoz hücreli karsinom (SCC) ve melanom (MEL)'dir. BCC, deri kanserlerinin büyük bir kısmını oluşturmaktadır ve genellikle cildin üst tabakasındaki bazal hücrelerden kaynaklanmaktadır. Bu kanser türü, genellikle yavaş gelişmekte ve nadiren diğer organlara yayılmaktadır. SCC, daha derin cilt katmanlarında gelişmekte ve BCC'ye göre daha agresif bir seyir izlemektedir. Ayrıca lenf nodlarına yayılma potansiyeline sahiptir. Melanom ise, cildin pigment üretiminden sorumlu melanosit hücrelerinde başlamakta ve diğer iki türden daha hızlı yayılma eğilimindedir. Melanin granül birikimi ve cildin en dış tabakasına yayılması bu duruma neden olmaktadır (Dillshad ve ark., 2023). Melanom, yüksek bir ölüm oranına sahip olmasına rağmen, erken tespit edildiğinde çoğunlukla tedavi edilebilen bir hastalıktır.



Şekil 1. Cilt kanseri türlerine ait örnek görüntüler

Dermatologlar melanomun erken evrelerinde, bu kanseri diğer iyi huylu benlerden ayırt etmede zorlanmaktadır. Uzmanlar melanom tespiti için genellikle dermoskopik görüntülerden ve biyopsiden faydalanmaktadır. Biyopsi, şüpheli bir lezyondan doku örneği alarak mikroskopik inceleme yapılmasını sağlayan bir işlemdir. Bu işlem uzman hekimler için zorlu ve zaman alıcı bir süreçtir. Ayrıca biyopsi, yüksek sağlık maliyeti ve hasta cildinde kalıcı yara izi oluşumu riski nedeniyle sıkça tercih edilmemektedir. Bunun yerine, cilt kanseri teşhisinde dermoskopik muayeneler yaygın olarak kullanılmaktadır. Dermoskopi, cilt lezyonlarının yapı, renk ve boyut gibi faktörlerin daha detaylı bir şekilde incelenmesini sağlayan bir dermoskop ile yapılmaktadır. Bu yöntem, dermatologların cilt lezyonlarını kapsamlı bir şekilde değerlendirmesine, erken tanı koymasına ve etkili tedavi planları geliştirmesine olanak tanımaktadır. Ancak, cilt lezyonlarını görsel olarak incelemek ve test etmek, biyopsi işleminde olduğu gibi dermatologlar için zaman alıcı bir süreç olup yüksek düzeyde uzmanlık



ve dikkat gerektirmektedir. Bu nedenle, cilt kanserinin erken tespiti, daha az müdahaleci ve daha etkili tedavi alternatiflerine ihtiyaç duymaktadır. Cilt kanserinin erken aşamalarda tespit ve tedavi edilmesi, genellikle başarılı sonuçlar elde etme oranını artırmaktadır. Bu durum, hastaların iyileşme sürecini hızlandırarak yaşam kalitelerini yükseltmektedir (Hameed ve ark., 2024; Hussain ve Toscano, 2024).

Son yıllarda bilgisayar destekli tanı (CAD) sistemleri, sağlık alanında ve özellikle cilt kanseri teşhis ve tedavisinde çok önemli ilerlemeler kaydetmiştir (Ozcan ve ark., 2024). Bu sistemler sayesinde uzman dermatologların cilt lezyonlarını hızlı ve doğru bir şekilde tespit etmeleri sağlanmaktadır. Görüntüden özellik çıkarma ve sınıflandırma CAD sistemlerinin temel işlemleri arasında bulunmaktadır (Toprak ve Aruk, 2024). CAD tabanlı algoritmaların performansı, heterojen ve düşük kaliteli tıbbi veriler ve dengesiz veri kümeleri nedeniyle olumsuz yönde etkilenmektedir. Makine öğrenmesinin bir alt dalı olan derin öğrenme ise CAD sistemlerine göre daha yüksek performanslar sağlamaktadır (Naeem ve Anees, 2024). Geleneksel yöntemlerdeki manuel özellik çıkarma yerine, derin öğrenme algoritmaları ham verilerden karmaşık görüntü özelliklerini hiyerarşik bir şekilde otomatik olarak öğrenmektedir. Bu modeller, büyük veri kümelerini işleme konusunda daha verimli olup, farklı hasta grupları ve görüntüleme teknikleri arasında güçlü bir genelleme yeteneği sunmaktadır. Ayrıca, sürekli öğrenme ve gelişen tıbbi uygulamalara adaptasyon, tanı doğruluğunu ve güvenilirliğini daha da iyileştirmektedir (Hermosilla ve ark., 2024).

Literatürde cilt kanseri sınıflandırması için Evrimsel Sinir Ağı (CNN) modelleri kullanılarak yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Bunlardan, Rezaoana ve ark. tarafından sunulan çalışmada, VGG-16 ve VGG-19 CNN modelleri kullanılarak dokuz farklı cilt kanseri tipi sınıflandırılmıştır. Görüntü artırma ve transfer öğrenme yöntemleriyle modelin doğruluğu artırılmıştır. Geliştirilen yöntem ile %79.45 doğruluk, %76.00 F1-skoru, %78.00 duyarlılık sonuçları elde edilmiştir. (Rezaoana ve ark., 2020). Shete ve ark. çalışmalarında CNN kullanarak cilt kanserini teşhis etmek ve çeşitli sınıflara ayırmayı amaçlamıştır. Dermoskopi görüntülerinde gürültü ve çözünürlük iyileştirilmiş, görüntü artırma yöntemleri kullanılarak veri sayısı artırılmıştır. Ayrıca transfer öğrenme yöntemi ile görüntü tanıma doğruluğu geliştirilmiştir. CNN modelinin ağırlıklı ortalama hassasiyeti %88.00, duyarlılık değeri %74.00, F1-skoru %77.00 ve ResNet modeli ile doğruluk %90.51 olarak elde edilmiştir (Shete ve ark., 2021).

Tanna ve Sharma yapmış oldukları çalışmalarında, melanom görüntü verilerini kullanarak cilt kanseri tespiti için iki yöntem önermektedir. Bu yöntemler üç katmanlı bir CNN ile basit destek vektör makinelerinin (SVM) sınıflandırıcı algoritması olarak kullanıldığı modellerdir. Geliştirilen birinci yöntem SVM sınıflandırıcısı ile %79.39 doğruluk ve 0.81 AUC elde edilmiştir. İkinci yöntem ise CNN modeli ile %84.39 doğruluk oranına ulaşmıştır (Tanna ve Sharma, 2021). Subramanian ve ark. çalışmalarında, klinik görüntülere dayalı olarak cilt kanserini tespit ve sınıflandırmak için CNN modeli kullanılmıştır. Simülasyon sonuçları, toplam on altı katmandan oluşan CNN modelin %83.04 doğruluk oranı sağladığını göstermektedir (Raja Subramanian ve ark., 2021). Yılmaz ve ark., ISIC 2017 veri setini kullanarak cilt kanseri sınıflandırması için mobil ve gömülü cihazlara uygun hafif mimariler üzerinde araştırma yapmışlardır. Toplamda üç farklı model ve her biri için üç farklı toplu iş boyutu kullanılarak dokuz model oluşturulmuştur. Sonuçlar, NASNetMobile modelinin on altı toplu iş boyutuyla en iyi performansı gösterdiğini ortaya koymuştur (Yılmaz ve ark., 2021).

Gajera ve ark., çalışmalarında sekiz güncel CNN modelinden çıkarılan derin özelliklerin etkinliğini araştırmıştır. Ayrıca, melanom tespitinde sınır yerleştirme ve normalizasyon tekniklerinin etkisini keşfetmektedirler. Deneysel sonuçlar, DenseNet-121 modelinin çok katmanlı algılayıcı ile birlikte kullanıldığında, ISIC 2017 veri setinde %81.16 doğruluk oranı ortaya koymuştur (Gajera ve ark., 2023). Al-masni ve ark., araştırmalarında bir entegre tanı çerçevesi önermiştir. Bu çerçeve, deri



lezyonlarının sınırlarını segmentasyon aşamasını ve çoklu deri lezyonlarının sınıflandırma aşamasını birleştirmektedir. Önerilen entegre derin öğrenme modeli, üç bağımsız veri seti kullanılarak değerlendirilmiştir. Sonuçlar, entegre tanı sisteminde segment edilen lezyonların, ISIC 2017 için üç sınıfta %81.57, %81.34 ve %73.44 doğruluk oranları sergilemiştir (Al-masni ve ark., 2020).

Kaur ve ark. geliştirdiği model, lezyonların otomatik segmentasyonu amacıyla atrous konvolüsyonları temel alan bir CNN yapısına sahiptir. Bu mimari, semantik segmentasyon için etkili olduğu bilinen genişletilmiş konvolüsyonlara dayanmaktadır. Model, yeni bir katman yapısı ile tasarlanmış olup, hiper parametreler ayarlanarak performansın artırılması hedeflenmiştir. ISIC 2017 veri setinde test edilen model, %81.80 ortalama Jaccard indeksi elde etmiştir (Kaur ve ark., 2022). Hayat ve ark., cilt kanseri sınıflandırmasına yönelik derin öğrenme tabanlı bir yöntem önermiştir. ISIC 2017 veri seti kullanılarak InceptionV3, EfficientNetB0, ResNet50, MobileNetV2 ve NASNetMobile modelleri ile sınıflandırma yapılmıştır. Tekli modellerde en yüksek doğruluk %69.30 ile MobileNetV2 modelinde elde edilmiştir. Beş modelin birleşiminden oluşan topluluk modeli ise %80.60 doğrulukla performans göstermiştir (Hayat, 2024). Ashraf ve ark., çalışmalarında, gelişmiş ön ve son işleme adımları içeren tamamen otomatik bir derin öğrenme tabanlı lezyon segmentasyon yöntemi sunmuştur. Yöntemde UNet, ResUNet ve ResUNet++ modelleri kullanılmıştır. Ön işleme aşamasında, gereksiz kıl yapılarının giderilmesi için morfolojik filtrelerle bir boyama algoritması birleştirilmiştir. Son işlem aşamasında ise doğruluğu artırmak amacıyla test zamanı genişletme ve koşullu rastgele alan yöntemleri uygulanmıştır. Yöntem ISIC 2016 ve ISIC 2017 veri setlerinde ortalama %85.96 ve %80.05 Jaccard indeksi elde etmiştir (Ashraf ve ark., 2022).

Cilt kanserinin teşhis ve sınıflandırma doğruluğunu artırmak, bu süreçleri dermatologlar ve hastalar için daha kolay hale getirmek amacıyla çeşitli derin öğrenme tabanlı yöntemler geliştirilmiştir. Bu çalışmanın amacı, güncel CNN modellerinin cilt kanseri sınıflandırmasındaki performanslarını incelemek ve karşılaştırmalı analizini sunmaktır. Araştırma, açık erişimli ISIC 2017 veri kümesi kullanarak yirmi bir farklı CNN modelinin eğitilmesi ve değerlendirilmesini kapsamaktadır. Çalışmanın literatüre başlıca katkıları şunlardır:

- Güncel CNN modellerinin cilt kanseri tespiti başarılarını ISIC 2017 dermatolojik veri kümesi kullanılarak karşılaştırılmaktadır.
- Veri ön işleme, veri artırma ve transfer öğrenme tekniklerinin hangi CNN modellerinin başarısı üzerinde etkili olduğuna dair analiz sunulmaktadır.
- Cilt kanseri sınıflandırmasında kullanılan farklı CNN yöntemlerinin avantajları ve sınırlamaları hakkında kapsamlı bir analiz sunulmaktadır, gelecekteki araştırmalara yeni bakış açıları kazandırılmaktadır.

Makalenin organizasyonu şu şekilde yapılandırılmıştır: Materyal ve yöntem bölümünde, derin öğrenme ve CNN modelleri, kullanılan veri seti, değerlendirme metrikleri ve yöntemler sunulmuştur. Bulgular ve tartışma bölümünde ise kapsamlı deneysel sonuçlar ele alınmıştır. Son bölüm olan sonuç kısmında ise genel bir değerlendirme yapılmış ve gelecekteki çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

## MATERYAL VE METOT

Bu bölümünde ilk olarak çalışmada CNN modellerini eğitmek ve test etmek için kullanılan veri seti sunulmaktadır. Ardından derin öğrenme, CNN yapıları ve CNN mimarilerinden bahsedilmektedir. Daha sonra, CNN modellerinin başarımlarını değerlendirmek için kullanılan performans metrikleri açıklanmaktadır. Son olarak, önerilen yaklaşımın detayları sunulmaktadır.

## Veri Seti

Bu çalışmada, Uluslararası Cilt Görüntü İş birliği (International Skin Imaging Collaboration, ISIC) tarafından sağlanan ISIC 2017 (Codella ve ark., 2018) veri setinden faydalanılmıştır. Şekil 2’de örnek görüntülerin verildiği ISIC 2017 veri seti, cilt lezyonlarının sınıflandırılmasında CNN modellerinin karşılaştırmalı analizini yürütmek için kullanılmıştır. Açık erişimli olarak yayınlanan ISIC 2017 veri seti literatürde sıkça kullanılmaktadır. Derin öğrenme modellerini eğitmek için uygun büyüklükteki bu veri setini kullanmak, cilt kanseri sınıflandırma modellerinin doğruluğunu ve genellemesini artırmada önemli avantajlar sunmaktadır.

Çizelge 1’de ISIC 2017 veri setinde bulunan üç sınıfa ait görüntülerin dağılımını sunulmaktadır. Bu tablodan da görüleceği gibi, MEL sınıfı 374 görüntü ve Seboreik keratoz (SK) 254 görüntüye sahiptir. Ayrıca Nevus (NV) sınıfı 1.372 görüntü ile veri kümesinde en fazla görüntü örneğine sahiptir. Bu dengesizlik ile sınıf başına düşen örneklerin yetersiz bir şekilde temsil edilmesi, uygun sınıflandırmayı daha zor hale getirerek modellerinin sınıflandırma performansını olumsuz yönde etkileyebilmektedir.



Şekil 2. ISIC 2017 veri setinin sınıflarına ait örnek görüntüler

Çizelge 1. ISIC 2017 veri setinin sınıflara göre görüntü sayıları

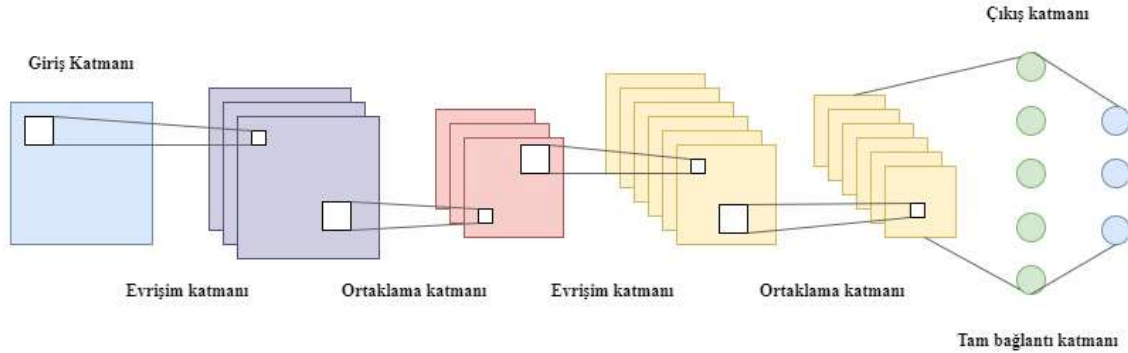
Sınıflar	Görüntü Sayısı
Melanoma	374
Nevus	1.372
Seboreik keratoz	254
Toplam	2.000

## Derin Öğrenme Mimarileri

Derin öğrenme algoritmaları, insan beynine benzer karmaşık bir mimari ile farklı verilerden öğrenme yeteneğine sahiptir. Derin öğrenme tabanlı yöntemler, tıbbi görüntü analizinde, özellikle tahmin, teşhis ve tespit gibi görevlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında, mevcut sinir ağları, özellikle cilt lezyonu sınıflandırmasında üstün performans göstermektedir (Adegun ve Viriri, 2020). Sınıflandırmanın ilk adımı, görüntünün elde edilmesi ve sınıf özelliklerinin belirlenmesini içermektedir. Derin öğrenme alanında yaygın olarak kullanılan CNN’ler, görüntü işleme ve bilgisayarla görme sorunlarını çözmek için geliştirilmiş modellerdir (Nancy ve ark., 2023).

### Evrişimsel Sinir Ağları

CNN mimarileri genellikle evrişim katmanı ile ortaklama katmanları arasındaki değişimi içermektedir (Cong ve Zhou, 2023). CNN mimarisi Şekil 3'de görüldüğü gibi beş bölümden oluşmaktadır. Bunlar: giriş katmanı, konvolüsyon katmanı, ortaklama katmanı, tam bağlantılı katman ve çıkış katmanıdır. CNN mimarileri, sinir ağı mimarilerinin tasarımında önemli bir rol oynamaktadır. Bir ağ mimarisi, katmanlar arasındaki uyum etkisini artırmalı ve ağdaki gereksiz hesaplamaları azaltmalıdır. Bu da modelin genellikle daha üstün performans sergilemesini sağlamaktadır (Cong ve Zhou, 2023).



Şekil 3. Temel CNN mimarisi (Nancy ve ark., 2023)

Evrişim katmanı, derin öğrenme mimarilerinin temel bileşenlerinden biridir ve özellikle görüntü işleme görevlerinde kritik bir rol oynamaktadır. Bu katman, giriş verisindeki yerel özellikleri tespit etmek için filtreler kullanarak görüntüyü analiz etmektedir. Her bir filtre, kenar, doku, desen gibi belirli bir özellik setini öğrenerek, giriş görüntüsündeki önemli bilgileri çıkarmaya yardımcı olmaktadır. Evrişim işlemi sonucunda elde edilen özellik haritaları, modelin daha derin katmanlarında daha karmaşık temsillerin oluşturulmasına olanak tanımaktadır. Ayrıca, evrişim katmanları, parametre paylaşımı sayesinde hesaplama verimliliğini artırmakta ve daha az bellek kullanarak derin ağların eğitimini kolaylaştırmaktadır. Bu özellikleri sayesinde, evrişim katmanları, cilt kanseri gibi karmaşık görüntü sınıflandırma görevlerinde etkili sonuçlar elde edilmesini sağlamaktadır (Dhillon ve Verma, 2020).

Her bir evrişimsel katmandan sonra, ortaklama katmanları verilerin boyutunu azaltarak en önemli bilgilerin seçilmesi sağlamaktadır. Bu azaltma, hesaplama yükünü en aza indirmek ve modelin temel özelliklere odaklanmasını artırmak için önemlidir (Musthafa ve ark., 2024).

Tam bağlantılı katmanı, genellikle ağın son kısımlarında yer alan ve tüm nöronların bir önceki katmandaki tüm nöronlarla bağlantılı olduğu bir katmandır. Bu katman, evrişim katmanları tarafından çıkarılan özellikleri alarak, bu özelliklerin sınıflandırma veya regresyon gibi nihai çıktılara dönüştürülmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Tam bağlantılı katmanı, her nöronun, giriş verisindeki tüm özelliklerle etkileşime girmesini sağlayarak, modelin daha karmaşık ilişkileri öğrenmesine yardımcı olmaktadır. Bu katman, genellikle aktivasyon fonksiyonları ile birlikte kullanılmakta ve bu sayede modelin öğrenme kapasitesi artırılmaktadır. Cilt kanseri gibi tıbbi görüntüleme uygulamalarında, tam bağlantılı katmanı, evrişim katmanlarından elde edilen özellikleri kullanarak, melanom veya diğer cilt lezyonlarının sınıflandırılmasında son karar mekanizmasını oluşturur. Bu nedenle, tam bağlantılı katmanları, derin öğrenme modellerinin genel performansını artırmada kritik bir öneme sahiptir (Musthafa ve ark., 2024).

## CNN Modelleri

Aşağıda belirtilen derin öğrenme modelleri, görüntü tanıma ve nesne tespiti alanlarında önemli katkılarda bulunmuş, çeşitli yenilikler ve teknikler içeren CNN modelleridir. Her bir modelin temel özellikleri ve yenilikçi yaklaşımları kısaca özetlenmiştir. Ayrıca CNN modellerinin katman ve parametre sayıları Çizelge 2’de verilmektedir.

EfficientNet, model boyutlandırma ve verimlilik üzerine odaklanan bir mimaridir. EfficientNet-b0, temel yapı taşları olarak derinlik, genişlik ve çözünürlük ölçeklendirmeyi birleştirmektedir. Bu model, daha az parametre ile yüksek doğruluk elde etmeyi amaçlamaktadır. b1'den b8'e kadar her bir versiyon, daha fazla parametre ve katman sayısı ile artan performans sunmaktadır (Tan ve Le, 2019). Inception mimarisi, çoklu filtre boyutlarını aynı katmanda kullanarak, farklı ölçeklerdeki özellikleri öğrenme yeteneği sunmaktadır. Inceptionv3, bu mimarinin en çok bilinen versiyonlarından biridir. Inceptionv4 ve InceptionResNetv2, daha da derinleşmiş yapılar ve yoğun bağlantılar ile performansı artırmayı hedefleyen mimarileridir (Szegedy ve ark., 2016). Xception, derin ayrıştırılabilir konvolüsyonlar kullanarak, özellik çıkarımını optimize eden bir mimaridir. Bu yaklaşım, modelin hesaplama verimliliğini artırırken, daha az parametre ile daha yüksek performans elde etmeyi mümkün kılmaktadır. Xception, özellikle büyük veri setlerinde derin öğrenme uygulamaları için etkili bir çözüm sunmaktadır (Chollet, 2016).

**Çizelge 2.** CNN modellerinin katman sayıları ile parametre sayıları

CNN Modelleri	Katman Sayısı	Parametre Sayısı (Milyon)
EfficientNet-b0	82	5.3
EfficientNet-b1	88	7.8
EfficientNet-b2	93	9.2
EfficientNet-b3	100	12
EfficientNet-b4	108	19
EfficientNet-b5	118	30
EfficientNet-b6	132	43
EfficientNet-b7	138	66
EfficientNet-b8	146	90
Inception-v3	159	24
Inception-v4	155	48
InceptionResNet-v2	164	56
Xception	126	23
VGG-13	13	133
VGG-16	16	138
VGG-19	19	143
DarkNet53	53	41
CSPDarkNet53	53	36
DenseNet121	121	8
DenseNet169	169	14
DenseNet201	201	20

VGG modeli, derin öğrenmede basit ama etkili bir yapı sunmaktadır. VGG13, VGG16 ve VGG19 versiyonları derinlik artışı ile model performansını artırmaktadır. Bu modeller, küçük filtre boyutları kullanarak derinlik kazandırmakta ve katmanlar arası yoğun bağlantılar ile özellik öğrenimini geliştirmektedir (Simonyan ve Zisserman, 2014). DarkNet, özellikle YOLO nesne tespiti algoritması için geliştirilmiş bir mimaridir. DarkNet53, derin öğrenme uygulamalarında yüksek hız ve doğruluk sağlamaktadır. CSPDarkNet53, bu yapının daha verimli bir versiyonudur ve özelliklerin daha iyi öğrenilmesi için parçalı yapılar kullanmaktadır (Redmon ve Farhadi, 2018). DenseNet, her katmanın önceki katmanlardan gelen tüm özellik haritalarını kullanmasına olanak tanıyan yoğun bağlantılar içeren bir mimaridir. DenseNet121, DenseNet169 ve DenseNet201 mimarileri, daha az parametre ile daha fazla bilgi akışı sağlamayı hedeflemektedir (Huang ve ark., 2016).

## Performans Metrikleri

Modellerin sınıflandırma performansını ve etkinliklerini doğru bir şekilde değerlendirmek için bazı metrikler gerekmektedir. Bu çalışmada, cilt kanseri sınıflandırması için karşılaştırdığımız modeller yaygın olarak kullanılan metrikler kullanılarak değerlendirilmiştir. Modellerinin performans değerlendirmesinde başlıca kullanılan metrikler arasında doğruluk, kesinlik, duyarlılık, F1-skoru yer almaktadır. Gerçek Negatif (TN) değeri, doğru şekilde tespit edilen sınıf dışı görüntülerinin toplam sayısını, Gerçek Pozitif (TP) ise doğru tespit edilen sınıfa ait görüntülerinin toplam sayısını ifade eder. Yanlış Negatif (FN), yanlış şekilde sınıf dışı olarak belirlenen görüntü sayısını ve Yanlış Pozitif (FP) ise yanlış şekilde sınıf içi olarak tespit edilen sınıf dışı görüntüleri belirlemektedir.

Doğruluk, Denklem 1'de gösterildiği gibi, gerçek tahminlerin toplam sayısının tahmin edilen görüntülerin toplam sayısına oranıdır.

$$\text{Doğruluk} = \frac{TP+TN}{TP+TN+FP+FN} \quad (1)$$

Denklem 2'de gösterilen kesinlik, doğru tespit edilen pozitif vakaların, gerçek pozitifler ile yanlış pozitiflerin toplamına oranıdır.

$$\text{Kesinlik} = \frac{TP}{TP+FP} \quad (2)$$

Duyarlılık, Denklem 3'de görüldüğü gibi, gerçek pozitiflerin sayısının, pozitif olarak sınıflandırılması beklenen tüm örnek sayılarının toplamına bölerek hesaplanmaktadır.

$$\text{Duyarlılık} = \frac{TP}{TP+FN} \quad (3)$$

Denklem 4'de görülen F1-skor, kesinlik ve duyarlılığın harmonik ortalamasına eşittir. Dengesiz veri setlerinde daha iyi bir performans ölçütü sağlamaktadır.

$$F1 - \text{skor} = 2 \times \frac{\text{Kesinlik} \times \text{Duyarlılık}}{\text{Kesinlik} + \text{Duyarlılık}} \quad (4)$$

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, cilt kanseri teşhisinde kullanılan derin öğrenme tabanlı CNN modellerinin performans sonuçları sunulmakta ve bu sonuçların klinik uygulamalar üzerindeki etkileri tartışılmaktadır. ISIC 2017 veri seti üzerinde gerçekleştirilen deneyler, farklı CNN mimarilerinin doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve F1-skoru gibi temel metrikler açısından nasıl bir performans sergilediğini ortaya koymaktadır.

### Deney Ortamı

Çalışmamız için yapılan tüm değerlendirmeler, Intel Core i5 13600K işlemciye sahip, 32 GB DDR5 RAM kapasiteli ve grafik kartı olarak NVIDIA RTX 3090 GPU içeren Ubuntu 22.04 işletim sistemine sahip bir bilgisayarda gerçekleştirilmiştir. Deneyler, NVIDIA CUDA desteğine sahip PyTorch altyapısı ile birlikte yürütülmüştür. Eğitim ve test verisi için tutarlı ve adil sonuçlar elde etmek için tüm modeller aynı parametreler kullanılarak değerlendirilmiştir.

### Veri Ön İşleme ve Veri Artırma

Görüntü ön işleme süreci, derin öğrenme modellerinin oluşturulmasında oldukça zorlu bir aşama olarak kabul edilmektedir. Bu aşamada, istenmeyen gürültülerin ortadan kaldırılması, düşük kaliteli veya güvenilir olmayan piksel verilerinin çıkarılması ve görüntülerin belirli kriterlere göre ölçeklendirilmesi sağlanmaktadır. Temel ön işleme unsurları arasında veri artırma ve yeniden ölçeklendirme işlemleri yer almaktadır. Ayrıca otomatik, esnek ve hassas bir veri işleme yöntemi



sunmaktadır. Çalışmamızda ISIC 2017 veri setinde bulunan farklı çözünürlükteki tüm görüntüler,  $224 \times 224 \times 3$  boyutlarına dönüştürülmüştür.

Derin öğrenme modellerinin başarısı, çoğu zaman veri setinin büyüklüğü ve çeşitliliğine bağlıdır. Bu unsurlar modellerin aşırı öğrenmesini önlemede kritik bir rol oynamaktadır. Tıbbi alanlarda ve özellikle cilt kanseri sınıflandırması alanında, yeterli etiketlenmiş veri toplamak zorlu bir süreçtir. Bu sorunu aşmak için çeşitli veri artırma teknikleri kullanılmaktadır. Bu sayede, veri setini yapay olarak genişleterek, modellerin daha sağlam ve genelleştirilebilir özellikler öğrenmesine olanak tanımaktadır. Cilt kanseri lezyonlarını simüle etmek için görüntülerin döndürülmesi, yeniden boyutlandırılması ve renklerinin değiştirilmesi gibi işlemler yapılabilir. Böylece, model daha çeşitli örüntüler öğrenerek daha doğru sınıflandırma gerçekleştirebilir.

Veri artırma, modelin performansını artırmak amacıyla elde edilen verilerin çeşitliliğini artırmaya yönelik tekniklerdir. Döndürme, kırpma, ölçeklendirme, yansıtma ve gürültü ekleme gibi yöntemler, cilt lezyonlarının sınıflandırma performansını arttırmaktadır. Veri artırma işlemi, ön işleme sonrası çevrimiçi veya çevrimdışı gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada, veri setine çevrimiçi veri artırma yöntemi uygulanmıştır. Eğitim sürecinde, tüm görüntülere aynı işlemin uygulanması, modellerin adil bir değerlendirmesini sağlamak açısından önemlidir.

Kullanılan açık erişimli veri seti, rastgele üç farklı alt kümeye ayrılmıştır. Eğitim seti, tüm veri setinin %70'lik kısmını içermekte ve model parametrelerini ayarlamak için kullanılmaktadır. %15'lik oran, model için en uygun hiperparametreleri seçmek ve genelleme ile aşırı öğrenmeyi kontrol etmek amacıyla doğrulama seti olarak ayrılmıştır. Geri kalan %15'lik kısım ise test seti olarak kullanılmakta ve daha önce görülmemiş verilerle modelin objektif bir değerlendirmesi gerçekleştirilmektedir. Çizelge 3'de veri setinin eğitim, doğrulama ve test verisi olarak ayrıldıktan sonra sınıf başına düşen görüntü sayıları verilmektedir.

**Çizelge 3.** ISIC 2017 veri setinin eğitim, doğrulama, test ve toplam dağılımı

Veri seti bölümleri	MEL	NV	SK	Toplam
Eğitim verisi (%70)	262	960	178	1.400
Doğrulama verisi (%15)	56	206	38	300
Test verisi (%15)	56	206	38	300
Toplam (%100)	374	1.372	254	2.000

### Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Bu bölümde, ISIC 2017 veri seti üzerinde EfficientNet (b0 – b8), Inception (v3-v4), InceptionResNet-v2, Xception, VGG (13-16-19), DarkNet53, CSPDarkNet53 ve DenseNet(121-169-201) olmak üzere toplam yirmi bir adet CNN modelinin performans sonuçları ve değerlendirmeleri sunulmaktadır. Çizelge 4'de bu CNN mimarilerinin doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve F1-skora göre performanslarını karşılaştırmaktadır. Her bir modelin dört temel metrik açısından nasıl bir performans sergilediği incelendiğinde, özellikle öne çıkan ve düşük performans gösteren modeller belirginleşmektedir. Ayrıca karışıklık matrisi, sınıflandırma modelinin performansını değerlendirmek için kullanılan bir araçtır. Modelin tahminlerinin gerçek değerlerle karşılaştırılmasını sağlamaktadır. Performans metriklerine ek olarak bu bölümde seçilen bazı modellerin karmaşıklık matrisi analizlerine yer verilmiştir.

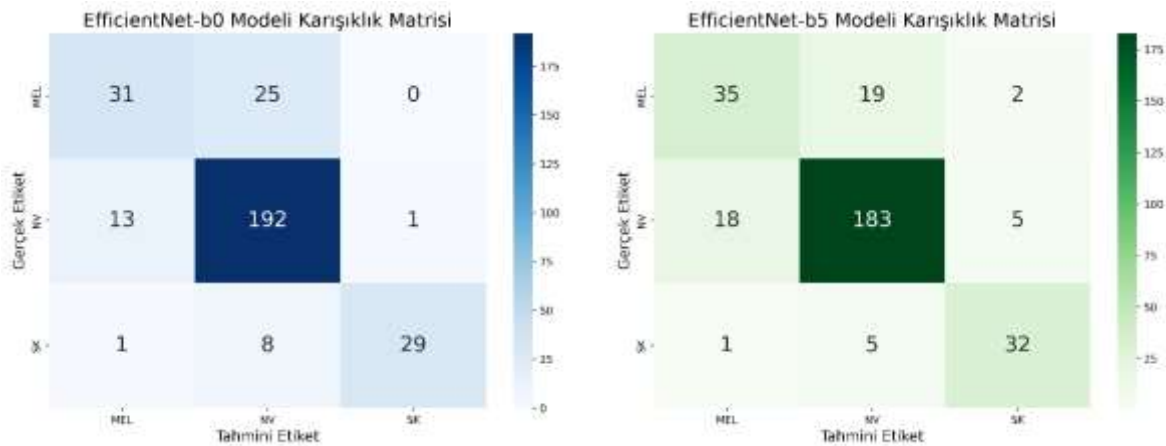
Çizelge 4'deki veriler incelendiğinde, doğruluk ve diğer metrikler açısından en iyi performans gösteren modeller, EfficientNet-b0 ve EfficientNet-b5 olmuştur. EfficientNet-b0 modeli %84.00 doğrulukla en yüksek değere sahiptir ve F1-skorda %78.59, kesinlikte %83.63 ve duyarlılıkta %74.96 ile dengeli bir performans sunmaktadır. EfficientNet-b5 ise %83.33 doğruluk ile en yüksek performans

açısından ikinci sırada yer almakta olup, duyarlılıkta en yüksek değerlerden biri olan %78.52'yi elde ederek güçlü bir performans sergilemiştir. Ayrıca F1-skorda %78.46 ve kesinlikte %78.42 ile diğer metriklerde de iyi bir denge yakalamıştır. Bu iki model, özellikle doğruluk ve F1-skor bakımından diğer modellere nazaran dikkat çekmektedir.

**Çizelge 4.** ISIC 2017 veri seti üzerinde CNN modellerinin performans sonuçları

CNN Modelleri	Doğruluk (%)	Kesinlik (%)	Duyarlılık (%)	F1-skor (%)
EfficientNet-b0	84.00	83.63	74.96	78.59
EfficientNet-b1	82.00	78.59	73.53	75.49
EfficientNet-b2	82.33	78.85	72.70	75.19
EfficientNet-b3	82.00	79.25	71.95	74.52
EfficientNet-b4	82.67	79.75	71.99	74.83
EfficientNet-b5	83.33	78.42	78.52	78.46
EfficientNet-b6	81.00	75.76	72.48	73.15
EfficientNet-b7	81.33	77.96	70.91	72.94
EfficientNet-b8	82.67	81.31	69.59	74.05
Inception-v3	80.67	74.10	72.63	73.23
Inception-v4	79.33	76.14	66.36	69.96
InceptionResNet-v2	79.00	71.78	67.20	68.64
Xception	82.33	77.41	74.73	75.99
VGG-13	79.33	73.46	70.68	71.93
VGG-16	81.67	76.54	74.24	74.96
VGG-19	75.67	68.47	64.56	65.80
DarkNet53	83.33	77.58	76.20	76.41
CSPDarkNet53	82.33	79.39	73.72	76.19
DenseNet121	80.33	75.34	71.29	72.34
DenseNet169	80.33	75.65	69.71	71.37
DenseNet201	81.67	76.56	72.96	74.44

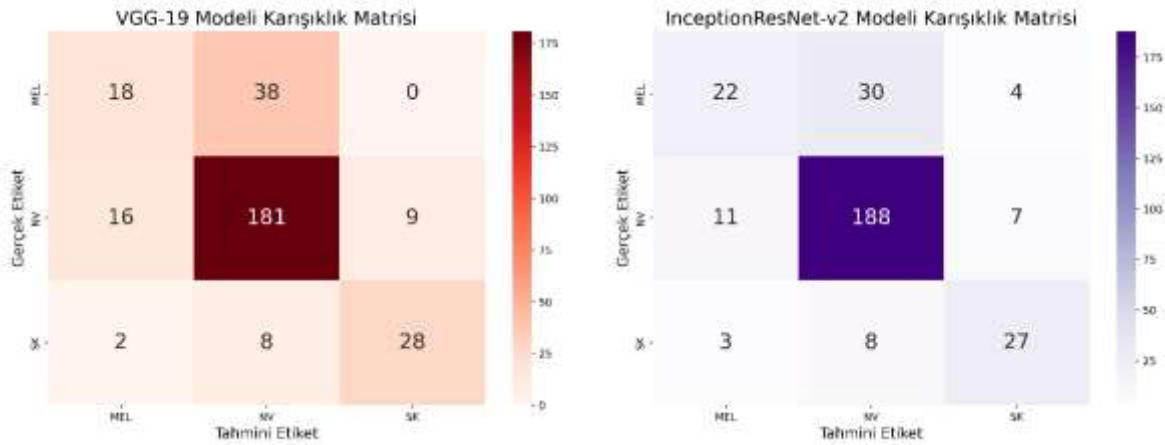
Şekil 4'de görülen EfficientNet-b0 modelinin karışıklık matrisi incelendiğinde, bu modelin toplam 300 görüntüden oluşan test setinde TP değeri MEL sınıfında 31 olarak belirlenirken, FP değeri 25 olarak kaydedilmiştir. NV sınıfında 192 TP ile etkileyici bir performans sergileyen model, yalnızca 14 görüntüyü yanlış sınıflandırmıştır. SK sınıfında ise 29 TP değeri elde edilmiş, 9 görüntü FP olarak tanımlanmıştır. Bu bulgular, EfficientNet-b0 modelinin NV sınıfını oldukça iyi tanımladığını göstermektedir. Ayrıca Şekil 4'de verilen EfficientNet-b5 modelinin sonuçları göre, MEL sınıfında 35 TP ile 21 görüntü FP olarak sınıflandırılmıştır. NV sınıfında 183 TP kaydedilmiş ve 23 görüntü yanlış sınıflandırılmıştır. SK sınıfında 32 TP değeri ile 6 FP durumu yaşanmıştır. Bu sonuçlar, EfficientNet-b5'in genel olarak güçlü bir performansa sahip olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.** EfficientNet-b0 ve EfficientNet-b5 CNN modellerinin karışıklık matrisi

Genel metriklere göre ISIC 2017 veri seti üzerinde en kötü performans gösteren modeller, VGG-19 ve InceptionResNet-v2 olmuştur. VGG-19 modeli, %75.67 doğrulukla en düşük değeri almış olup, F1-skoru sadece %65.80 ile sınırlı kalmıştır. %68.47 kesinlik ve %64.56 duyarlılık metrikleri açısından da en düşük değerleri sunmaktadır. Benzer şekilde, InceptionResNet-v2 modeli %79.00 doğruluk ve %68.64 F1-skoru ile performansı diğer modellere kıyasla düşük kalmış ve kesinlikte %71.78, duyarlılıkta %67.20 gibi daha alt seviyelerde bir performans göstermiştir.

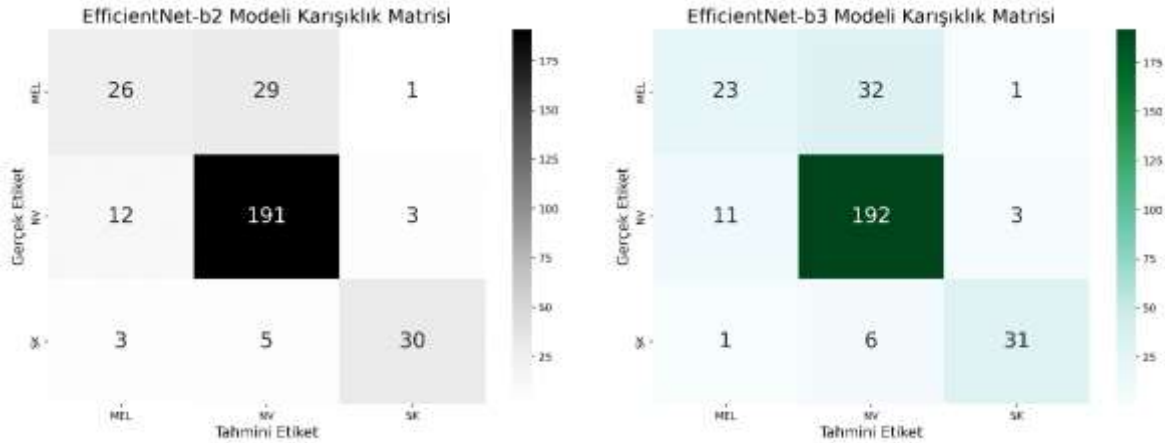
Şekil 5’de verilen VGG-19 modelinin karışıklık matrisine bakıldığında, MEL sınıfında 18 TP değeri kaydedilmiş ve 38 görüntü FP olarak atanmıştır. NV sınıfında ise 181 TN ile güçlü bir performans sergileyen model, 25 görüntüyü FP şekilde sınıflandırmıştır. SK sınıfında 28 TP değeri elde edilirken, 10 görüntü FP olarak tanımlanmıştır. Bu sonuçlar, VGG-19’un MEL sınıfında zayıf bir performans gösterdiğini, ancak genel olarak NV sınıfında oldukça iyi bir doğruluk sağladığını ortaya koymaktadır. InceptionResNet-v2 Şekil 5’deki karışıklık matrisinde ise, MEL sınıfında 22 TP değeri elde edilirken, 34 görüntü FP olarak sınıflandırılmıştır. NV sınıfında 188 TP kaydedilmiş ve yalnızca 18 görüntü FP durumuna düşmüştür. SK sınıfında 27 TP ile 11 FP durumu yaşanmıştır. Bu veriler, modelin NV sınıfında güçlü bir performans sergilediğini, ancak MEL sınıfında daha fazla iyileştirmeye ihtiyaç duyduğunu göstermektedir.



Şekil 5. VGG-19 ve InceptionResNet-v2 CNN modellerinin karışıklık matrisi

EfficientNet-b2 ve EfficientNet-b3 birbirine çok yakın performans sergileyen modeller arasında göze çarpmaktadır. EfficientNet-b2 modeli %82.33 doğruluk, %75.19 F1-skoru, %78.85 kesinlik ve %72.70 duyarlılık değerlerine sahipken, EfficientNet-b3 modeli %82.00 doğruluk, %74.52 F1-skoru, %79.25 kesinlik ve %71.95 duyarlılık sunmaktadır. Bu iki model, özellikle doğruluk ve kesinlik değerlerinde birbirine çok yakın performans sergileyerek benzer seviyede sonuçlar vermiştir.

EfficientNet-b2 modelinin Şekil 6’da görülen karışıklık matrisinde, MEL sınıfında 26 TP değeri ile 30 görüntü FP olarak sınıflandırılmıştır. NV sınıfında 191 TP kaydedilirken, yalnızca 15 görüntü FP olarak tanımlanmıştır. SK sınıfında ise 30 TP değeri elde edilmiş, ancak 8 görüntü FP olarak belirlenmiştir. Bu veriler, EfficientNet-b2’nin NV sınıfındaki yüksek doğruluğunu, ancak MEL sınıfında bazı zayıflıklar sergilediğini göstermektedir. Son olarak, Şekil 6’da verilen EfficientNet-b3 modelinin karışıklık matrisine bakıldığında, MEL sınıfında 23 TP ile 33 görüntü FP olarak tanımlanmıştır. NV sınıfında 192 TN kaydedilirken, yalnızca 14 görüntü FP durumu yaşanmıştır. SK sınıfında 31 TP değeri elde edilirken, 7 görüntü FP olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, EfficientNet-b3 modelinin NV sınıfında sağlam bir performans sergilediğini, ancak MEL sınıfında daha fazla hata yaptığını ortaya koymaktadır.



Şekil 6. EfficientNet-b2 ve EfficientNet-b3 CNN modellerinin karışıklık matrisi

Genel olarak, Çizelge 4’de yer alan tüm modeller çeşitli metriklerde farklılıklar göstermektedir. Örneğin, EfficientNet-b0 doğruluk açısından en iyi sonucu elde ederken, EfficientNet-b5 duyarlılıkta öne çıkmıştır. EfficientNet-b8, kesinlik açısından %81.31 ile en yüksek değeri alırken, duyarlılıkta %69.59 gibi daha düşük bir performans sergileyerek belirli bir denge sağlayamamıştır. DarkNet53 modeli ise %83.33 doğruluk ve %76.41 F1-skoruyla yüksek bir performans göstermekte, duyarlılık ve kesinlik açısından da dengeli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.

## SONUÇ

Bu çalışmada cilt kanseri teşhisinde kullanılan derin öğrenme tabanlı CNN modellerinin performansı kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular, EfficientNet-b0 modelinin %84.00 doğruluk oranıyla en yüksek başarıyı gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu sonuç, derin öğrenme tekniklerinin cilt kanseri sınıflandırmasında etkinliğini ve potansiyelini vurgulamaktadır. Ayrıca, diğer modellerin performansları arasında belirgin farklılıklar gözlemlenmiş, özellikle VGG-19 ve InceptionResNet-v2 modellerinin daha düşük başarı oranları dikkat çekmiştir. Bu durum, cilt kanseri teşhisinde kullanılan yöntemlerin sürekli olarak geliştirilmesi ve optimize edilmesi gerektiğini göstermektedir.

Gelecekteki araştırmalarda, bu alandaki gelişmeleri daha da ileriye taşımak için daha geniş ve çeşitli veri setlerinin kullanılması, model performansının artırılmasına katkı sağlayacaktır. Ayrıca, transfer öğrenme ve veri artırma tekniklerinin daha çeşitli varyasyonları ile bu modellerin doğruluğu artırılabilir. Ayrıca, derin öğrenme algoritmalarının, farklı cilt kanseri türlerini ayırt etme yeteneklerini daha iyi değerlendirmek için hibrid model yaklaşımları ve topluluk öğrenme yöntemleri üzerinde çalışmalar yapılabilir. Böylece, farklı mimarilerin güçlü yönlerinden faydalanarak daha yüksek başarı oranlarına ulaşılmasını sağlayabilir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Adegun, A. A. ve Viriri, S. (2020) “FCN-Based DenseNet Framework for Automated Detection and Classification of Skin Lesions in Dermoscopy Images”, *IEEE Access*, 8, 150377-150396.

- Al-masni, M. A., Kim, D. H. ve Kim, T. S. (2020) "Multiple skin lesions diagnostics via integrated deep convolutional networks for segmentation and classification", *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 190.
- Ashraf, H., Waris, A., Ghafoor, M. F., Gilani, S. O. ve Niazi, I. K. (2022) "Melanoma segmentation using deep learning with test-time augmentations and conditional random fields", *Scientific Reports*, 12(1).
- Chollet, F. (2016) "Xception: Deep Learning with Depthwise Separable Convolutions".
- Codella, N. C. F., Gutman, D., Celebi, M. E., Helba, B., Marchetti, M. A., Dusza, S. W., Kalloo, A., Liopyris, K., Mishra, N., Kittler, H. ve Halpern, A. (2018) "Skin lesion analysis toward melanoma detection: A challenge at the 2017 International symposium on biomedical imaging (ISBI), hosted by the international skin imaging collaboration (ISIC)", *2018 IEEE 15th International Symposium on Biomedical Imaging (ISBI 2018)*, 168-172.
- Cong, S. ve Zhou, Y. (2023) "A review of convolutional neural network architectures and their optimizations", *Artificial Intelligence Review*, 56(3), 1905-1969.
- Dhillon, A. ve Verma, G. K. (2020) "Convolutional neural network: a review of models, methodologies and applications to object detection", *Progress in Artificial Intelligence*, 85-112.
- Dillshad, V., Khan, M. A., Nazir, M., Saidani, O., Alturki, N. ve Kadry, S. (2023) "D2LFS2Net: Multi-class skin lesion diagnosis using deep learning and variance-controlled Marine Predator optimisation: An application for precision medicine", *CAAI Transactions on Intelligence Technology*, 1-16.
- Gajera, H. K., Nayak, D. R. ve Zaveri, M. A. (2023) "A comprehensive analysis of dermoscopy images for melanoma detection via deep CNN features", *Biomedical Signal Processing and Control*, 79.
- Hameed, M., Zameer, A. ve Zahoor Raja, M. A. (2024) "A Comprehensive Systematic Review: Advancements in Skin Cancer Classification and Segmentation Using the ISIC Dataset", *CMES - Computer Modeling in Engineering and Sciences*, 2131-2164.
- Hayat, S. N. (2024) "Skin Cancer Detection Approach Using Convolutional Neural Network Artificial Intelligence", *IJIS: International Journal of Informatics and Information Systems*, 7(2), 46-54.
- Hermosilla, P., Soto, R., Vega, E., Suazo, C. ve Ponce, J. (2024) "Skin Cancer Detection and Classification Using Neural Network Algorithms: A Systematic Review", *Diagnostics*.
- Huang, G., Liu, Z., van der Maaten, L. ve Weinberger, K. Q. (2016) "Densely Connected Convolutional Networks".
- Hussain, S. I. ve Toscano, E. (2024) "An Extensive Investigation into the Use of Machine Learning Tools and Deep Neural Networks for the Recognition of Skin Cancer: Challenges, Future Directions, and a Comprehensive Review", *Symmetry*.
- Kaur, R., GholamHosseini, H., Sinha, R. ve Lindén, M. (2022) "Automatic lesion segmentation using atrous convolutional deep neural networks in dermoscopic skin cancer images", *BMC Medical Imaging*, 22(1).
- Musthafa, M. M., T R, M., V, V. K. ve Guluwadi, S. (2024) "Enhanced skin cancer diagnosis using optimized CNN architecture and checkpoints for automated dermatological lesion classification", *BMC Medical Imaging*, 24(1), 201.



- Naeem, A. ve Anees, T. (2024) "DVFNet: A deep feature fusion-based model for the multiclassification of skin cancer utilizing dermoscopy images", *PLoS ONE*, 19(3 March), 1-27.
- Nancy, V. A. O., Prabhavathy, P., Arya, M. S. ve Ahamed, B. S. (2023) "Comparative study and analysis on skin cancer detection using machine learning and deep learning algorithms", *Multimedia Tools and Applications*, 82(29), 45913-45957.
- Ozcan, T., Toprak, A. N., Aruk, I., Sahin, O. ve Ozcan, I. (2024) "Applications of deep learning techniques in healthcare systems: A review", *Journal of Clinical Practice & Research*, 45(5).
- Raja Subramanian, R., Achuth, D., Shiridi Kumar, P., kumar Reddy, K. N., Amara, S. ve Chowdary, A. S. (2021) "Skin cancer classification using Convolutional neural networks", *Proceedings of the Confluence 2021: 11th International Conference on Cloud Computing, Data Science and Engineering*, 13-19.
- Redmon, J. ve Farhadi, A. (2018) "YOLOv3: An Incremental Improvement".
- Rezaoana, N., Hossain, M. S. ve Andersson, K. (2020) "Detection and Classification of Skin Cancer by Using a Parallel CNN Model", *Proceedings of 2020 IEEE International Women in Engineering (WIE) Conference on Electrical and Computer Engineering, WIECON-ECE 2020*, 380-386.
- Shete, A. S., Sanjay Rane, A., Gaikwad, P. S. ve Patil, M. H. (2021) "DETECTION OF SKIN CANCER USING CNN ALGORITHM", *International Journal Of Advance Scientific Research And Engineering Trends*, 6(5), 2456-0774.
- Siegel, R. L., Giaquinto, A. N. ve Jemal, A. (2024) "Cancer statistics, 2024", *CA: A Cancer Journal for Clinicians*, 74(1), 12-49.
- Simonyan, K. ve Zisserman, A. (2014) "Very Deep Convolutional Networks for Large-Scale Image Recognition".
- Subramanian, B., Muthusamy, S., Thangaraj, K., Panchal, H., Kasirajan, E., Marimuthu, A. ve Ravi, A. (2024) "A Novel Approach Using Transfer Learning Architectural Models Based Deep Learning Techniques for Identification and Classification of Malignant Skin Cancer", *Wireless Personal Communications*, 134(4), 2183-2201.
- Szegedy, C., Vanhoucke, V., Ioffe, S. ve Shlens, J. (2016) *Rethinking the Inception Architecture for Computer Vision*.
- Tan, M. ve Le, Q. V. (2019) "EfficientNet: Rethinking Model Scaling for Convolutional Neural Networks".
- Tanna, R. ve Sharma, T. (2021) "Binary Classification of Melanoma Skin Cancer using SVM and CNN", *Proceedings - 2021 1st IEEE International Conference on Artificial Intelligence and Machine Vision, AIMV 2021*.
- Toprak, A. N. ve Aruk, I. (2024) "A Hybrid Convolutional Neural Network Model for the Classification of Multi-Class Skin Cancer", *International Journal of Imaging Systems and Technology*, 34(5), e23180.
- Wang, R., Chen, X., Wang, X., Wang, H., Qian, C., Yao, L. ve Zhang, K. (2024) "A novel approach for melanoma detection utilizing GAN synthesis and vision transformer", *Computers in Biology and Medicine*, 176, 108572.
- Yilmaz, A., Kalebasi, M., Samoylenko, Y., Guvenilir, M. E. ve Uvet, H. (2021) "Benchmarking of Lightweight Deep Learning Architectures for Skin Cancer Classification using ISIC 2017 Dataset".

**Atf İçin:** Çetiner, H. ve Metlek, S. (2025). SAHRAN: Dikkat Tabanlı Tekrarlayan Sinir Ağı ile Hotel Yorumlarının Duygu Analizi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 39-56.

**To Cite:** Çetiner, H. & Metlek, S. (2025). SAHRAN: Sentiment Analysis of Hotel Reviews with Attention-Based Recurrent Neural Network. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 39-56.

## SAHRAN: Dikkat Tabanlı Yinelemeli Sinir Ağı ile Hotel Yorumlarının Duygu Analizi

Halit ÇETİNER<sup>1\*</sup>, Sedat METLEK<sup>2</sup>

### Öne Çıkanlar:

- BiGRU ve BiLSTM ağları
- Nokta çarpım tabanlı bir dikkat mekanizması
- Word2vec kelime gömme katmanı

### Anahtar Kelimeler:

- RNN
- Derin öğrenme
- BiGRU
- BiLSTM
- Doğal dil işleme

### ÖZET:

Bir kullanıcının herhangi bir amaç içerisinde bulunan web sayfasında ifade edeceği yorumları otomatik olarak duygu yönünden analiz etmek hızla genişleyen önemli bir araştırma alanıdır. Literatürdeki adıyla metin duygu analizi, herhangi bir amaç ile tanımlanan yorumlardaki kullanıcıların duygusal eğilimlerini belirleyebilmeyi sağlayan bir tekniktir. Tatil siteleri, alışveriş sayfaları, sosyal medya, marka yorumları, finans yorumları, sağlık siteleri, siyaset sayfaları gibi binlerce insanın faydalandığı web sayfalarındaki içeriklerin kullanıcılar tarafından yorumlanması gerçekleştirilmektedir. Yapılan yorumlar, herhangi bir şekilde bu hizmetlerden faydalanmak isteyen bir kullanıcıyı doğrudan etkileme özelliğine sahiptir. Bu sebeplerden dolayı yorumların otomatik incelenmesinde insanların yorumlarındaki duygularını incelemek önem arz etmektedir. Yinelemeli Sinir Ağı (RNN) tabanlı mimariler Doğal Dil İşleme (NLP) problemlerinin çözümünde dikkat çekici başarılar sağlamıştır. Bu makale kapsamında tripadvisor web sayfasından elde edilen halka açık bir veriseti üzerinde çalışıp duygu analizi gerçekleştiren RNN tabanlı bir derin öğrenme modeli önerilmiştir. Önerilen SAHRAN modeli, kullanıcı yorumlarındaki duygusal sözcükleri yakalayabilmek için nokta çarpım yapısını temel alan bir dikkat mekanizması kullanılmıştır. Modelde, duygu özelliklerini yakalayabilmek için de Çift Yönlü Kapılı Yinelemeli Hücreler (BiGRU) ve Çift Yönlü Uzun Kısa Süreli Bellek (BiLSTM) derin öğrenme katmanları modele entegre edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde önerilen SAHRAN modeli hassasiyet, geri çağırma, F1 puanı ve doğruluk performans ölçütleri açısından sırasıyla 0.9524, 0.9685, 0.9082 ve 0.9338 performans değerlerini elde etmiştir.

## SAHRAN: Sentiment Analysis of Hotel Reviews with Attention-Based Recurrent Neural Network

### Highlights:

- BiGRU and BiLSTM networks
- A dot product based attention mechanism
- Word2vec Word embedding layer

### Keywords:

- RNN
- Deep learning
- BiGRU
- BiLSTM
- Natural language process

### ABSTRACT:

Automatically analysing the sentiment of comments expressed by a user on a web page for any purpose is a rapidly expanding important research area. Text sentiment analysis, as it is known in the literature, is a technique that allows users to determine their emotional tendencies in comments defined for any purpose. Users comment on the content of web pages used by thousands of people such as vacation sites, shopping pages, social media, brand reviews, financial reviews, health sites, political pages. The comments made have the ability to directly affect a user who wants to benefit from these services in any way. For these reasons, it is important to examine people's emotions in their comments in automatic review of comments. Recurrent Neural Network (RNN) based architectures have achieved remarkable success in solving Natural Language Processing (NLP) problems. In this article, an RNN based deep learning model is proposed that works on a publicly available dataset obtained from the TripAdvisor web page and performs sentiment analysis. The proposed SAHRAN model uses an attention mechanism based on the dot product structure to capture emotional words in user comments. In the model, Bidirectional Gated Recurrent Unit (BiGRU) and Bidirectional Long Short Term Memory (BiLSTM) deep learning layers are integrated into the model to capture emotional features. As a result of the experimental studies, the proposed SAHRAN model achieved performance values of 0.9524, 0.9685, 0.9082 and 0.9338 in terms of precision, recall, F1 score and accuracy performance measures, respectively.

<sup>1</sup> Halit ÇETİNER ([Orcid ID: 0000-0001-7794-2555](https://orcid.org/0000-0001-7794-2555)), Isparta University of Applied Sciences, Vocational School of Technical Sciences, Department of Computer Technologies, Isparta, Türkiye

<sup>2</sup> Sedat METLEK ([Orcid ID: 0000-0002-0393-9908](https://orcid.org/0000-0002-0393-9908)), Burdur Mehmet Akif Ersoy University, Technical Sciences Vocational School, Department of Mechatronics, Burdur, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Halit ÇETİNER, e-mail: halitcetiner@isparta.edu.tr

## INTRODUCTION

Natural language processing (NLP), a sub-branch of artificial intelligence, is a field that transforms important raw data such as speech, text, subtitles, and audio into meaningful data by enabling interaction (Balyan et al., 2020). Due to the development of the digital world, a large amount of raw text data is produced today. According to the study conducted by Hunsinger, it is reported that nearly 20 billion unprocessed raw text data messages are sent every day (Peslak et al., 2018). According to statistics determined by Shiau et al., it is reported that 41,000 searches are made every second with Google, which is among the world's major search engines. In addition, it is reported that 350 million images are uploaded daily with Facebook, one of the popular social networking sites (Shiau et al., 2018).

The Internet has transformed from a stable one-way information movement into a dynamic interactive area where multi-way information movement takes place (Cheng et al., 2021). To analyse the increasing raw information in the internet space, the sentiments in user comments can be automatically analysed to help understand customer dynamics. It is not possible to manually process, analyse, summarize and evaluate thousands of comments in raw texts. However, sentiment analysis can be performed on raw texts with an algorithm that can be implemented with recurrent neural networks. Emotional analysis, summarization and evaluation of raw texts are popular research areas.

Sentiment analysis of raw texts is usually performed with classical methods or machine learning-based methods. Although the mentioned methods have high performance values, they face many difficulties such as creating a dictionary and formulating judgment rules (Nasukawa & Yi, 2003). As the processed words grow and new words come into the processed word pool, the difficulty in establishing semantic connections becomes unbearable (Zhang et al., 2022). Machine learning-based methods that have difficulty distinguishing the semantics of sentences consisting of words can make large errors in sentiment classification (Xiao et al., 2018). Machine learning methods known as bag-of-words models ignore the order of words, causing machine learning-based models to fail to capture context information correctly (Cheng et al., 2021).

Sentiment analysis on the text obtained after some preprocessing performed on raw texts is generally performed in three different categories. The first category is the sentiment analysis method based on the sentiment dictionary. In this method, it divides the pre-processed text into words. Then, it scores according to the weights of some sentiment words. Then, it scores the sentiment calculation of the entire pre-processed text. According to the scoring result, it obtains the classification result. Here, a deficiency in the sentiment dictionary causes major errors. The second category is a sentiment analysis method based on machine learning algorithms (Zhang et al., 2019). The third category is sentiment analysis methods based on deep learning architectures. Instead of extracting too many features, these methods obtain highly distinctive features and enable context learning by obtaining short text-based features. They ensure that text contexts are not forgotten with long-memory algorithms such as Long Short Term Memory (LSTM). In this respect, they provide a better performance result than the other two methods.

In recent years, there has been a significant increase in raw data and significant progress in emotion research (Li et al., 2024). It is seen that approaches based on deep learning-based architectures are being developed to perform emotion classification (Çetiner, 2022). In the basic sentiment classification approaches in the literature, the text is converted into a matrix. It has been determined that convolution operations are then applied to obtain the feature values (Kishwar & Zafar, 2023; Metlek & Çetiner, 2024). A comparison of deep learning-based sentiment analysis methods such as convolutional methods and recurrent neural networks with classical methods shows that deep learning-based methods have

superior performance. As a result of the conclusions stated in this paper, BiLSTM and BiGRU based methods are used to identify emotional features in raw texts more comprehensively and at a higher level, and to analyse and process local and global features correctly.

Sentiment analysis in raw texts is a set of techniques developed to identify emotional phrases in texts. Sentiment analysis is used in brand reputation management processes to increase the sustainability of brands, controls in risky areas such as politics, automated stock and fund tracking (Li et al., 2024). Although there are many different techniques developed in this field, challenges and limitations remain. In sentiment analysis, raw data needs to be refined and processed. Semantic variation in raw texts, ambiguity in text data, errors, problems, and unprocessed noise degrade the performance and efficiency of sentiment analysis (Li et al., 2024).

Many natural language experts have conducted research on sentiment analysis. This study examined deep learning-based sentiment analysis approaches. In recent years, researchers have been using deep neural networks extensively in natural language processing problems such as sentiment analysis (Cheng et al., 2021). Compared to classical machine learning techniques that rely on a large number of manual features and deep learning-based approaches, recurrent neural networks are preferred because they are bidirectional and can memorize word contexts for a long time. Attentional mechanisms can effectively select the important texts in the text in sentiment analysis (Vaswani et al., 2017; Zhao & Wu, 2016). Cheng et al. developed a hierarchical-based Chinese text sentiment analysis method with the advantages of convolution-based deep learning layers (Cheng et al., 2019). In their study, they report that RNN-based text analysis studies provide longer text dependency compared to CNN-based studies. They also state that RNN-based methods have a larger memory capability. In addition, RNN-based methods require shorter training time than CNN-based sentiment analysis methods. Cho et al. developed a GRU-based model that provides faster learning with fewer parameters than LSTM architectural models with the ability to capture globally significant features in word contexts (Cho et al., 2014). Cheng et al. extracted local and global features of texts using CNN and BiGRU based architectures to perform text sentiment analysis (Cheng et al., 2021). The extracted features were used for multi-level feature representation with global average pooling layers. As a result of these operations, they performed sentiment analysis on Chinese and English data. Dai and Wu used a feature extraction method based on CNN and BiGRU model and connected with a fully connected layer containing the semantic relationship between the front and back of the texts (Dai et al., 2021). Then, softmax classification activation was used for classification. Zulqarnain et al. developed a two state GRU model based on recurrent neural networks to capture word features (Zulqarnain et al., 2024). The developed model relates the complex connection between sentences and words. It then focuses on capturing emotion keywords with an attention-based approach. Salmony et al. use recurrent neural networks to perform sentiment analysis (Salmony et al., 2023). The study conducted to determine the effects of different word embedding layers on sentiment analysis is a comparison article.

In addition to the studies mentioned above, Başarslan et al. conducted sentiment analysis using the dataset used in the article. In the study, it is seen that they used the term frequency-inverse document frequency (TF-IDF) statistical method and Word2Vec word embedding method to perform word vectorization. In addition, they performed sentiment analysis using the heterogeneous ensemble method based on deep learning methods such as LSTM, RNN, as well as machine learning methods such as decision trees and support vector machines from the machine learning methods of the vectorized words. In their studies, it was deemed insufficient to use only the TF-IDF statistical method and Word2Vec word embedding method. Therefore, in addition to these, word embedding methods called Bag of words (BOW) and Bidirectional Encoder Representations from Transformers (BERT) were also used in our

study. Apart from this, the LSTM and RNN models they based their studies on were also the source of inspiration for our study (Başarslan & Kayaalp, 2024).

In recent years, there has been a focus on studies based on attention mechanisms. There is a need for new approaches to sentiment analysis by quickly learning the complex connections between words and sentences.

The main contributions of this article to the approaches in the literature are presented below.

- Focused on the words that contribute the most to sentiment analysis with the Proposed SAHRAN model approach to capture the important relationships between word contexts.
- LSTM and GRU networks were used to improve the representation between word contexts. GRU architecture provided improvement in recording the relationship between word contexts due to the lower number of parameters and gates compared to LSTM networks.
- Although it is recommended in the literature to develop a GRU-based model that provides faster learning with fewer parameters compared to LSTM architectural models, it has been observed that the performance results of both architectural models are close.

In experimental studies conducted with and without the attention mechanism developed to better capture the relationship between word contexts, it was observed that the performance difference between them was very close.

The next steps of the article are organized as follows. In the second section, the sentiment analysis approaches of machine learning and deep learning based methods widely used in the literature are examined in detail. In the third section, information is given about the raw dataset processed in the article. Then, the method used in the article and the proposed sentiment classification algorithm are introduced. In the fourth section, the results of the methods used in terms of precision, recall, F1 score and accuracy performance measures are shared. These results are presented both with tables and graphs. In the fifth section, the article is concluded with ideas that provide hope for future sentiment analysis studies.

## **MATERIALS AND METHODS**

### **Material**

The sentiment classification dataset performed within the scope of this article consists of comments obtained from Tripadvisor.com. Alem et al. who prepared this dataset, examine the important useful shares related to a product and service in the comments of users in their studies (Alam et al., 2016). This dataset has over 860 million unique comments.

### **Used Word Embedding Techniques**

One of the ways to represent word vectors in texts is the word2vec word embedding method published by Google (Dai et al., 2021). Word2vec is a word model based on the work of Mikolov et al. in 2013 (Mikolov, Chen, et al., 2013). Word2vec models can take large text data as input and the models created are unsupervised. Vector spaces are obtained in the words obtained with the Word2vec structure. Word2vec is called neural networks that map words to relatively high-dimensional vectors by converting them into numerical vectors. The word2vec process, which has two different types, Continuous Bag of Words (CBOW) and Skip Gram, has a high sensitivity value (Bali et al., 2019; Chen et al., 2017).

The architecture that uses the surrounding words to predict the words in the center is called CBOW. The architecture that predicts the words around the center word is called Skip Gram architecture. The main reason why the Skip Gram architecture model is preferred is because it produces more successful results than the CBOW model (Karcioğlu & Aydin, 2019).



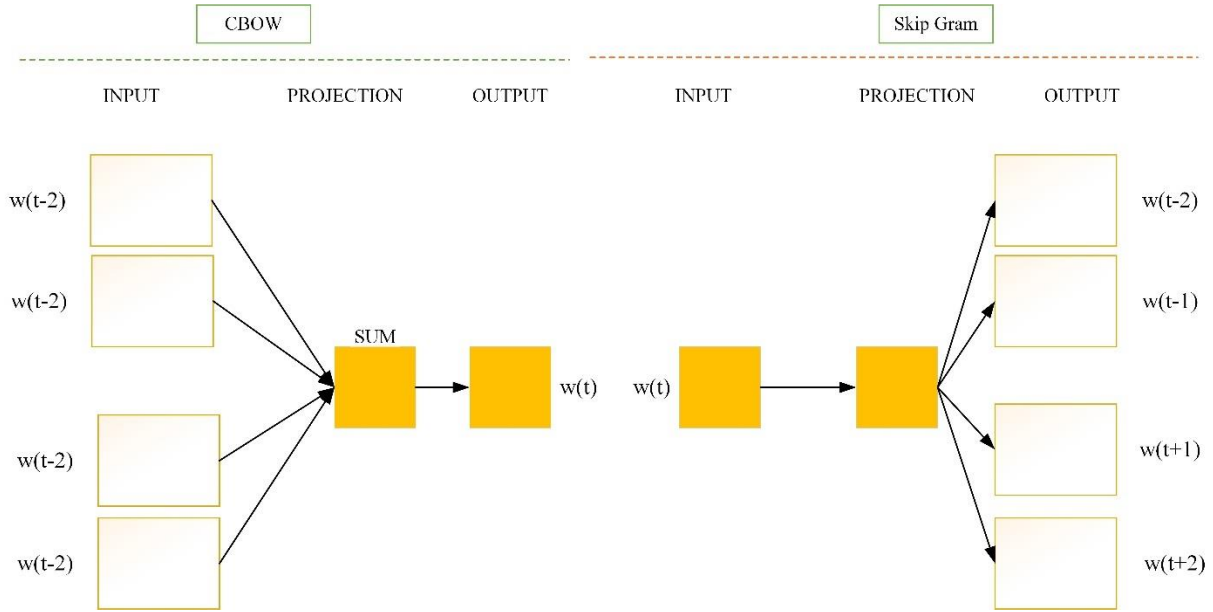


Figure 1. Types of Word2Vec model architecture (Mikolov et al., 2013)

In this study, the Skip Gram model was preferred because it can capture the meaningful relationship between words and produce more successful results. In the Skip Gram model, words near the word of interest receive less attention than words far from it (Çetiner, 2022). As a result of this situation, distant words are assigned less weight value than nearby words.

In some studies, in the literature, instead of the word embedding technique, TF-IDF technique, known as a statistical measure that expresses the importance of a word for a document in a collection, is used. In the TF-IDF technique, the frequency of a word in the target document is very important. The higher the frequency of a word in the target document, the higher its importance. The BOW model also converts text information into numbers like TF-IDF. In the BOW model, the conversion process is carried out by converting into numerical format and looking at the context or order of the words (Aravinthan & Eugene, 2024).

The BERT model is a language model trained on a large dataset whose parameters were adjusted and optimized by Devlin et al. in 2018. The BERT model architecture, based on a multi-layer bidirectional transform encoder, is a model developed by Google for natural language processing (Devlin, 2018).

## LSTM

Unlike RNN networks, the advanced neural network model that can hold input information in memory for a long time is called LSTM. It is actively used in natural language processing problems because it can remember input values by keeping them in memory for a long time (Karcioğlu et al., 2021). LSTM solves the gradient vanishing problem by using sigmoid or tanh activation function that includes input, forget, output gates as well as cell state.

$$f_t = \sigma(W_{xf}x_t + W_{hf}h_{t-1} + W_{cf}c_{t-1} + b_f) \quad (1)$$

$$o_t = \sigma(W_{xo}x_t + W_{ho}h_{t-1} + W_{co}c_t + b_o) \quad (2)$$

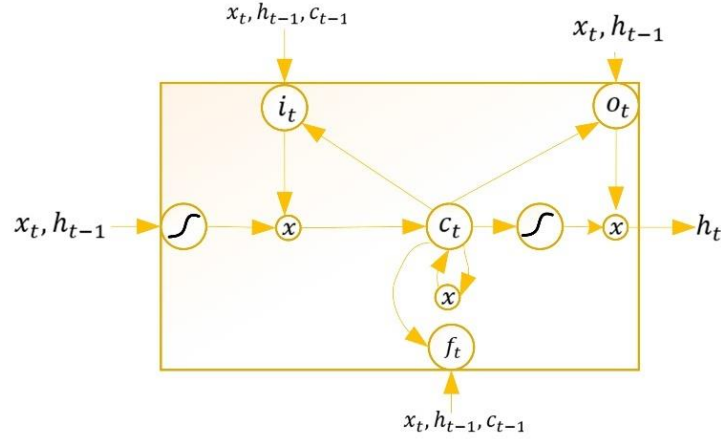
$$c_t = f_t \odot c_{t-1} + i_t \odot \tanh(W_{xc}x_t + W_{hc}h_{t-1} + b_c) \quad (3)$$

$$i_t = \sigma(W_{xi}x_t + W_{hi}h_{t-1} + W_{ci}c_{t-1} + b_i) \quad (4)$$

$$h_t = o_t \odot \tanh(c_t) \quad (5)$$

Equation 1, Equation 2, Equation 3, Equation 4, Equation 5 equations  $f_t$ ,  $o_t$ ,  $c_t$ ,  $i_t$  and  $h_t$  represent forget, output gates, cell state, input gate and hidden state values respectively. The input vector at time

$t$  is represented by  $x_t$  and the symbol  $\sigma$  represents the sigmoid activation function. The  $W$  and  $b$  parameters in Equations 1-4 represent the weight matrix and the deviation vector (Karcioğlu et al., 2021).



**Figure 2.** Network model of LSTM architecture (Graves, 2013)

The general LSTM architecture network model shown in Figure 2 shows control gates that can overcome the problems experienced in the RNN architecture. The relevant figure shows the use of input, forget, output gates, as well as cell state and activation functions (Karcioğlu et al., 2021).

### Bidirectional LSTM and GRU

An extension of LSTM architectural models that connects two separate hidden LSTM layers to the same output in opposite directions is called BiLSTM (Hamoud et al., 2022). In BiLSTM architecture, the  $h_t$  symbol, which carries information about the past hidden state in the LSTM architecture, can also have future information (Ma, 2016). The hidden states of the forward layer and the hidden states of the backward layer at time  $t$  are shown in Equation 6 and Equation 7, respectively. In Equation 9, the forward and backward hidden states are combined with the  $\sigma$  function.

$$\vec{h}_t = \sigma(W_{\vec{h}}x_t + W_{\vec{h}\vec{h}}\vec{h}_{t-1} + b_{\vec{h}}) \quad (6)$$

$$\overleftarrow{h}_t = \sigma(W_{\overleftarrow{h}}x_t + W_{\overleftarrow{h}\overleftarrow{h}}\overleftarrow{h}_{t-1} + b_{\overleftarrow{h}}) \quad (7)$$

$$y_t = W_{\vec{h}y}\vec{h}_t + W_{\overleftarrow{h}y}\overleftarrow{h}_t + b_y \quad (8)$$

$$y_t = \sigma[\vec{h}_t, \overleftarrow{h}_t] \quad (9)$$

RNN-based models are used as the basis in this article because they are more successful in sorted data sets. In text processing applications where the input depth increases, processing time increases (H. Çetiner, 2024a). In RNN-based operations, LSTM and GRU-based models are used instead of standard RNN to eliminate memory loss in short-term operations.

BiGRU is a refresh neural network architecture that is capable of processing texts by taking into account the contexts ahead and behind the point of data processing. BiGRU combines forward and backward GRU units into one GRU unit (Wang et al., 2018). It is similar to the LSTM architecture, but has fewer gates and complexity. It is an easier architecture to use among RNN architectures. In GRU architectures, a hidden layer is used to transmit information between nodes (Çetiner, 2024a).

The update and reset gate in GRU structures can be expressed by the equations between Equations 10 and 13.

$$\tilde{h}_t = \tanh(W_h x_t + r_t \odot (U_h h_{t-1})) + b_h \quad (10)$$

$$(r_t) = \sigma(W_r x_t + U_r h_{t-1} + b_r) \quad (11)$$

$$h_t = (1 - z_t) \odot h_{t-1} + z_t \odot \tilde{h}_t \quad (12)$$

$$(z_t) = \sigma(W_z x_t + U_z h_{t-1} + b_z) \quad (13)$$

While  $z_t$  in Equation 13 represents the update gate,  $r_t$  represents the classification gate.  $W$  in Equations 10, 11 and 13 represents the weight value.  $h$  represents the values of the hidden layer at the current time.  $U$ ,  $\sigma$  and  $x$  represent the cell units, sigmoid activation function and inputs to the model, respectively. It is an appropriate architecture not only for short-term data series operations but also for capturing long-term dependencies. It contains vector sets containing different gates such as input, forget, output and memory at different time steps. Since there is no possibility of forward and backward navigation from the current point in standard LSTM models, there may be disconnections in the connections. For this reason, LSTM and GRU architectures that provide forward and navigation opportunities are taken as basis.

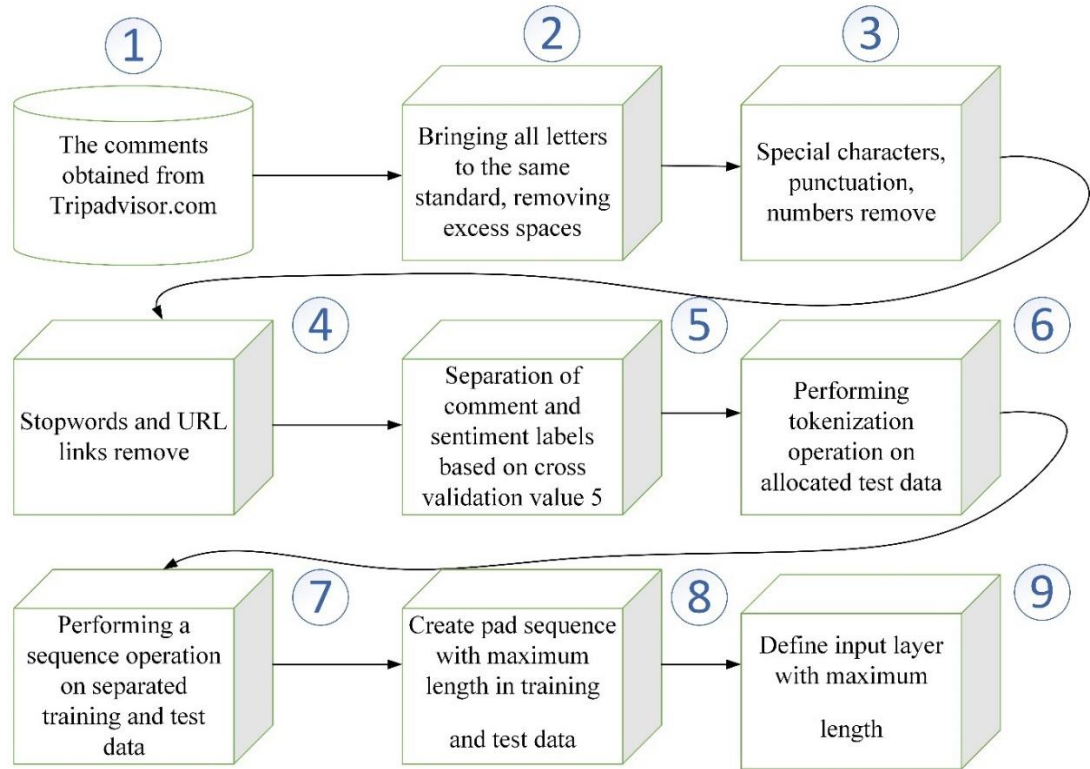
### Proposed SAHRAN Model

In this section, the steps of the algorithm that performs the sentiment analysis process, which is considered as an NLP problem, are discussed in detail (Wankhade et al., 2024). The SAHRAN model proposed in the article consists of three different stages: data preprocessing, word embedding, and deep learning layers with attention mechanism.

There are characters such as spelling mistakes, special characters, non-standard characters in the comments obtained from Tripadvisor.com. The dataset filled with such structures needs to be transformed into a structure that can perform effective sentiment analysis. Therefore, the data preprocessing steps of the proposed SAHRAN model for sentiment analysis are presented in Figure 3.

- In the first pre-processing step in Figure 3, reviews from Tripadvisor.com are retrieved.
- In the pre-processing in the second step of Figure 3, all words are brought to the same standard and spaces are removed. All letters are converted to lower case so that all expressions in the texts are of the same standard. Otherwise, it is possible that the algorithm processes lower and upper case letters differently due to different ASCII code values. In addition to, abbreviations such as '4ever' and words with extended suffixes such as 'yesss' were converted to their original formats as 'forever' and 'yes', respectively.
- In the preprocessing in the third step of Figure 3, special characters, punctuation marks and numbers are removed from the dataset because these special characters, especially numeric characters, do not affect whether a sentence has positive or negative content in sentiment analysis.
- In the preprocessing in the fourth step of Figure 3, URL links and stop words that may be present in text sentences are removed as they are ineffective in sentiment analysis.
- In the pre-processing in the fifth step of Figure 3, comments and sentiment labels values are separated after the text normalization process.
- In the preprocessing in the sixth step of Figure 3, performing tokenization operation on allocated test data.
- In the preprocessing in the seventh step of Figure 3, performing a sequence operation on separated training and test data.
- In preprocessing step eight of Figure 3, create pad sequence with maximum length in training and test data.

In the pre-processing in the last step of Figure 3, pre-processing is defined with the input layer defined as maximum length.



**Figure 3.** The preprocessing steps of the proposed SAHRAN model

The words in the text to which pre-processing is applied must be expressed numerically (Çetiner, 2022). In this sense, the Word2Vec word embedding method was used with the aim of providing a good result in prediction with the skip gram technique. The words between the windows before and after the current word were tried to be predicted with the windowing process. In the skip gram technique, the words are weighted according to their proximity and distance to the training sample.

$$Q = Cx(D + Dx \log_2(V)) \quad (14)$$

The complexity of the skip gram technique is calculated according to the structure given in Equation 14.  $Q$  in Equation 14 shows the activation output.  $V$ ,  $D$  and  $C$  in Equation 14 show the vocabulary size, input size and maximum distance between words, respectively.

In RNN-based algorithms that have difficulty in retaining information from distant sequences, it is necessary to use the attention mechanism to eliminate this problem. The attention mechanism allows examining previous words and deriving from these words in RNN-based models that have difficulty in retaining information from distant information. In sentiment analysis, it is possible to evaluate all past situations using important indicators. The attention mechanism implemented in this article is based on the dot product structure (Luong et al., 2015). It is aimed to strengthen the model prediction by focusing on the important basic elements between the parts of the text input. The proposed SAHRAN model includes the previous time contexts in the calculation by calculating the dot product between the input and the output. Then, the model applies a weighting to measure the input and output.

$$(h_t, x_t) = h_t * W * x_t \quad (15)$$

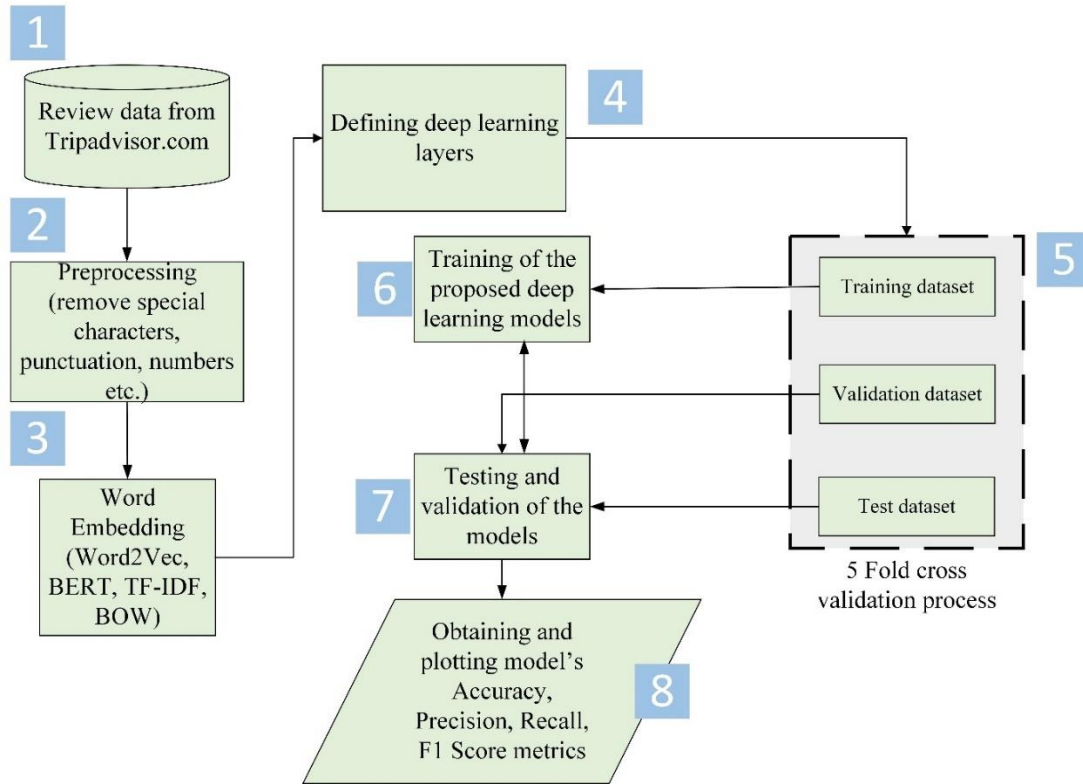
In Equation 15, the output, input and trainable matrix values at time  $t$  are represented by  $h_t$ ,  $x_t$  and  $W$ , respectively. Equation 15 shows the calculated score value.

$$\alpha_t = \text{softmax}(h_t) \quad (16)$$

$$c_t = \alpha_t * x_t \quad (17)$$

$$\text{Attention result} = \tanh(W * (c_t + h_t)) \quad (18)$$

Equation 16 shows the softmax activation function applied to obtain the attention weight. Equation 17 shows the product of the multiplied input and attention weight to obtain the context vector. Equation 18 shows the tanh activation passed through the dense layer together with the attention output.



**Figure 4.** The framework of the proposed SAHRAN model

Figure 4 presents the general framework of the proposed SAHRAN model. The presented model consists of 8 general steps. The first step is to take the publicly available dataset used in sentiment analysis as input. In the second step, all the preprocessing steps shown in Figure 3 are applied to the data to ensure that the data is at the same standard in training, testing and validation processes. In preprocessing, numerical and special characters in the input texts are removed as they do not have an effect on sentiment analysis. Unnecessary spaces on the right and left sides of the texts are removed and the open forms of all abbreviations in the texts are replaced. In addition, all texts are converted to lowercase letters and the texts in the dataset are adjusted to the same standard. Not having the same standard in the dataset can reduce performance and cause unexpected errors (Çetiner, 2022). In the third step, in order to effectively measure the performance of the proposed SAHRAN model, methods widely used in the literature, namely BERT, TF-IDF, BOW, Word2Vec, are used. The performance results obtained in each of these methods are shared in detail in the following sections. In the fourth section, after the input, word embedding layer was prepared, the deep learning layers and parameters suitable for these layers were defined. In the fifth step, in order to ensure the reliability of the prepared model named SAHRAN, the data taken as input was divided into training and test validation groups with the cross validation 5 technique. In the sixth and seventh steps, training and testing processes were performed. In the last step, performance metrics were obtained.

### The general framework of the proposed SAHRAN model

The general framework structure of the proposed SAHRAN model is presented in Figure 5. This structure consists of three structures. The first structure is the preprocessing steps specified in Figure 3 after receiving the input values. The second step includes the application of TF-IDF, BOW, BERT and



Word2Vec word embedding techniques. Each of them was tested separately to measure their effect on the proposed SAHRAN model. In the third stage, the deep learning layers shown in Figure 5 were defined and implemented.

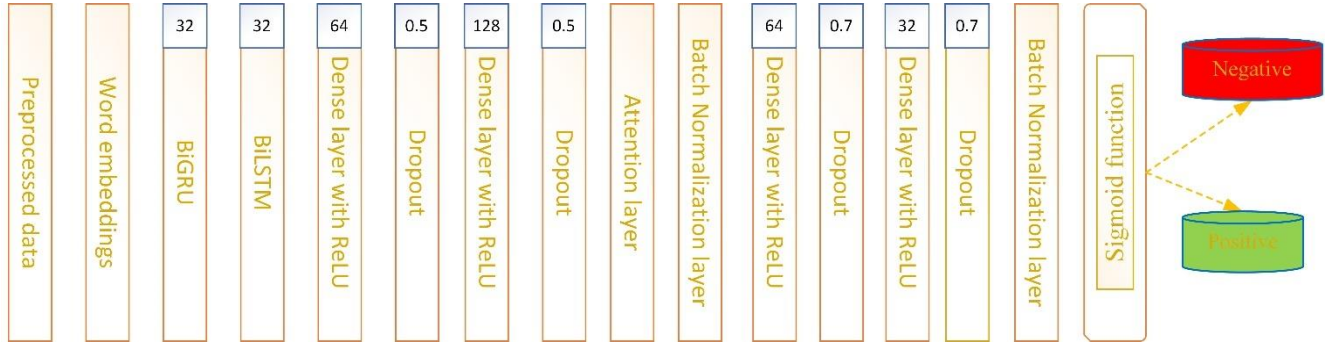


Figure 5. The general framework of the proposed SAHRAN model

The algorithm presented in Figure 5 consists of 18 steps, excluding the input layer and preprocessing steps. In the first step, the data received in the input layer of the algorithm are converted to vectors with word embedding methods. They are given as input to the deep learning layers. In the second and third steps, bidirectional 32-neuron BiGRU and BiLSTM layers are applied one after the other. In the fourth step, the connection is strengthened with a 64-neuron Dense layer with ReLU activation function. In the fifth step, a dropout layer that drops neurons at a rate of 0.5 is defined to prevent over-learning. In the sixth step, the connection is strengthened again with a 128-neuron ReLU activation Dense layer. In the seventh step, another dropout layer is defined that drops neurons at a rate of 0.5.

In the eighth step, the attention layer, which allows the input data to focus on important words, is defined using Equations 15, 16, 17 and 18. In the ninth step, the batch normalization layer, which provides normalization between layers, is added. In the tenth step, the Dense layer, which performs reinforcement with a 64-neuron ReLU activation function, is defined. In the eleventh and thirteenth steps, the dropout layer, which performs neuron dropout at a rate of 0.7, is applied. In the twelfth step, the connections are re-reinforced with the Dense layer with a 32-neuron ReLU activation. In the fourteenth step, the batch normalization layer, which provides normalization between layers, is applied. In the fifteenth step, probabilistic prediction values are obtained with the classification layer with a sigmoid activation function. The highest result is accepted as the class value. In the sixteenth step, the model created using the Adam optimization technique with the binary\_crossentropy method is compiled. In the seventeenth step, the model created with a batch size of 32 with a 10 epochs value is trained. In the last step, the performance results of the proposed SAHRAN model were obtained in terms of both training and validation accuracy, precision, recall, and F1 score metrics.

$$Accuracy = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN} \quad (19)$$

$$Recall = \frac{TP}{TP + FN} \quad (20)$$

$$Precision = \frac{TP}{TP + FP} \quad (21)$$

$$F1 \text{ score} = 2x \frac{Precision \times Recall}{Precision + Recall} \quad (22)$$

In the evaluation of the proposed SAHRAN model, measurement formulas belonging to accuracy, precision, recall and F1 score metrics, which are frequently used in the literature, were used (Karcioğlu et al., 2020, 2021; Çetiner, 2024b; Metlek et al., 2024; Çetiner & Metlek, 2024). In Equation 19, the result is calculated by dividing the number of correct sentiment analysis by the number of all samples.

Equation 22 is a metric that provides balance between Equations 20 and 21. In this equation, the harmonic mean prevents the emergence of exceptions (Karcioğlu & Yaşa, 2020). Anything done to increase Equation 20 will decrease the performance result obtained from Equation 21. Whether there is a balance between precision and recall can be understood by examining the result of Equation 22.

## RESULTS AND DISCUSSION

In this section, the performance outputs of the proposed SAHRAN model obtained as a result of the flow diagram defined in Section 3 are presented both in tables and figures. The performance results of the proposed SAHRAN model, which are the measurement metrics commonly used in the literature, such as precision, recall, F1 score and accuracy, are presented in Table 1.

**Table 1.** Train and validation performance results of the proposed SAHRAN model

Word Embedding Type	Type	Precision	Recall	F1 score	Accuracy
Word2Vec	Train	0.9895	0.9895	0.9094	0.9892
Word2Vec	Validation	0.9524	0.9685	0.9082	0.9338
BERT	Train	0.9991	0.9989	0.9043	0.9984
BERT	Validation	0.9547	0.9561	0.9064	0.9260
TF-IDF	Train	0.9095	0.9715	0.9045	0.9004
TF-IDF	Validation	0.9350	0.9480	0.9064	0.9023
BOW	Train	0.8793	0.9663	0.9045	0.8560
BOW	Validation	0.9049	0.9678	0.9064	0.8890

When the training and validation results in Table 1 are examined, it is seen that both results are close and compatible with each other. The performance measurement results obtained on a class basis are given in Table 2. It can be said that the detection of values with negative classes is more difficult than the detection of texts with positive labels. When the class-based performance results are examined in detail, it is seen that the results of positive classes are better than the results of negative classes. The average accuracy rate obtained with the Word2Vec word embedding method is 93%. The average accuracy rate obtained with the BERT method is 92%. The average accuracy rate obtained with the TF-IDF method is 90%. The average accuracy rate obtained with the BOW method is 89%.

**Table 2.** Performance results of the class-based proposed SAHRAN model

Word Embedding Type	Classes	Precision	Recall	F1 score
Word2Vec	Negative	0.86	0.72	0.78
Word2Vec	Positive	0.94	0.97	0.96
	Accuracy			0.93
BERT	Negative	0.82	0.74	0.78
BERT	Positive	0.96	0.96	0.95
	Accuracy			0.92
TF-IDF	Negative	0.75	0.69	0.72
TF-IDF	Positive	0.93	0.95	0.94
	Accuracy			0.90
BOW	Negative	0.83	0.52	0.64
BOW	Positive	0.90	0.98	0.94
	Accuracy			0.89

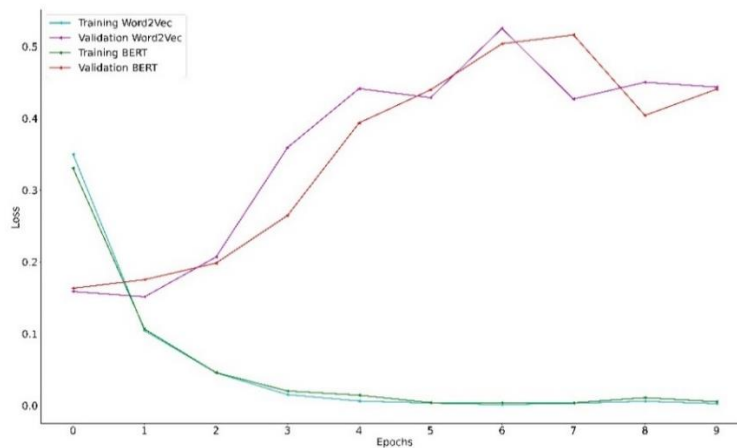
Table 3 shows the confusion matrix results of the proposed SAHRAN model. These results are consistent with the results in Table 1 and Table 2. The confusion matrix results obtained by using the Word2Vec, BERT, TF-IDF and BOW methods given in Table 1 and Table 2 as word embedding methods in the proposed SAHRAN model are presented in Table 3.

**Table 3.** Confusion matrix results of the proposed SAHRAN model

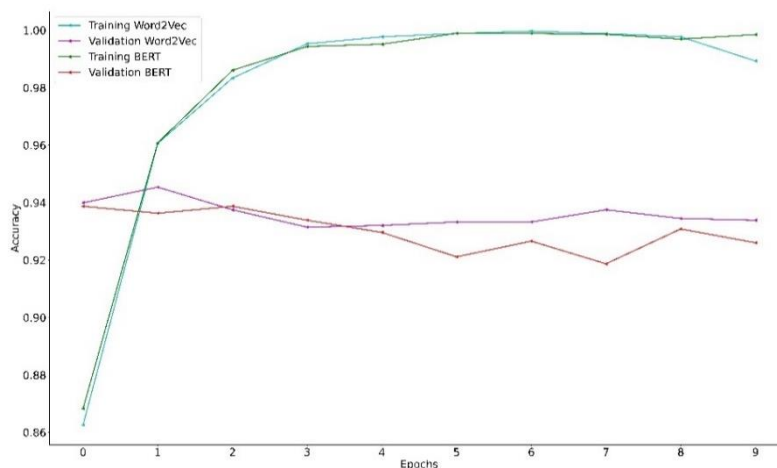
Word Embedding Type	Classes	Positive	Negative
Word2Vec	Positive	245	96
Word2Vec	Negative	39	1451
BERT	Positive	254	87
BERT	Negative	56	1434
TF-IDF	Positive	234	107
TF-IDF	Negative	77	1413
BOW	Positive	176	165
BOW	Negative	37	1453

Figure 6, Figure 7, Figure 8, Figure 9 and Figure 10 present the results of the performance metrics loss, accuracy, F1 score, recall and precision, respectively. In the relevant figures, the performance results of the Word2Vec and BERT word embedding types that gave the best performance in Table 1 are shared graphically. The training and test results of each word embedding method are shown in different colors.

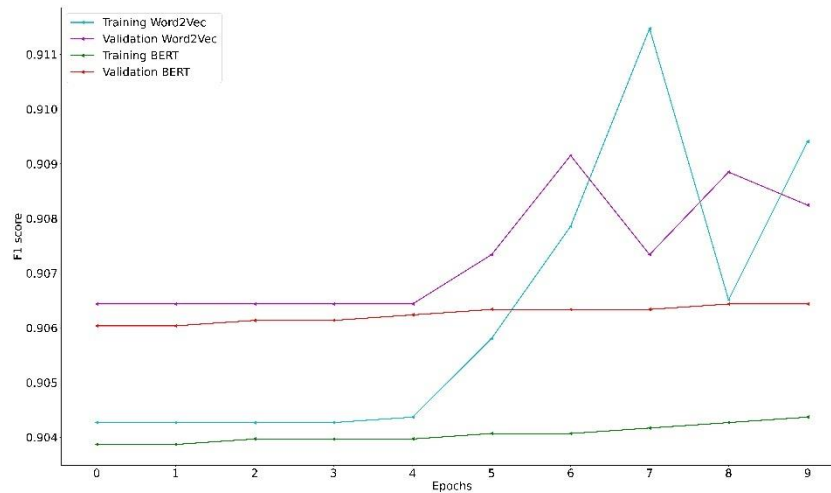
In Figure 6, the loss information of the performance values is plotted. While the training loss value of the Word2Vec type model is 0.002, the validation loss value reaches 0.44. While the training loss of the BERT model is 0.005, the validation loss reaches 0.44. In both types, the SAHRAN model gives similar results. Although the model needs to be improved, the performance result is satisfactory.

**Figure 6.** Loss performance results of the proposed SAHRAN model

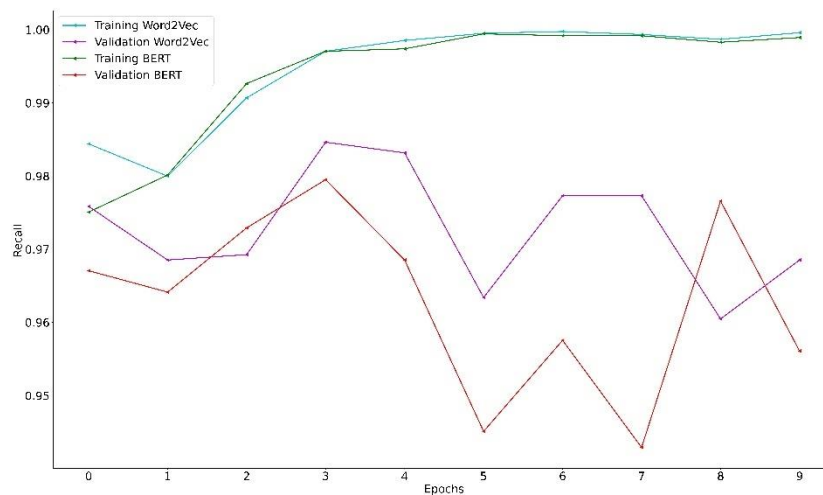
In Figure 7, the accuracy information of the performances values is plotted. While the training accuracy value of the Word2Vec type model is 0.9892, the validation accuracy value reaches 0.9338. While the training accuracy of the BERT model is 0.9984, the validation accuracy reaches 0.9260. In both types, the SAHRAN model gives similar results.

**Figure 7.** Accuracy performance results of the proposed SAHRAN model

In Figure 8, the F1 score information of the performances values is plotted. While the training F1 score value of the Word2Vec type model is 0.9094, the validation accuracy value reaches 0.9082. While the training F1 score of the BERT model is 0.9043, the validation F1 score reaches 0.9064. In both types, the SAHRAN model gives similar results. However, the model implemented using the Word2Vec type provided a more fluctuating F1 score performance result.

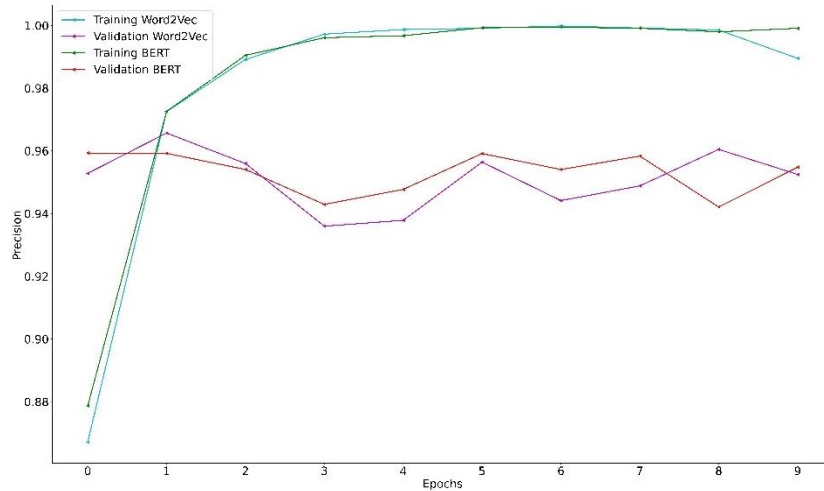


**Figure 8.** F1 score performance results of the proposed SAHRAN model



**Figure 9.** Recall performance result of the proposed SAHRAN model

In Figure 9, the recall information of the performances values is plotted. While the training recall value of the Word2Vec type model is 0.9895, the validation recall value reaches 0.9685. While the training recall of the BERT model is 0.9989, the validation recall reaches 0.9561. In both types, the SAHRAN model gives similar results.



**Figure 10.** Precision performance result of the proposed SAHRAN model

In Figure 10, the precision information of the performances values is plotted. While the training precision value of the Word2Vec type model is 0.9895, the validation precision value reaches 0.9524. While the training precision of the BERT model is 0.9991, the validation precision reaches 0.9547. In both types, the SAHRAN model gives similar results. While the proposed SAHRAN model provides good performance with both word embedding methods, it is observed that it does not give the same performance when other word embedding methods are used. In order to achieve similar performance over all word embedding methods, an intermediate method can be developed that allows selecting features from all word embedding methods.

**Table 4.** Performance comparison of the proposed SAHRAN model with studies in the literature using the same dataset

Model & Reference	Dataset & Reference	Precision	Recall	F1 score	Accuracy
LSTM (Priya & Deepalakshmi, 2023)	Hotel Review (Alam et al., 2016)	-	-	-	0.90
RNN (Dang et al., 2020)	Sentiment140 (Go et al., 2009)	0.7773	0.7773	0.6404	0.5695
	Tweets Airline (Eight, 2019)	0.8366	0.9741	0.9001	0.8280
	Twitter SemEval (Evaluation, 2017)	0.5883	0.0946	0.1375	0.5485
	Book Reviews (Blitzer et al., 2007)	0.5614	0.6304	0.5116	0.5169
	Music Reviews (Blitzer et al., 2007)	0.4606	0.7420	0.5673	0.5170
CNN (Dang et al., 2020)	Sentiment140 (Go et al., 2009)	0.7407	0.7407	0.7593	0.7668
	Tweets Airline (Eight, 2019)	0.8366	0.9700	0.9138	0.8545
	Twitter SemEval (Evaluation, 2017)	0.8159	0.7744	0.7943	0.8137
	Book Reviews (Blitzer et al., 2007)	0.7264	0.7300	0.7275	0.7274
	Music Reviews (Blitzer et al., 2007)	0.6912	0.6970	0.6912	0.6920
DNN (Dang et al., 2020)	Sentiment140 (Go et al., 2009)	0.7577	0.7577	0.7638	0.7649
	Tweets Airline (Eight, 2019)	0.8845	0.9556	0.9186	0.8593
	Twitter SemEval (Evaluation, 2017)	0.8350	0.8081	0.8211	0.8367
	Book Reviews (Blitzer et al., 2007)	0.7707	0.7422	0.7550	0.7587
	Music Reviews (Blitzer et al., 2007)	0.7709	0.7650	0.7677	0.7685
CNN (Yildirim, 2022)	TripAdvisor-Hotel Review (Alam et al., 2016)	0.622	0.324	-	0.825
LSTM (Yildirim, 2022)	TripAdvisor-Hotel Review (Alam et al., 2016)	0.050	0.003	-	0.800
RNN (Yildirim, 2022)	TripAdvisor-Hotel Review (Alam et al., 2016)	0.594	0.184	-	0.812
NB (Mostafa, 2020)	TripAdvisor-Hotel Review (Alam et al., 2016)	0.7600	0.6700	-	0.8500
BiLSTM (Zhou, 2019)	TripAdvisor-Hotel Review (Alam et al., 2016)	-	-	-	0.7373
Proposed SAHRAN	TripAdvisor-Hotel Review (Alam et al., 2016)	0.9524	0.9685	0.9082	0.9338

The dataset used in this article is found in very few recent studies in the literature. The same dataset used in this study was also used in the study conducted by (Yildirim, 2022). The results obtained in this study and the results of studies obtained from similar datasets in the literature are shared. It is observed that the precision and recall values in this study are quite low. The proposed method is competitive with the study of Yildirim (2022) using the same dataset in the literature.

In addition to the studies given in Table 4, the performance results of the method proposed in the article were also compared with the Başarslan & Kayaalp (2024)'s study published in recent years.



However, Başarslan's performance results are shared here because they are only accuracy results. The same dataset used in this study was used in the study conducted by Başarslan et al. (Başarslan & Kayaalp, 2024). Başarslan et al. obtained an accuracy rate between 0.870 and 0.898 from the TripAdvisor dataset in their study using the TF-IDF statistical method and the Word2Vec word embedding technique. As a result of the study, they carried out with the help of majority vote of LSTM, RNN, LSTM-RNN architectures and Naïve Bayes (NB), Support Vector Machine (SVM), Logistic Regression (LR), Decision Tree (DT) methods, they achieved a good performance result. TF-IDF and Word2Vec word embedding techniques were used in the study, which also inspired the proposed SAHRAN model study.

In Zhou's study, the highest performance result using the GloVe word embedding technique was 0.7373, which is shown in Table 4 (Zhou, 2019). Mostafa achieved the highest emotion classification result among NB, SVM and DT from the NB classifier (Mostafa, 2020). Articles from recent years using the Tripadvisor database have been scanned. When the performance results in the scanned studies are examined, the performance result obtained in the study is also sufficient.

The datasets used for comparison, apart from the Tripadvisor dataset are Sentiment140, Tweets Airline, Twitter SemEval, Book Review, and Music Reviews. Sentiment140 is a dataset obtained from Stanford University and contains 1.6 million tweets (Go et al., 2009). Tweets Airline contains 14,460 user opinions about an airline (Eight, 2019). Tweets SemEval consists of a set of 17,750 tweets covering a number of geopolitical entities (Evaluation, 2017). Book Reviews and Music reviews is a dataset obtained by Johns Hopkins University (Blitzer et al., 2007). The book and music dataset contains 2000 examples with negative and positive labels as book and music. When the examples of the same and different datasets given in Table 4 are examined, it is seen that the proposed SAHRAN model is at a level that can compete with the studies in the literature.

## CONCLUSION

Algorithms based on RNN architecture have recently been widely used in the literature for NLP problems. GRU and LSTM based architectures have been implemented bilaterally in order to eliminate the problem of not being able to contextually capture remote information, which is frequently encountered in RNN based architectural models. BiGRU and BiLSTM based layers are integrated with the attention mechanism and performance evaluation is performed. In this paper, a new approach is provided to replace the analyses performed without focusing on sentiment words in text analysis applications. In the new approach, both word embedding layer and attention mechanism are used. Thanks to the mentioned structures, word weighting is performed and important words are emphasised with certain criteria. Further studies can be carried out by comparing Word2Vec word embedding technique with different word embedding techniques. At the same time, the effect of different attention mechanisms on model performance can be determined in further studies. In addition to these, different studies with high social contribution value and automatic text analysis of user comments can be conducted with detailed analyses on different datasets similar to Tripadvisor.

## Conflict of Interest

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

## Author's Contributions

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

## REFERENCES

- Al Hamoud, A., Hoenig, A., & Roy, K. (2022). Sentence subjectivity analysis of a political and ideological debate dataset using LSTM and BiLSTM with attention and GRU models. *Journal of King Saud University - Computer and Information Sciences*, 34(10), 7974–7987.
- Alam, M. H., Ryu, W.-J., & Lee, S. (2016). Joint multi-grain topic sentiment: modeling semantic aspects for online reviews. *Information Sciences*, 339, 206–223.
- Aravinthan, A., & Eugene, C. (2024). Exploring Recent NLP Advances for Tamil: Word Vectors and Hybrid Deep Learning Architectures. *The International Journal on Advances in ICT for Emerging Regions*, 17(2).
- Bali, A. P. S., Fernandes, M., Choubey, S., & Goel, M. (2019). *Comparative Performance of Machine Learning Algorithms for Fake News Detection BT - Advances in Computing and Data Sciences*. Springer Singapore.
- Balyan, R., McCarthy, K. S., & McNamara, D. S. (2020). Applying natural language processing and hierarchical machine learning approaches to text difficulty classification. *International Journal of Artificial Intelligence in Education*, 30(3), 337–370.
- Başarslan, M. S., & Kayaalp, F. (2024). Sentiment analysis using a deep ensemble learning model. *Multimedia Tools and Applications*, 83(14), 42207–42231.
- Blitzer, J., Dredze, M., & Pereira, F. (2007). Biographies, bollywood, boom-boxes and blenders: Domain adaptation for sentiment classification. *Proceedings of the 45th Annual Meeting of the Association of Computational Linguistics*, 440–447.
- Çetiner, H. (2022). Multi-Label Text Analysis with a CNN and LSTM Based Hybrid Deep Learning Model. *Journal of Engineering Science of Adiyaman University*, 9(17), 15–16.
- Çetiner, H. (2024a). Fake News Detection and Classification with Recurrent Neural Network Based Deep Learning Approaches. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(3), 973–993.
- Çetiner, H. (2024b). Skin Lesions Identification and Analysis with Deep Learning Model Using Transfer Learning. *Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(3), 1030–1045.
- Çetiner, H., & Metlek, S. (2024). Analysis of Different Pooling Functions on A Convolution Neural Network Based Model. *International Journal of 3D Printing Technologies and Digital Industry*, 8(2), 266–276.
- Çetiner, M. (2022). *Analysis of sustainable fashion products using a deep learning approach* (PhD thesis). Süleyman Demirel University, Faculty of Business Administration.
- Chen, T., Xu, R., He, Y., & Wang, X. (2017). Improving sentiment analysis via sentence type classification using BiLSTM-CRF and CNN. *Expert Systems with Applications*, 72, 221–230.
- Cheng, Y., Sun, H., Chen, H., Li, M., Cai, Y., Cai, Z., & Huang, J. (2021). Sentiment Analysis Using Multi-Head Attention Capsules With Multi-Channel CNN and Bidirectional GRU. *IEEE Access*, 9, 60383–60395.
- Cheng, Y., Ye, Z. M., Wang, M. W., Zhang, Q., & Zhang, G. H. (2019). Analysis of Chinese text sentiment orientation based on convolutional neural network and hierarchical attention network. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 33(1), 133–142.
- Cho, K., Van Merriënboer, B., Gulcehre, C., Bahdanau, D., Bougares, F., Schwenk, H., & Bengio, Y. (2014). Learning phrase representations using RNN encoder-decoder for statistical machine translation. *ArXiv Preprint ArXiv:1406.1078*.

- Dai, Y., Wu, Z., & Zhang, H. (2021). Sentiment Analysis of Comment Texts Based on CNN-BiGRU-Attention. *2021 China Automation Congress (CAC)*, 2749–2754.
- Dang, N. C., Moreno-García, M. N., & De la Prieta, F. (2020). Sentiment Analysis Based on Deep Learning: A Comparative Study. In *Electronic*, 9(3).
- Devlin, J. (2018). Bert: Pre-training of deep bidirectional transformers for language understanding. *ArXiv Preprint ArXiv:1810.04805*.
- Eight, F. (2019). *Twitter Airline Sentiment*. URL: <https://www.kaggle.com/datasets/crowdfLOWER/twitter-airline-sentiment> (accessed date: March 24, 2024).
- Evaluation, S. (2017). *SemEval-2017*. URL: <https://alt.qcri.org/semeval2017/> (accessed date: March 24, 2024).
- Go, A., Bhayani, R., & Huang, L. (2009). Twitter sentiment classification using distant supervision. *CS224N Project Report, Stanford*, 1(12), 2009.
- Graves, A. (2013). Generating sequences with recurrent neural networks. *ArXiv Preprint ArXiv:1308.0850*.
- Karcioğlu, A. A., & Aydın, T. (2019). Sentiment Analysis of Turkish and English Twitter Feeds Using Word2Vec Model. *2019 27th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)*, 1–4.
- Karcioğlu, A. A., & Bulut, H. (2021). Performance Evaluation of Classification Algorithms Using Hyperparameter Optimization. *2021 6th International Conference on Computer Science and Engineering (UBMK)*, 354–358.
- Karcioğlu, A. A., & Yaşa, A. C. (2020). Automatic Summary Extraction in Texts Using Genetic Algorithms. *2020 28th Signal Processing and Communications Applications Conference (SIU)*, 1–4.
- Karcioğlu, A. A., Tanışman, S., & Bulut, H. (2021). Türkiye’de COVID-19 Bulaşısının ARIMA Modeli ve LSTM Ağı Kullanılarak Zaman Serisi Tahmini. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 32, 288–297.
- Kishwar, A., & Zafar, A. (2023). Fake news detection on Pakistani news using machine learning and deep learning. *Expert Systems with Applications*, 211, 118558.
- Li, D., Shi, X., & Dai, M. (2024). *A Text Sentiment Classification Method Enhanced by Bi-GRU and Attention Mechanism BT-Proceedings of the 13th International Conference on Computer Engineering and Networks*. Springer Nature Singapore.
- Luong, T., Pham, H., & Manning, C. D. (2015). Effective Approaches to Attention-based Neural Machine Translation. In L. Màrquez, C. Callison-Burch, & J. Su (Eds.), *Proceedings of the 2015 Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing* (pp. 1412–1421). Association for Computational Linguistics.
- Ma, X. (2016). End-to-end Sequence Labeling via Bi-directional LSTM-CNNs-CRF. *ArXiv Preprint ArXiv:1603.01354*.
- Metlek, S., & Çetiner, H. (2024). Inception SH: A New CNN Model Based on Inception Module for Classifying Scene Images. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 12(2), 328–344.
- Mikolov, T., Chen, K., Corrado, G. ., & Dean, J. (2013). Efficient Estimation of Word Representations in Vector Space. *Proceedings of Workshop at ICLR, 2013*.
- Mikolov, T., Sutskever, I., Chen, K., Corrado, G. S., & Dean, J. (2013). Distributed representations of words and phrases and their compositionality. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 3111–3119.

- Mostafa, L. (2020). Machine learning-based sentiment analysis for analyzing the travelers reviews on Egyptian hotels. *The International Conference on Artificial Intelligence and Computer Vision*, 405–413.
- Nasukawa, T., & Yi, J. (2003). Sentiment analysis: Capturing favorability using natural language processing. *Proceedings of the 2nd International Conference on Knowledge Capture*, 70–77.
- Peslak, A., Hunsinger, S., & Kruck, S. (2018). Text messaging today: A longitudinal study of variables influencing text messaging from 2009 to 2016. *Journal of Information Systems Applied Research*, 11(3), 25.
- Priya, C. S. R., & Deepalakshmi, P. (2023). Sentiment analysis from unstructured hotel reviews data in social network using deep learning techniques. *International Journal of Information Technology*, 15(7), 3563–3574.
- Salmony, M. Y., Faridi, A. R., & Masood, F. (2023). Leveraging attention layer in improving deep learning models performance for sentiment analysis. *International Journal of Information Technology*.
- Shiau, W.-L., Dwivedi, Y. K., & Lai, H.-H. (2018). Examining the core knowledge on facebook. *International Journal of Information Management*, 43, 52–63.
- Vaswani, A., Shazeer, N., Parmar, N., Uszkoreit, J., Jones, L., Gomez, A. N., Kaiser, L., & Polosukhin, I. (2017). Attention Is All You Need.(Nips), 2017. *ArXiv Preprint ArXiv:1706.03762*, 10, S0140525X16001837.
- Wang, Y., Liao, W., & Chang, Y. (2018). Gated Recurrent Unit Network-Based Short-Term Photovoltaic Forecasting. In *Energies*, 11(8).
- Wankhade, M., Annavarapu, C. S. R., & Abraham, A. (2024). CBMAFM: CNN-BiLSTM Multi-Attention Fusion Mechanism for sentiment classification. *Multimedia Tools and Applications*, 83(17), 51755–51786.
- Xiao, Z., Li, X., Wang, L., Yang, Q., Du, J., & Sangaiah, A. K. (2018). Using convolution control block for Chinese sentiment analysis. *Journal of Parallel and Distributed Computing*, 116, 18–26.
- Yildirim, G. (2022). A novel grid-based many-objective swarm intelligence approach for sentiment analysis in social media. *Neurocomputing*, 503, 173–188. <https://doi.org/10.1016/j.neucom.2022.06.092>.
- Zhang, M., Zheng, R., Chen, J., Zhu, J., Liu, R., Sun, S., & Wu, Q. (2019). Emotional component analysis and forecast public opinion on micro-blog posts based on maximum entropy model. *Cluster Computing*, 22, 6295–6304.
- Zhang, W., Li, X., & Liu, W. (2022). A Review of Text Sentiment Analysis. *International Journal of Social Science and Education Research*, 5(9), 23–28.
- Zhao, Z., & Wu, Y. (2016). Attention-Based Convolutional Neural Networks for Sentence Classification. *Interspeech*, 8, 705–709.
- Zhou, Y. (2019). *Sentiment classification with deep neural networks* (Master of Science Thesis). Tampere University, Faculty of Information Technology and Communication Sciences.
- Zulqarnain, M., Ghazali, R., Aamir, M., & Hassim, Y. M. M. (2024). An efficient two-state GRU based on feature attention mechanism for sentiment analysis. *Multimedia Tools and Applications*, 83(1), 3085–3110

**Atf İçin:** Veziroğlu, M. ve Bucak, İ. Ö. (2025). Haber Sınıflandırma Sistemlerinde Naive Bayes ve Makine Öğrenmesi Algoritmaları Arasında Performans Karşılaştırması. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 57-70.

**To Cite:** Veziroğlu, M. & Bucak, İ. Ö. (2025). Makalenin İngilizce Başlığı. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 57-70.

## Haber Sınıflandırma Sistemlerinde Naive Bayes ve Makine Öğrenmesi Algoritmaları Arasında Performans Karşılaştırması

Merve VEZİROĞLU<sup>1\*</sup>, İhsan Ömür BUCAK<sup>2</sup>

### Öne Çıkanlar:

- Naive Bayes
- Makine öğrenmesi
- Haber sınıflandırması

### Anahtar Kelimeler:

- Naive Bayes
- Makine öğrenmesi
- Haber sınıflandırması
- Doğal dil işleme
- Veri ön işleme

### ÖZET:

Dijital içerikteki artış, özellikle haber sınıflandırma gibi metin odaklı görevlerde otomatik sınıflandırma yöntemlerine duyulan ihtiyacı büyük ölçüde artırmıştır. Bu noktada Doğal Dil İşleme (DDİ) teknikleri, büyük veri setlerinde insan müdahalesi olmaksızın verimli sonuçlar üretebilme potansiyeline sahiptir. Bu çalışma, haber başlıklarını kategorilere ayırmayı amaçlayan, Python ile geliştirilmiş bir Naive Bayes (NB) tabanlı sınıflandırma sistemini tanıtmaktadır. NB algoritmaları, basitlikleri ve hızlı hesaplama özellikleri nedeniyle metin sınıflandırma problemlerinde öne çıkmaktadır. BBC News başlıklarından oluşan veri kümesi; teknoloji, iş dünyası, spor, eğlence ve siyaset gibi farklı kategorileri kapsamaktadır. Veri ön işleme sürecinde metin temizleme, durdurma kelimelerin çıkarılması ve Sayım Vektörleştirme ile metnin sayısal verilere dönüştürülmesi gibi adımlar yer almıştır. Bu süreç, doğru ve etkili sınıflandırma için kritik bir rol oynamaktadır. Çalışma kapsamında beş farklı NB varyantı incelenmiştir: Gaussian, Multinomial, Complement, Bernoulli ve TAN. Sonuçlar, Multinomial NB'nin %98.53 doğruluk oranıyla en iyi performansı sergilediğini ortaya koymuştur. Complement NB %98.31, TAN %98.20, Bernoulli %96.74, Gaussian NB ise %91.79 ile %92.92 arasında değişen doğruluk oranlarına sahiptir. Bunun yanı sıra NB algoritmaları, Lojistik Regresyon, Rastgele Orman, Doğrusal Destek Vektör Sınıflandırıcısı ve Çok Katmanlı Algılayıcı gibi gelişmiş makine öğrenimi algoritmalarıyla karşılaştırılmıştır. Çok Katmanlı Algılayıcı, %98.31 doğruluk oranı ile öne çıkarken, diğer algoritmalar da %97'nin üzerinde başarı elde etmiştir. Bu çalışma, NB algoritmalarının haber sınıflandırma problemlerinde güçlü, güvenilir ve etkili bir çözüm sunduğunu göstermektedir. Özellikle Multinomial ve Complement NB varyantları, yüksek doğruluk oranları ile dikkat çekmektedir. Gelecekteki araştırmalar, daha geniş veri setleri ve yeni yaklaşımlar ile bu algoritmaların performanslarını daha da geliştirmeyi hedeflemektedir.

## Performance Comparison between Naive Bayes and Machine Learning Algorithms for News Classification Systems

### Highlights:

- Naive Bayes
- Machine learning
- News classification

### Keywords:

- Naive Bayes
- Machine learning
- News classification
- Natural language processing
- Data preprocessing

### ABSTRACT:

The rapid increase in digital content, particularly in text-based tasks like news classification, has significantly amplified the demand for automated classification methods. At this point, Natural Language Processing (NLP) techniques offer the potential to efficiently generate results from large datasets without human intervention. This study presents a Naive Bayes (NB)-based classification system, developed using Python, aimed at categorizing news headlines. NB algorithms are favored for text classification problems due to their simplicity and fast computation. The dataset used, derived from BBC News headlines, covers diverse categories such as technology, business, sports, entertainment, and politics. The data preprocessing phase included steps such as text cleaning, removing stop words, and converting the text into numerical data using Count Vectorization. This process plays a critical role in ensuring accurate and effective classification. Five different NB variants were examined in this study: Gaussian, Multinomial, Complement, Bernoulli, and Tree-Augmented Naive Bayes (TAN). The results showed that Multinomial NB delivered the best performance with an accuracy rate of 98.53%. Complement NB achieved 98.31%, TAN 98.20%, Bernoulli 96.74%, while Gaussian NB ranged between 91.79% and 92.92%. Additionally, NB algorithms were compared with advanced machine learning algorithms such as Logistic Regression, Random Forest, Linear Support Vector Classifier, and Multi-Layer Perceptron. The Multi-Layer Perceptron stood out with an accuracy rate of 98.31%, while the other algorithms also surpassed 97% accuracy. This study demonstrates that NB algorithms provide a robust, reliable, and effective solution for news classification problems, with the Multinomial and Complement variants showing particularly high accuracy. Future research will aim to further enhance the performance of these algorithms using larger datasets and new approaches.

<sup>1</sup> Merve VEZİROĞLU (Orcid ID: 0000-0002-4428-1188), <sup>2</sup>İhsan Ömür BUCAK (Orcid ID: 0000-0002-9112-3932), İğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, İğdır, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Merve VEZİROĞLU, e-mail: mervearg@gmail.com



## GİRİŞ

Dijital içeriğin hızlı artışı, çevrimiçi erişilebilen büyük miktarda verilerin ortaya çıkmasına yol açmıştır. Sonuç olarak, metinsel verileri otomatik olarak sınıflandırmak ve kategorize etmek için verimli yöntemlere olan talep giderek artmaktadır. Doğal Dil İşleme (DDİ) uygulamalarının önemli bir parçası olan haber sınıflandırması, haber başlıklarını içeriklerine dayalı olarak önceden tanımlanmış belirli kategorilere otomatik olarak atamayı hedefler. Bu görev, içerik önerisi, bilgi erişimi ve duygu analizi gibi önemli pratik sonuçlara haizdir.

Bu çalışmada, Python programlama dili kullanılarak gerçekleştirilen kapsamlı bir haber sınıflandırma görevi açıklanmaktadır. Özellikle haber başlıklarını çeşitli sınıflara doğru bir şekilde kategorize etmek için Naive Bayes algoritmalarının gücünü kullanma üzerine odaklanmış bulunmaktayız. Metin sınıflandırma görevlerinde basitliği ve etkinliğiyle bilinen, iyi yapılandırılmış ve yaygın olarak kullanılan bir makine öğrenmesi algoritması olan Naive Bayes, bu araştırmanın temelini oluşturmaktadır.

Ana hedeflerimizden ilki, sağlam bir haber sınıflandırma sistemi oluşturmanın karmaşıklıklarını incelemek, ikincisi ise farklı Naive Bayes algoritmalarının performansını titizlikle değerlendirmektir. Bu çalışmada, teknoloji, iş, spor, eğlence ve politika olmak üzere beş ana kategoriye ayrılmış haber başlıkları, saygın bir kuruluş olan BBC News Corpus'tan (2006) temin edilen bir veri seti üzerinde inşa edilmiştir. Ayrıntılı bir analiz yoluyla, kategorilerin dağılımına, başlıkların özelliklerine ve iç yapılarına dair derinlemesine bir anlayış kazandırmayı amaçlamaktayız. Özellikle, veri temizleme, durdurma kelimelerinin kaldırılması ve sayım vektörleştirme tekniği kullanarak özellik çıkarımı gibi kapsamlı veri ön işleme yöntemlerini uygulamaktayız (Patel ve Meehan, 2021). Veri seti eğitim ve test setlerine bölünmekte, dönüştürülen sayısal vektörler ise Naive Bayes algoritmalarını eğitmek amacıyla giriş verisi olarak kullanılmaktadır (Saritas ve Yasar, 2019).

Araştırmamız, Gaussian Naive Bayes, Multinomial Naive Bayes, Complement Naive Bayes ve Bernoulli Naive Bayes olmak üzere beş farklı Naive Bayes varyantı üzerine odaklanmaktadır (Chen, Webb ve ark., 2020). Her algoritma, doğruluk (accuracy), kesinlik (precision), duyarlılık (recall) ve F1 skoru (F1 score) gibi iyi bilinen performans ölçütleri kullanılarak test verileri üzerinde titizlikle eğitilmekte ve değerlendirilmektedir (Powers, 2020). Ayrıca, Naive Bayes algoritmalarının performansı, Lojistik Regresyon, Rastgele Orman, Doğrusal Destek Vektör Makinesi (DVS), Çizgi Küme Analizi (ÇKA) Sınıflandırıcısı, Karar Ağacı ve K-En Yakın Komşu (K-EYK) gibi diğer iyi bilinen makine öğrenmesi sınıflandırıcıları ile kapsamlı bir şekilde karşılaştırılmaktadır (Mahesh, 2020). Sonuçların ayrıntılı analizi, haber sınıflandırması bağlamında her algoritmanın göreceli güçlü ve zayıf yönlerini vurgulamak amacıyla gerçekleştirilmektedir.

Bulgularımız, tüm Naive Bayes algoritmalarının haber sınıflandırması görevlerinde hatırı sayılır bir doğruluk sergilediğini ve özellikle Multinomial Naive Bayes ve Complement Naive Bayes'in etkili varyantlar olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Ayrıca, ÇKA Sınıflandırıcısı, haber kategorize etmede en iyi performans gösteren makine öğrenmesi sınıflandırıcısı olarak öne çıkmaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma, haber sınıflandırmasında Naive Bayes algoritmalarının etkili bir uygulamasını içermekte olup, kapsamlı bir veri ön işleme sürecinin ve titiz bir algoritma seçiminin önemini vurgulamaktadır. Ayrıca, bu araştırmanın kapsamlı sonuçlarının ve sağladığı farkındalıkların, doğal dil işleme alanında çalışan araştırmacılar ve uygulayıcılar için değerli bir kaynak sunacağı ve verimli haber kategorize etme veya sınıflandırma sistemlerinin geliştirilmesine önemli katkılarda bulunacağı kanaatindeyiz.

Haber sınıflandırması, haber makalelerini etkili bir şekilde kategorize etmek amacıyla çeşitli yaklaşım ve algoritmaların araştırıldığı önemli bir araştırma alanı olarak bilinmektedir. Çok sayıda çalışma, Naive Bayes, Destek Vektör Makinaları (Support Vector Machines (SVM)), Rastgele Orman, Lojistik Regresyon ve Yapay Sinir Ağları (Artificial Neural Networks) gibi çeşitli makine öğrenmesi ve derin öğrenme algoritmalarının etkinliğini araştırmıştır.

Naive Bayes algoritması, basitliği, verimliliği ve etkinliği nedeniyle haber sınıflandırmasında özellikle tercih edilmektedir. Son araştırmalar, farklı bağlamlarda özellikle bu algoritmanın performansını artırmaya yönelik bir odaklanma içerisindedir.

Rana ve arkadaşları, başlıklara dayalı bir haber sınıflandırmasını araştırmış ve Naive Bayes'in etkinliğini vurgulamışlardır. Özellik seçimi, ön işleme teknikleri ve sınıflandırma yaklaşımlarını inceleyerek, Naive Bayes'in bu görev için basit ama güçlü bir tercih olduğunu sonucuna varmışlardır (Rana, Khalid ve ark., 2014).

Shahi ve Pant, Nepal haber makalelerini sınıflandırmak üzere Naive Bayes'i DVM ve Yapay Sinir Ağları ile karşılaştırmışlar ve de TF-IDF vektörizasyonu kullanmışlardır. Naive Bayes, üstün doğruluğu ve gösterdiği F1 skor performansı ile Nepal haber sınıflandırması için uygun bir seçim olduğu kanaatini oluşturmuştur (Shahi ve Pant 2018).

Chy ve arkadaşları, Bangla haber makalelerini kategorize etmek üzere Naive Bayes sınıflandırıcısını uygulamışlar, kök bulma, durdurma kelimelerini kaldırma ve TF-IDF vektörizasyonu kullanmışlardır. Çalışmalarında, karşılaştırılan algoritmalar arasında Naive Bayes'in en yüksek doğruluğa sahip olduğuna vurgu yapmışlar ve sınıflandırma sonuçlarını iyileştirmek amacıyla ön işleme tekniklerini önermişlerdir (Chy, Seddiqui ve ark., 2014).

Bracewell ve arkadaşları, Japonca ve İngilizce makaleleri kategorize etmek üzere Naive Bayes algoritmasını kullanarak çapraz dilli haber sınıflandırmasını araştırmışlardır. Yaklaşımları, kategori sınıflandırmasını konu keşfi ile birleştirerek, Naive Bayes'in diller arasında üstün doğruluğu ve F1 skoru ile tercih edildiğini göstermektedir (Bracewell, Yan ve ark., 2009).

Albahr ve Albahar, haber tespiti için çeşitli makine öğrenmesi sınıflandırıcılarını değerlendirmişler, Naive Bayes ile en iyi sonuçları elde etmişlerdir. Çalışmaları, Naive Bayes'in sınıflandırma görevlerindeki dayanıklılığına vurgu yapmış bulunmaktadır (Albahr ve Albahar 2020).

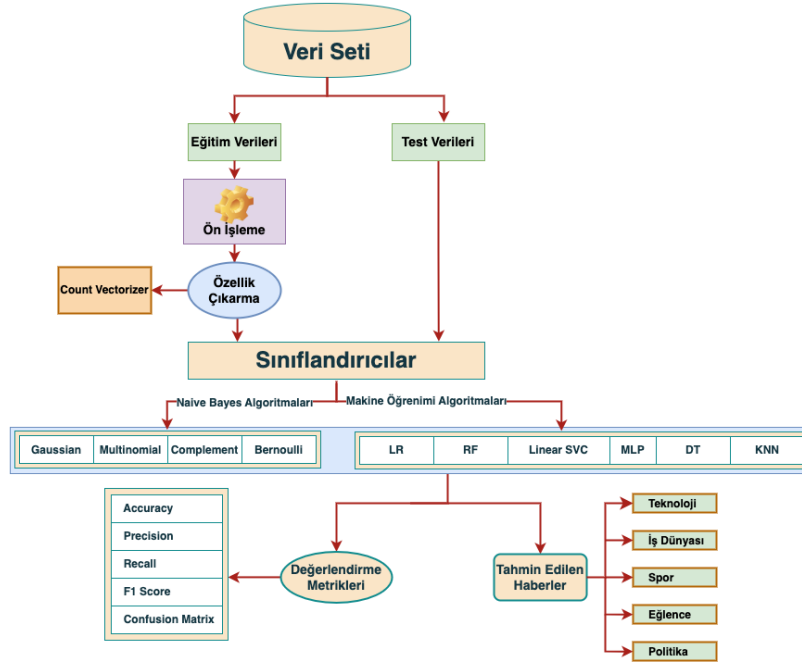
Sristy ve Somayajulu, etiketli ve etiketlenmemiş veri setlerinden yararlanarak haber makalesi sınıflandırması için Naive Bayes ile yarı denetimli bir yaklaşım önermişlerdir. Naive Bayes, diğer yarı denetimli algoritmalarından daha iyi performans göstermiş, özellikle sınırlı etiketli veri ile doğruluğu artırma potansiyeli taşıdığına vurgu yapılmıştır (Sristy ve Somayajulu 2012).

Granik ve Mesyurar, Facebook haber gönderilerini kullanarak haber tespiti için Naive Bayes tabanlı bir sistem geliştirmişler ve %74 sınıflandırma doğruluğu elde etmişlerdir. Çalışmaları, Naive Bayes'in gerçek dünya içerik sınıflandırmasına ilişkin pratik bir uygulamayı içermektedir (Granik ve Mesyura 2017).

Bu çalışmalar, Naive Bayes algoritmalarının haber sınıflandırmasındaki çok yönlülüğünü ve etkinliğini kapsamlı bir şekilde vurgulamaktadır. Özellik seçimi, ön işleme ve algoritma entegrasyonu için farklı stratejiler, sınıflandırma doğruluğunu optimize etmeye yönelik değerli kavrayışlar ve öngörüler sunmaktadır. Ayrıca, Naive Bayes algoritmasını tamamlayıcı tekniklerle birleştirmenin, haber sınıflandırma sistemlerinin daha da iyileşmesine katkıda bulunacağına dair önerilerde bulunmaktadır.

## MATERYAL VE METOT

Bu bölümde, haber sınıflandırmasını gerçekleştirmek ve Naive Bayes algoritmalarının etkinliğini değerlendirmek amacıyla gerekli olan araştırma yöntembilimi ayrıntılı bir şekilde ele alınacaktır. Burada yöntembilimi, veri toplama, veri ön işleme, model eğitimi ve performans değerlendirmesi safhalarına ilişkin yapılandırılmış bir süreci içermektedir. Aşağıda, gerçekleştirilen çalışmanın titizliğini vurgulamak ve geçerliliğini sağlamak amacıyla uygulanan temel yöntemler özetlenmiştir. Yöntemsel adımlar ise Şekil 1'de ayrıntılı olarak sunulmaktadır.



Şekil 1. Genel Çalışma Yordamı

## Veri Toplama

Çalışmamızda kullanılan veriler, çeşitli konulara göre kategorize edilmiş haber başlıklarından oluşan BBC News Corpus (2006) veri setinden elde edilmiştir. Veri seti, her haber ögesinin ait olduğu konuyu belirten kategori (category) kolonu ile haber ögesinin gerçek içeriğini gösteren metin (text) kolonundan oluşan iki ana başlıktan ibarettir.

Veri seti, teknoloji, iş, spor, eğlence ve politika olmak üzere beş farklı kategoriye ayrılmış haber başlıklarını içermektedir. Her kategoriye ait veri noktalarının dağılımı aşağıda Çizelge 1'de ayrıntılı olarak sunulmuştur.

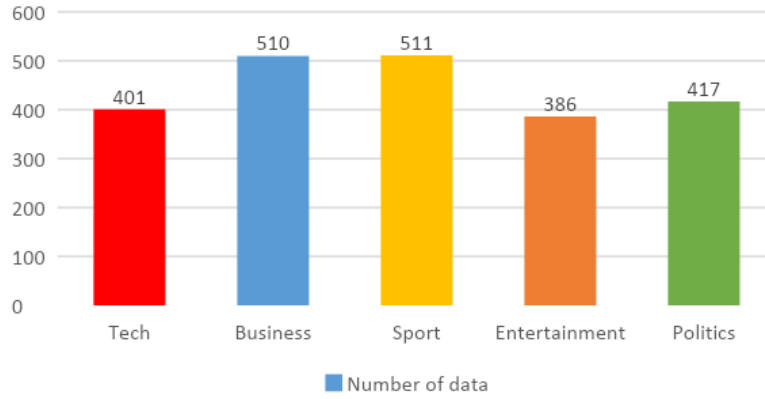
Çizelge 1. Veri Setinin Dağılımı

Kategori	Veri sayısı
Teknoloji	401
İş Dünyası	510
Spor	511
Eğlence	386
Politika	417
<b>Toplam</b>	<b>2225</b>

Bu veri seti, haber sınıflandırması için NB algoritmalarının kapsamlı bir şekilde araştırılmasına olanak tanıyan çeşitli haber başlıklarından oluşmaktadır. Veri toplama süreci, farklı kategorilerdeki haber başlıklarının dengeli bir şekilde temsil edilmesini sağlayarak bu araştırmadan güvenilir ve

anlamli bulgular elde edilmesini kolaylaştırmaktadır. Şekil 2’de, veri setinin detaylarını içeren görsel bir temsil sunulmaktadır.

Veri kümesi, beş farklı kategoriye ait haber başlıklarından oluşmaktadır. Bu kategoriler, Teknoloji, İş Dünyası, Spor, Eğence ve Politika olarak tasnif edilmiştir. Her bir kategoride mevcut olan veri nokta sayısı, daha önce bahsedildiği üzere izelge 1’de ifade edilmiştir.



Şekil 2. Her Bir Sınıf İçin Veri Sayısı Dağılları

### Veri n işleme

Doğal Dil İşleme (DDİ) alanında ham metin verilerini analiz ve sınıflandırma görevleri için hazır hale getirmek, önemli ön işleme adımlarını gerektirmektedir. Bu alışmada, BBC News Corpus’tan elde edilen haber başlıkları veri seti, Şekil 3’te gösterildiği üzere çeşitli ön işleme adımlarından geçirilmiştir. Veri n işlemenin asıl amacı, ham metin verilerini makine öğrenmesi algoritmaları yardımıyla yapılacak daha sonraki analizler için uygun bir yapısal formata dönüştürmektir.



Şekil 3. Model n işleme Teknikleri

### Veri temizleme

Veri temizleme aşamasının temel görevi, haber başlıklarındaki noktalama işaretleri ve özel karakterleri kaldırmaktır. Bu unsurlar, metin bağlamına katkıda bulunmadığı gibi analiz sırasında gürültü oluşturma potansiyeline sahiptirler. Düzenli ifadeler kullanılarak noktalama işaretleri ve özel karakterler sistematik bir Şekilde ortadan kaldırılmış, böylece yalnızca gerekli metin içerikleri korunmuştur. Ayrıca, bazı haber başlıkları tarihler, istatistikler veya diğer sayısal veriler gibi sayısal değerler içerebilmektedir. Ancak, bu sayısal değerler genellikle sınıflandırma görevleri için alakasız olabilmekte ve model performansını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle, yalnızca metin içeriğine odaklanılmış ve alakasız bilgilerin etkisini azaltmak amacıyla başlıklardan sayısal değerlerin kaldırılması yoluna gidilmiştir. Tüm bu adımlar, işlenmiş verilerin makine öğrenmesi algoritmaları

aracılığıyla etkin bir şekilde sınıflandırılabilmesi için gerekli metin içeriğinin doğru bir şekilde yansıtılmasını sağlamak amacıyla uygulanmıştır.

### Durdurma kelimelerini kaldırma

Durdurma kelimeleri, gerek makaleler ve gerekse yaygın dil kullanımında sırasıyla ("the," "a," "an"), ("is," "are," "in") gibi örnek kelimeler şeklinde karşımıza çıkan ve sık kullanılan ancak önemli bir anlam yüklenilemeyecek kelimeler bütünü olarak tanımlanabilir. Bu çalışmada analizi daha verimli hale getirmek ve korunan kelimelerin ilgi düzeylerini artırmak üzere durdurma kelimelerinin kaldırılma sürecini kritik bir işlem adımı olarak uygulamış bulunuyoruz. Önceden tanımlanan İngilizce durdurma kelimeleri listesi kullanılarak, bu kelimeler haber başlıkları veri setinden sistematik olarak çıkarılmıştır. Bu yaklaşım, dikkate alınan kelime sayısını etkili bir şekilde azaltarak sonraki analizleri basitleştirmiş ve daha bilgilendirici özelliklere odaklanma imkânı sağlamıştır.

### Özellik çıkarımı

Tokenizasyon (Tokenization) bir ürün veya hizmet verilerinin farklı değerlere dönüştürülerek daha güvenli hale gelmesini ifade eder. Tokenizasyon, metni bireysel kelimelere veya *token* adı verilen daha küçük varlıklara ayırmayı içerir ve haber başlıklarını anlamlı birimlere bölerek kelime düzeyinde daha ileri analiz yapmayı mümkün kılar. İşte bu çalışmada haber başlıklarında bulunan özgün kelimelerin oluşturduğu bir kelime dağarcığı listesi inşa edilmesinde bu *tokenleştirilmiş* kelimelerden yararlanılmıştır. Bu kelime listesi, veri seti boyunca tutarlı kelime temsili sağlayarak özellik çıkarımı için bir temel oluşturmuştur. Ardından, her bir belirli haber başlığı için her kelimenin ne sıklıkta görüldüğünü ölçen bir *terim sıklığı* (term frequency (TF)) değeri hesaplanmıştır. Bu sıklık verisi, metin verilerini makine öğrenmesi algoritmaları için uygun sayısal vektörlere dönüştürmek açısından son derece önemlidir. Zira bu veri, her satırın bir haber başlığını ve her kolonun ise kelime dağarcığı içindeki özgün bir kelimeyi ifade ettiği özel bir matrisin oluşturulmasını sağlamıştır. Ayrıca matris girişleri, her kelimenin ilgili başlıkta ne sıklıkta görüldüğünü yansıtmaktadır.

### Sayım vektörleştirici (count vectorizer)

Sayım vektörleştirme tekniği, metin verilerini sayısal matris temsiline dönüştürmek için kullanılan temel bir yöntemdir. Bu teknik, *tokenize edilmiş* kelimelerden bir kelime dağarcığı oluşturur ve her kelimeye eşsiz bir tam sayı atar. Bu kelime dağarcığını kullanarak, her satırın bir haber başlığına ve her kolonun da kelime dağarcığından özgün bir kelimeye karşı düştüğü bir *doküman terim matrisi* oluşturulmuştur. Matris girişleri, her kelimenin ilgili başlıkta ne sıklıkta görüldüğünü gösterirler. Uygulanan veri ön işleme adımları, hem veri setinin kalitesinin artırılmasında hem de makine öğrenmesi algoritmalarıyla gerçekleştirilecek analize hazırlık aşamasında önemli bir rol oynamıştır. Gürültünün giderilmesi, metnin standart hale getirilmesi, hatanın düzeltilmesi ve eksik verilerin işlenmesi yoluyla temizlenen veri seti, doğru ve güvenilir haber sınıflandırması için sağlam bir temel teşkil etmektedir.

### Veri temizleme

### Makine öğrenmesi (mö) algoritmaları

Makine Öğrenmesi (Machine Learning - MÖ), bilgisayar sistemlerinin verilerden öğrenmesini ve bu verilere dayanarak kararlar veya tahminler yapmasını sağlayan algoritmalar ile istatistiksel modelleri inceleyen bir Yapay Zekâ alt dalıdır. Veri setlerinden modelleri oluşturmak için tasarlanan bu tür algoritmalar yeni verilerdeki örüntüleri tanımlayabilir veya tahminlerde bulunabilir. Makine öğrenmesinin esas amacı, ana özellikleri ve örüntüleri yakalayıp verilerden genelleştirme



yapmaktır. Bu genelle(ştir)me, MÖ algoritmalarının yeni ve önceden görülmemiş verilerle karşılaştıklarında bilgilendirilmiş kararlar veya tahminler yapmalarına olanak sağlar. Bu çalışmada, önceden işlenmiş verileri kullanarak haber sınıflandırması yapmak amacıyla çeşitli MÖ sınıflandırıcıları kullanılmıştır. Kullanılan sınıflandırıcılar, metin sınıflandırma görevlerinde basitlikleri ve etkinlikleri ile bilinen NB algoritmalarının yanı sıra diğer iyi bilinen MÖ algoritmalarını da içermektedir. Bu sınıflandırıcılar, teknoloji, iş, spor, eğlence ve politika gibi önceden tanımlanmış haber başlıklarını ayırt etmek ve sınıflandırma yapmak üzere ön işlemeden geçmiş veri setleri üzerinde eğitilmişlerdir.

### Naive bayes (NB) algoritmaları

Naive Bayes, her sınıf içindeki özelliklerin birbirinden bağımsız olduğunu varsayarak Bayes teoremini kullanan olasılıksal bir sınıflandırma yöntemidir. Naive Bayes'in matematiksel süreci şu şekilde açıklanabilir:

$$P(C|X) = \frac{P(X|C) * P(C)}{P(X)} \quad (1)$$

Burada,  $P(C|X)$ , X gözlemlenen kanıtı göz önüne alındığında C sınıfının sonsal olasılığını temsil eder.  $P(X|C)$ , C sınıfı verildiğinde X kanıtını gözlemleme olasılığıdır.  $P(C)$ , C sınıfının önsel olasılığıdır ve  $P(X)$  kanıt olasılığıdır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Değerlendirme Metrikleri

Gerek makine öğrenmesi algoritmalarının etkinliğini değerlendirmeleri gerekse bilinçli kararlar almaları, performans ölçütlerini hayati derecede önemli kılmaktadır. Bu ölçütler, algoritma performansını değerlendirmek, eniyilemek (optimization) sürecini yönlendirmek, sonuçları raporlamak, hataları ve önyargıları belirlemek, kıyaslama noktaları oluşturmak ve aşırı öğrenmeyi tespit etmek gibi çeşitli görevlerde önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada, özellikle sınıflandırma algoritmalarının performansını değerlendirmek ve karşılaştırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan ölçütlere yer verilmiştir.

Makine öğrenmesi için önemli performans ölçütleri arasında doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve F1 skoru sayılabilir. Doğruluk, doğru tahminlerin toplam tahmin sayısına oranını temsil eder ve modelin genel performansını gösterir. Kesinlik, doğru pozitif olarak tahmin edilen örneklerin, pozitif olarak tahmin edilen toplam örnek sayısına oranıdır. Modelin pozitif tahminlerinin doğruluğunu gösterir. Duyarlılık, modelin doğru biçimde tespit ettiği gerçek pozitif örneklerin oranını ölçer. Modelin doğru pozitif örnekleri tanımlama yeteneğini gösterir. F1 skoru ise kesinlik ve duyarlılık değerlerinin harmonik ortalamasıdır. Bu ölçüt, özellikle veri kümesi dengesiz olduğunda kesinlik ve duyarlılık arasında bir denge sağlamaktadır.

$$Accuracy (Doğruluk) = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN} \quad (2)$$

$$Precision (Kesinlik) = \frac{TP}{TP + FP} \quad (3)$$

$$Recall (Duyarlılık) = \frac{TP}{TP + FN} \quad (4)$$

$$F1 Skoru = 2 * \frac{Precision * Recall}{Precision + Recall} \quad (5)$$

Burada, TP (True Positive), doğru biçimde olumlu olarak tahmin edilen örneklerin sayısını; TN (True Negative), doğru biçimde olumsuz olarak tahmin edilen örneklerin sayısını; FP (False Positive), yanlış biçimde olumlu olarak tahmin edilen örneklerin sayısını; FN (False Negative) ise yanlış biçimde olumsuz olarak tahmin edilen örneklerin sayısını temsil eder.

Çalışmamızda, bu performans ölçütleri aracılığıyla Naive Bayes algoritmaları ve diğer makine öğrenmesi sınıflandırıcılarının etkinliklerinin yanı sıra, sınıflandırma yeteneklerinin de kapsamlı bir değerlendirmesi yapılmıştır.

## Deneysel sonuçlar

### Bulgular

Farklı NB algoritmalarına ilişkin performans değerlendirmesi sonuçları aşağıda Çizelge 2'de ayrıntılı bir biçimde sunulmuştur. Her bir varyantın doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve F1 skoru titizlikle hesaplanmıştır.

Epsilon değeri 0.01 olan Multinomial Naive Bayes algoritması, Naive Bayes varyantları arasında en yüksek performans değerlerine ulaşmıştır: %98.53 doğruluk, %98.55 kesinlik, %98.53 duyarlılık ve %98.54 F1 skoru. Bu sonuçlar, algoritmanın sağlamlığını ve haber sınıflandırma görevleri için uygunluğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Farklı parametrelere sahip Multinomial Naive Bayes algoritması da rekabetçi sonuçlar üretmiştir. Multinomial (Alpha, 0.5) %98.53 doğruluk, %98.53 kesinlik, %98.53 duyarlılık ve %98.53 F1 skoru ile hemen hemen benzer performans değerlerine ulaşmıştır. Bu tutarlılık, algoritmanın farklı parametre değerlerinde güvenilirliğini pekiştirmektedir.

Complement Naive Bayes ise %98.31 doğruluk ve benzer kesinlik, duyarlılık ve F1 skorları ile önemli ölçüde iyi sayılabilecek bir performans sergilemiştir. Özellikle dengesiz veri setlerinde etkinliğini hissettirmiştir. Ayrıca, *fit prior* değeri *Yanlış* olarak ayarlanan Bernoulli Naive Bayes algoritması tüm metriklerde %96.74'e ulaşarak, belirli özellik dağılımlarına sahip senaryolarda uygulanabilirliğini kanıtlamıştır.

Bununla beraber, Gaussian Naive Bayes algoritması, %92.92 doğruluk, %93.08 kesinlik, %92.92 duyarlılık ve %92.93 F1 skoru ile nispeten daha düşük performans metrik değerleri ile neticelenmiştir. Bu sonuçlar, Gaussian Naive Bayes'in özelliklerin normal dağılım göstermediği metin sınıflandırma görevlerine daha az uygunluk göstereceği anlamına gelmektedir.

**Çizelge 2.** Naive Bayes Algoritmasının Sonuçları

Naive Bayes Algoritmaları	Doğruluk (Accuracy)	Kesinlik (Precision)	Duyarlılık (Recall)	F1 skoru (F1 score)
Gaussian	92.92%	93.08%	92.92%	92.93%
Gaussian (Var Smoothing)	91.79%	91.79%	91.79%	91.79%
Gaussian (Var Smoothing, 2e-9)	91.79%	91.79%	91.79%	91.79%
Multinomial	98.20%	98.20%	98.20%	98.20%
Multinomial (Fit Prior, False)	98.31%	98.31%	98.31%	98.31%
<b>Multinomial (Alpha, 0.5)</b>	<b>98.53%</b>	<b>98.53%</b>	<b>98.53%</b>	<b>98.53%</b>
<b>Multinomial (epsilon = 0.01)</b>	<b>98.53%</b>	<b>98.55%</b>	<b>98.53%</b>	<b>98.54%</b>
Multinomial(epsilon = 1e-9)	96.85%	96.91%	96.85%	96.85%
Multinomial (Alpha, 1.5)	98.20%	98.20%	98.20%	98.20%
Complement	98.31%	98.31%	98.31%	98.31%
Complement (Alpha, 0.5)	98.20%	98.20%	98.20%	98.20%
Bernoulli	96.67%	97.01%	96.74%	96.77%
Bernoulli (Fit Prior, False)	96.74%	96.74%	96.74%	96.74%
TAN (Tree-Augmented Naive Bayes) (epsilon = 0.01)	98.20%	98.23%	98.20%	98.20%

Çizelge 3 ise yaygın olarak kullanılan diğer makine öğrenmesi algoritmalarının performans metriklerini sunmaktadır. ÇKA Sınıflandırıcısı %98.31 doğruluk, %98.32 kesinlik, %98.31 duyarlılık ve %98.31 F1 skoru ile en yüksek doğruluk değerlerine ulaşmıştır. Bu değerler, sınıflandırıcının karmaşık örüntüleri ve yüksek boyutlu verileri işleme yeteneğine vurgu yapmaktadır.

Doğrusal Destek Vektör Sınıflandırıcısı (DVS), %97.97 doğruluk, %97.98 kesinlik, %97.97 duyarlılık ve %97.98 F1 skoru ile bu sınıflandırıcıyı yakından takip etmektedir ve haliyle güçlü bir genelleştirme yeteneği sergilemektedir. Ayrıca Rastgele Orman, %97.86 doğruluk ve bilahare takip eden kesinlik, duyarlılık ve F1 skorları ile iyi bir performans göstererek topluluk öğrenmesindeki sağlamlığını kanıtlamıştır.

Lojistik Regresyon, %97.52 doğruluk, ve diğer kesinlik, duyarlılık ve F1 skor değerleri ile rekabetçi sayılabilecek performans değerlerine sahiptir; bu haliyle, metin sınıflandırması için güvenilir ve yorumlanabilir bir model olduğu izlenimi vermektedir. Daha az etkili uçta, örneğin Karar Ağacı algoritması %82.69 doğruluk değeri ile karmaşık veri setlerinde aşırı uyum eğiliminin bir zaafı olarak nispeten düşük performans sergilemiştir. K-EYK, %55.84 doğruluk ile en düşük performans değerini sergilemiştir; haliyle bu da büyük ve karmaşık veri setleriyle başa çıkmadaki sınırlamalarını açığa vurmaktadır.

**Çizelge 3.** Diğer İyi Bilinen MÖ Algoritmaları İçin Sonuçlar

MÖ Algoritmaları	Doğruluk (Accuracy)	Kesinlik (Precision)	Duyarlılık (Recall)	F1 skoru (F1 score)
Lojistik Regresyon	97.52%	97.52%	97.52%	97.52%
Rastgele Orman	97.86%	97.91%	97.86%	97.87%
Doğrusal DVS	97.97%	97.98%	97.97%	97.98%
Radyal Bazlı Fonksiyon DVM Radial Basis Function (RBF) DVM	91.57%	91.57%	91.57%	91.57%
Doğrusal Ayırtaç Analizi	38.20%	38.20%	38.20%	38.20%
<b>ÇKA Sınıflandırıcısı</b>	<b>98.31%</b>	<b>98.32%</b>	<b>98.31%</b>	<b>98.31%</b>
Karar Ağacı	82.69%	82.84%	82.69%	82.72%
KNN	55.84%	80.88%	55.84%	56.59%
Ekstra Ağaçlar (Extra Trees)	95.61%	95.61%	95.61%	95.61%
Gradyan Hızlandırma (Gradient Boosting)	94.04%	94.04%	94.04%	94.04%
Pasif Saldırgan Sınıflandırıcı (Passive Agressive Classifier)	96.62%	96.62%	96.62%	96.62%
AdaBoost	65.73%	65.73%	65.73%	65.73%
Torbalama Sınıflandırıcısı (Bagging Classifier)	82.35%	82.35%	82.35%	82.35%
Sırt Sınıflandırıcı (Ridge Classifier)	96.29%	96.29%	96.29%	96.29%
Algılayıcı (Perceptron)	96.17%	96.17%	96.17%	96.17%

NB algoritmaları diğer makine öğrenmesi algoritmaları ile karşılaştırıldıklarında, her iki grubun veri setinin doğasına bağlı olarak son derece yüksek performans gösterebilecekleri açıkça söylenebilir. Multinomial ve Complement Naive Bayes gibi NB varyantları, ayrık ve dengesiz veri setlerini etkili bir şekilde işleme yetenekleri sayesinde son derece yüksek performans göstermiştir.

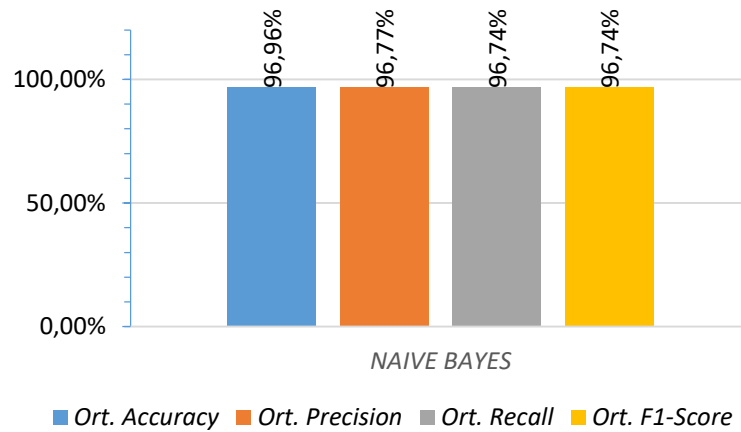
Buna karşılık, ÇKA Sınıflandırıcısının üstün performansı, derin öğrenme modellerinin metin verilerindeki mevcut karmaşık örüntüleri yakalama gücüne vurgu yapmaktadır. Farklı haber başlıkları kategorilerinde iyi genelleştirme yapabilme yeteneği, onu yüksek doğruluk gerektiren görevler için optimal bir seçim haline getirmektedir.

Kapsamlı performans değerlendirmesi, epsilon değeri 0.01 olan Multinomial, Complement Naive Bayes ve ÇKA Sınıflandırıcısı'nın doğru haber sınıflandırması için en iyi adaylar arasında olduğunu açıkça göstermektedir. Veri setinin spesifik gereksinimleri ve özelliklerine bağlı olarak, bu algoritmaların her biri metin sınıflandırma görevlerinde tercih edilen bir seçenek olabilir. Algoritma

seçiminin, veri seti özelliklerine ve uygulama ihtiyaçlarına dayalı olarak yapılmasının önemi vurgulanmaktadır.

Sonuç olarak, NB algoritmaları belirli türdeki metin verileri için son derece etkili olmasına karşılık, ÇKA Sınıflandırıcısı genel tutarlılığı ve doğruluğu ile öne çıkarak, haber sınıflandırmasında pratik uygulamalar için sağlam bir çözüm olarak durmaktadır.

Şekil 4, NB algoritmalarının ortalama performansını göstermektedir. Bu sonuçlar, Naive Bayes algoritmalarının haber sınıflandırmasında oldukça yüksek bir performans sergilediğini göstermektedir. Özellikle Multinomial Naive Bayes ve varyasyonları en yüksek performansı sergilemişlerdir. Multinomial Naive Bayes (Alpha, 0.5) %98.53 doğruluk, %98.53 kesinlik, %98.53 duyarlılık ve %98.53 F1 skoru ile en yüksek performans sonuçlarını üretmiştir. Gaussian Naive Bayes ise genellikle diğer varyasyonlara göre biraz daha düşük performans sergilemiştir. Ancak yine de yüksek doğruluk oranlarına sahiptir.



Şekil 4. NB Algoritmalarının Ortalama Performans Değerleri

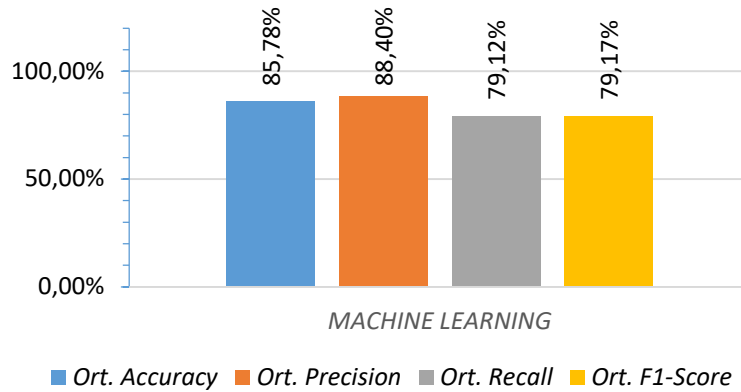
Şekil 5, Lojistik Regresyon, Rastgele Orman, Doğrusal DVS, RBF DVM, Doğrusal Ayırtaç Analizi, ÇKA Sınıflandırıcısı, Karar Ağacı, K-EYK, Ekstra Ağaçlar, Gradyan Hızlandırma, Pasif Saldırgan Sınıflandırıcısı, AdaBoost, Torbalama Sınıflandırıcısı, Sırt Sınıflandırıcısı ve Algılayıcı algoritmalarının ortalama performanslarını göstermektedir. Bu sonuçlar, diğer makine öğrenmesi algoritmalarının NB algoritmalarına kıyasla daha düşük performans sergilediklerine işaret etmektedir. Doğrusal Ayırtaç Analizi ve K-EYK algoritmaları en düşük performansı göstermişlerdir. Özellikle Doğrusal Ayırtaç Analizi, %38.20 doğruluk yüzdesi ile oldukça düşük bir performans sergilemiştir. Bunun aksine, Lojistik Regresyon, Rastgele Orman, Doğrusal DVS ve ÇKA Sınıflandırıcısı algoritmaları oldukça yüksek performans göstermişlerdir. Özellikle, ÇKA Sınıflandırıcısı %98.31 doğruluk, %98.32 kesinlik, %98.31 duyarlılık ve %98.31 F1 skoru ile en yüksek performans sergileyen algoritma olmuştur.

NB algoritmaları, haber sınıflandırması problemlerinde diğer makine öğrenmesi algoritmalarına göre daha yüksek performans sergilemişlerdir. Ortalama doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve F1 skoru metriklerinde NB algoritmaları diğer algoritmalarından üstün sonuçlar vermişlerdir. Bu bulgular, NB algoritmalarının haber sınıflandırması için etkili ve güçlü bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Özellikle Multinomial Naive Bayes ve varyasyonları, veri setinin doğasına uygun olarak en yüksek performansı sağlamıştır. Bunun nedeni, metin sınıflandırma problemlerinde kelime frekanslarını ve dağılımlarını etkili bir şekilde kullanabilme yeteneklerinde gizlidir.

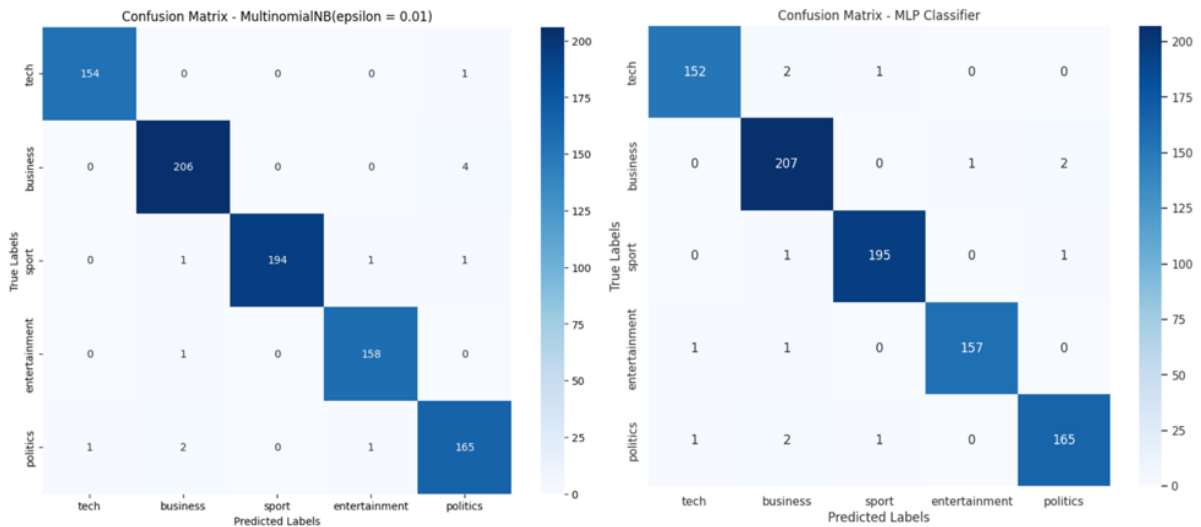
Epsilon değeri 0.01 olarak ayarlanmış Tree-Augmented Naive Bayes (TAN) algoritması, tüm metriklerde güçlü bir performans sergilemiştir. Doğruluk oranı %98.20, kesinlik %98.23, duyarlılık %98.20 ve F1 skoru %98.20. TAN'ın performansı, özellikler arasındaki bağımlılıkları modelleme

yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Bu, özellik bağımsızlığını varsayan standart NB'in aksine, özellik etkileşimlerinin sınıflandırmada önemli bir rol oynadığı veri kümeleri için TAN'ı özellikle etkili kılar.



Şekil 5. MÖ Algoritmalarının Ortalama Performans Değerleri

Diğer makine öğrenmesi algoritmaları arasında ÇKA Sınıflandırıcısı, Lojistik Regresyon ve Doğrusal DVS en yüksek performansı sergilemişlerdir. Bu algoritmalar, sergiledikleri yakın performansları ile NB algoritmalarına alternatif olarak değerlendirilebilir. Ancak, Doğrusal Ayırtaç Analizi ve K-EYK gibi algoritmaların düşük performansları, bu algoritmaların haber sınıflandırma problemleri için uygun bir seçenek olmasını engellemektedir.



Şekil 6. Multinomial (epsilon = 0.01) ve ÇKA Sınıflandırıcı Algoritmalarının Karışıklık Matrisleri

Bu çalışmada ayrıca NB ve MÖ algoritmaları arasındaki en yüksek performans metrik değerlerine sahip ÇKA Sınıflandırıcısı ile Multinomial Naive Bayes (epsilon = 0.01) algoritmalarının performansları, oluşturulan *karışıklık matrisleri* (confusion matrices) yardımıyla karşılaştırma yoluna gidilmiştir. Karışıklık matrisi, bir modelin performansını değerlendirmek için kullanılan ve görsel olarak bir Çizelge şeklinde temsil edilen bir araçtır. Multinomial (epsilon = 0.01) ve ÇKA Sınıflandırıcı algoritmalarına ait karışıklık matrisleri Şekil 6'da sunulmaktadır. Her iki algoritma, teknoloji, iş, spor, eğlence ve politika kategorilerinde haber metnlerinin sınıflandırılması amacıyla kullanılmıştır.

Multinomial Naive Bayes algoritması için oluşturulan karışıklık matrisinde Teknoloji kategorisinde 154 doğru sınıflandırma yapılırken, 1 örnek politika kategorisinde olmak üzere yanlış sınıflandırılma yapılmıştır. İş kategorisinde ise 206 doğru sınıflandırma yapılırken, 1 örnek spor, 1



örnek eğlence ve 4 örnek politika kategorilerinde olmak üzere yanlış sınıflandırılma yapılmıştır. Benzer şekilde, spor kategorisinde 194 doğru sınıflandırma yapılırken, 1 örnek iş, 1 örnek eğlence ve 1 örnek politika kategorilerinde olmak üzere yanlış sınıflandırılma yapılmıştır. Devamında, eğlence kategorisinde 158 doğru sınıflandırma yapılırken, 1 örnek iş ve 1 örnek politika olmak üzere yanlış sınıflandırılma yapılmıştır. Son olarak politika kategorisi, 165 doğru sınıflandırma ile sonuçlanırken, 1 örnek teknoloji, 2 örnek iş ve 1 örnek eğlence kategorisinde olmak üzere yanlış sınıflandırılma ile sonuçlanmıştır.

ÇKA Sınıflandırıcı algoritması için oluşturulan karışıklık matrisinde Teknoloji kategorisinde 152 doğru sınıflandırma yapılmışken, 2 örnek iş, 1 örnek eğlence ve 1 örnek politika olmak üzere yanlış sınıflandırılma yapılmıştır. İş kategorisinde 207 doğru sınıflandırma yapılmışken, 1 örnek eğlence ve 2 örnek politika olmak üzere yanlış sınıflandırılmıştır. Spor kategorisinde ise 195 doğru sınıflandırma yapılırken, 1 örnek teknoloji ve 1 örnek politika olmak üzere yanlış sınıflandırılmıştır. Eğlence kategorisinde 157 doğru sınıflandırma yapılmışken, 1 örnek teknoloji ve 1 örnek iş olmak üzere yanlış sınıflandırılmıştır. Son olarak politika kategorisinde 165 doğru sınıflandırma ile karşılaşılmış iken, 1 örnek teknoloji, 2 örnek iş ve 1 örnek spor kategorisinde olmak üzere yanlış sınıflandırılma ile karşılaşılmıştır.

Her iki algoritmanın performansını karşılaştırırken, genel doğruluk oranlarının yanı sıra her bir kategorideki doğru ve yanlış sınıflandırmalar da incelenmiştir. ÇKA Sınıflandırıcısı, özellikle teknoloji ve iş kategorilerinde daha az hata yaparken, Multinomial Naive Bayes algoritması eğlence ve politika kategorilerinde nispeten daha iyi performans sergilemiştir. Her iki algoritmanın da belirli kategorilerdeki performansları arasında küçük farklar bulunmakla birlikte, genel olarak her ikisi de yüksek doğruluk oranlarına sahip etkili sınıflandırıcılar olarak değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak, haber sınıflandırmasında NB algoritmalarının güçlü bir tercih olduğu, ancak belirli durumlarda diğer makine öğrenmesi algoritmalarının da etkili olabileceği rahatlıkla ifade edilebilir. Gelecekte yapılacak çalışmalarda, daha fazla veri ve farklı özellik mühendisliği yöntemleri kullanılarak bu algoritmaların performanslarının daha da artırılması mümkün olabilecektir.

## SONUÇ

Bu çalışmada, BBC News Corpus'tan elde edilen haber başlıklarının oluşturduğu bir veri kümesinin kullanılmasıyla yetkin bir haber sınıflandırma sistemi oluşturmayı amaçlamış bulunuyoruz. Bu amaca hizmet üzere birçok NB varyantının yanı sıra diğer yaygın ve oldukça iyi bilinen MÖ algoritmalarının performansları, titiz ve detaylı bir inceleme ve araştırma aşamalarının ardından karşılaştırmalı olarak bir değerlendirmeye tabi tutulmuştur. Kapsamlı deneyler ve analizler sayesinde, bu algoritmaların metin sınıflandırma görevlerindeki etkinliğine ilişkin değerli bilgiler edinilmiştir. Performans değerlendirmesi için doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve F1 skoru metrikleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, her iki algoritma grubu arasında belirgin performans farklılıkları olduğunu ortaya koymuştur.

NB algoritmalarının, haber sınıflandırması problemlerinde genel olarak yüksek bir performans sergilediği gözlemlenmiştir. Gaussian, Multinomial, Complement, Bernoulli ve TAN gibi farklı NB türleri incelendiğinde, özellikle Multinomial Naive Bayes algoritmasının üstün performansı dikkat çekmektedir. Multinomial Naive Bayes ve varyasyonları, doğruluk, kesinlik, duyarlılık ve F1 skoru metriklerinde %98'in üzerinde sonuçlar üretmiştir. Bu başarı, Multinomial Naive Bayes algoritmasının metin sınıflandırma problemlerinde kelime frekanslarını etkili bir şekilde kullanabilme yeteneğine bağlanabilir.

Özellikle Multinomial Naive Bayes (Alpha, 0.5) varyasyonu, %98.53 doğruluk, %98.53 kesinlik, %98.53 duyarlılık ve %98.53 F1 skoru ile en yüksek performansı sergilemiştir. Bu sonuçlar, NB algoritmalarının özellikle büyük veri kümelerinde ve yüksek boyutlu özellik alanlarında etkili olabileceğini göstermektedir.

Diğer Naive Bayes varyantlarıyla karşılaştırıldığında, TAN'ın doğruluğu, en iyi performans gösteren Multinomial Naive Bayes yapılandırılmalarıyla (örneğin, Alpha 0.5 ile Multinomial ve epsilon 0.01 ile Multinomial) paraleldir ve bu yapılandırmalar da yaklaşık %98.53 doğruluk göstermektedir. Ancak, TAN'ın kesinliği (%98.23), Multinomial (epsilon = 0.01) tarafından elde edilen en yüksek kesinliğin (%98.55) biraz gerisinde kalmaktadır. TAN'ın duyarlılık ve F1 skoru, kesinlik ile yakından uyum içindedir ve bu, kesinlik ve duyarlılık arasında önemli bir denge kaybı olmadan dengeli bir performans sergilediğini göstermektedir. Bu denge, yanlış pozitif ve yanlış negatiflerin benzer maliyet taşıdığı uygulamalar için kritiktir.

Diğer makine öğrenmesi algoritmalarının performansı incelendiğinde, genellikle NB algoritmalarından daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Lojistik Regresyon, Rastgele Orman, Doğrusal DVS ve ÇKA Sınıflandırıcısı gibi algoritmalar yüksek performans sergilemişler ve Naive Bayes algoritmalarına yakın sonuçlar vermişlerdir. Özellikle ÇKA Sınıflandırıcısı, %98.31 doğruluk, %98.32 kesinlik, %98.31 duyarlılık ve %98.31 F1 skoru ile en yüksek performansı sergilemiş bulunmaktadır.

Bununla birlikte, Doğrusal Ayırtaç Analizi ve K-EYK gibi algoritmaların performansları oldukça düşük kalmıştır. Bilhassa Doğrusal Ayırtaç Analizi algoritması, %38.20 doğruluk yüzdesi ile en düşük performansı sergileyen algoritma olmuştur.

NB algoritmalarının, özellikle metin sınıflandırma problemlerinde üstün performans göstermeleri, bu algoritmaların haber sınıflandırması gibi DDİ görevlerinde güçlü bir tercih olduğunu ortaya koymaktadır. NB algoritmaları, basit ve hızlı olmaları nedeniyle büyük veri kümelerinde ve gerçek-zaman uygulamalarında kullanılabilir.

Diğer MÖ algoritmaları arasında Lojistik Regresyon, Rastgele Orman, Doğrusal DVS ve ÇKA Sınıflandırıcısı gibi algoritmalar, NB algoritmalarına yakın performansları ile pekala alternatif algoritmalar olarak değerlendirilebilir. Bu algoritmalar ile özellikle doğruluk, kesinlik ve duyarlılık ve F1 skoru metriklerinde yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Ancak, Doğrusal Ayırtaç Analizi ve K-EYK gibi algoritmaların düşük performansları, bu tür algoritmaların haber sınıflandırması problemlerinde kullanılmasını engellemektedir.

Bu çalışmanın sonuçları, haber sınıflandırması problemlerinde Naive Bayes algoritmalarının güçlü bir tercih olduğunu bize göstermektedir. Ancak, gelecekteki çalışmalarda, daha fazla veri ve farklı özellik mühendisliği yöntemleri kullanılarak bu algoritmaların performanslarını daha da artırmak mümkün olabilecektir. Özellikle derin öğrenme yöntemlerinin ve karma modellerin kullanılması, haber sınıflandırması uygulamalarında performans artırıcı bir unsur olabilir. Yakın gelecekte, bu çalışmada kullanılan veri kümesi ve özelliklerin, algoritmaların performansını nasıl etkilediği daha ayrıntılı olarak incelenecektir. Farklı dil işleme teknikleri, kelime temsil yöntemleri ve özellik seçimi yöntemleri, sınıflandırma performansını önemli ölçüde etkileyebilir. Bu nedenle, gelecekteki çalışmalarda, bu faktörlerin etkisini incelemek ve bilahare optimize etmek suretiyle sınıflandırma performansını daha da artırmak mümkün olabilecektir.

Sonuç olarak, bu çalışma, farklı NB ve diğer bilinen makine öğrenmesi algoritmalarının haber sınıflandırma sistemleri üzerindeki performanslarını karşılaştırmış ve NB algoritmalarının bu tür problemler için güçlü bir tercih olduğunu ortaya koymuştur. Ancak, farklı algoritmaların ve tekniklerin

kullanımı, belirli durumlarda daha iyi sonuçlar verebilir ve bu nedenle her bir problem için uygun algoritma ve yöntemlerin dikkatli bir şekilde seçilmesi önem arz etmektedir.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Albahr, A., & Albahar, M. (2020). An empirical comparison of fake news detection using different machine learning algorithms. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 11(9).
- Bracewell, D. B., Yan, J., Ren, F., & Kuroiwa, S. (2009). Category classification and topic discovery of Japanese and English news articles. *Electronic Notes in Theoretical Computer Science*, 225, 51-65..
- Chen, S., Webb, G. I., Liu, L., & Ma, X. (2020). A novel selective naïve Bayes algorithm. *Knowledge-Based Systems*, 192, 105361. D. M. Powers, "Evaluation: from precision, recall and F-measure to ROC, informedness, markedness and correlation," *arXiv preprint arXiv:2010.16061*, 2020.
- Granik, M., & Mesyura, V. (2017, May). Fake news detection using naive Bayes classifier. In 2017 IEEE first Ukraine conference on electrical and computer engineering (UKRCON) (pp. 900-903). IEEE.
- Greene, D., & Cunningham, P. "BBC Datasets," 2006. [Online]. Available: <http://mlg.ucd.ie/datasets/bbc.html>.
- Mahesh, B. (2020). Machine learning algorithms-a review. *International Journal of Science and Research (IJSR)*. [Internet], 9(1), 381-386. M. I. Rana, S. Khalid, and M. U. Akbar, "News classification based on their headlines: A review," in 17th IEEE International Multi Topic Conference 2014, Karachi, Pakistan, 2014: IEEE, pp. 211-216.
- Patel, A., & Meehan, K. (2021, June). Fake news detection on reddit utilising countvectorizer and term frequency-inverse document frequency with logistic regression, multinomialnb and support vector machine. In 2021 32nd Irish signals and systems conference (ISSC) (pp. 1-6). IEEE. M. M. Saritas and A. Yasar, "Performance analysis of ANN and Naive Bayes classification algorithm for data classification," *International journal of intelligent systems and applications in engineering*, vol. 7, no. 2, pp. 88-91, 2019.
- Shahi, T. B., & Pant, A. K. (2018, February). Nepali news classification using Naive Bayes, support vector machines and neural networks. In 2018 international conference on communication information and computing technology (iccict) (pp. 1-5). IEEE. A. N. Chy, M. H. Seddiqui, and S. Das, "Bangla news classification using naive Bayes classifier," in 16th Int'l Conf. Computer and Information Technology, Khulna, Bangladesh, 2014: IEEE, pp. 366-371.
- Sristy, N. B., & Somayajulu, D. V. L. N. (2012, December). Semi-supervised Learning of Naive Bayes Classifier with feature constraints. In Proceedings of the First International Workshop on Optimization Techniques for Human Language Technology (pp. 65-78).

**Atf İçin:** Efitli, E., Karcioglu, A. A., Simsek, E., Ozdogan, A., Karatas, F., ve Senocak, T. (2025). Farklı Klinik Işıklarında Metamerizmi Önlemek İçin Renk Anları Kullanılarak Makine Öğrenmesi Tabanlı Dış Rengi Değerlendirmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 71-82.

**To Cite:** Efitli, E., Karcioglu, A. A., Simsek, E., Ozdogan, A., Karatas, F., & Senocak, T. (2025). Machine Learning-Based Tooth Color Assessment Using Color Moments to Prevent Metamerism in Different Clinical Lights. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 71-82.

**Farklı Klinik Işıklarında Metamerizmi Önlemek İçin Renk Anları Kullanılarak Makine Öğrenmesi Tabanlı Dış Rengi Değerlendirmesi**

Esra EFİTLİ<sup>1</sup>, Abdullah Ammar KARCIOĞLU<sup>1</sup>, Emrah ŞİMSEK<sup>2</sup>, Alper OZDOĞAN<sup>3</sup>, Furkan KARATAS<sup>4\*</sup>, Tuba SENOCAK<sup>5</sup>

**Öne Çıkanlar:**

- Diş hekimliğinde yapay zekâ uygulamaları
- Metamerizmin önlenmesi
- Makine öğrenmesi tabanlı farklı ışık kaynaklarında dış rengi tespiti

**ÖZET:**

Protetik diş tedavisinde doğru renk seçimi, hem doğal bir estetik görünüm elde edilmesi hem de hastanın tedaviye olan memnuniyetinin artırılması açısından büyük önem taşımaktadır. Ancak, bu süreç pek çok teknik ve çevresel faktörden etkilenmektedir. Özellikle klinik ve laboratuvar ortamlarındaki değişen ışık kaynakları, renk algısında yanıltıcı sonuçlara yol açan metamerizm sorununa neden olmaktadır. Bu çalışma, farklı ışık kaynaklarında renk tespiti yaparak metamerizmin etkisini azaltan, geleneksel renk eşleştirme yöntemlerinin subjektifliğini ortadan kaldıran ve maliyetli ölçüm cihazlarına alternatif sunan bir yöntem önermektedir. Vita 3D Master renk skalasında bulunan 29 renk örneği, dört farklı klinik ışık kaynağında beşer kez görüntülenmiştir. RGB, LAB ve HSV renk uzaylarında renk anları kullanılarak öznelik çıkarımı yapılmıştır. Bu verilerle oluşturulan veri setleri üzerinde farklı makine öğrenmesi algoritmaları ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, dört klinik ışık koşulunun sınıflandırılmasında %100, 29 Vita renginin ışıktan bağımsız sınıflandırılmasında %85, beyaz ışık altında %100, doğal ışık altında %97, flaş ışığında %92 ve sarı ışık altında %94 doğruluk oranları elde edilmiştir. Bu bulgular, geleneksel veya maliyetli renk seçim süreçlerinin sınırlamalarının aşılabileceğini ve metamerizmin makine öğrenmesi teknikleriyle azaltılabileceğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:**

- Renk anları
- Makine öğrenmesi
- Vita renk uyumu
- Metamerizm
- Protez diş tedavisi

**Machine Learning-Based Tooth Color Assessment Using Color Moments to Prevent Metamerism in Different Clinical Lights**

**Highlights:**

- Artificial Intelligence Applications in Dentistry
- Prevention of Metamerism
- Machine Learning-Based Detection of Prosthetic Tooth Color

**ABSTRACT:**

Choosing the right shade in prosthodontic treatment is of great importance in terms of achieving a natural aesthetic appearance and increasing the patient's satisfaction with the treatment. However, this process is affected by many technical and environmental factors. In particular, variable light sources in clinical and laboratory environments cause the problem of metamerism, which leads to misleading results in color perception. This study proposes a method that reduces the effect of metamerism by detecting color under different light conditions, eliminates the subjectivity of traditional color matching methods and offers an alternative to costly measurement devices. The 29 color samples from the Vita 3D Master shade guide were imaged five times each in four different clinical light conditions. Feature extraction was performed using color moments in RGB, LAB and HSV color spaces. Experimental studies were carried out with different machine learning algorithms on the datasets created with these data. As a result, 100% accuracy was obtained for the classification of four clinical light conditions, 85% for the light-independent classification of 29 Vita colors, 100% under white light, 97% under natural light, 92% under flash light and 94% under yellow light. These findings demonstrated that the limitations of traditional or costly color selection processes can be overcome and metamerism can be reduced by machine learning techniques.

**Keywords:**

- Color Moments
- Machine Learning
- Vita Shade Matching
- Metamerism
- Prosthetic Tooth Treatment

<sup>1</sup> Esra EFİTLİ (Orcid ID: 0009-0006-8817-1630), Abdullah Ammar Karcioglu (Orcid ID: 0000-0002-0907-751X), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Yazılım Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup> Emrah Şimşek (Orcid ID: 0000-0002-1652-9553), Erzurum Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>3</sup> Alper Özdoğan (Orcid ID: 0000-0003-0649-3056), Atatürk Üniversitesi, Diş Hekimliği Fakültesi, Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı, Erzurum, Türkiye

<sup>4</sup> Furkan Karataş (Orcid ID: 0000-0001-5651-1908), İğdır Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Dişçilik Hizmetleri Bölümü, İğdir, Türkiye

<sup>5</sup> Tuba Şenocak (Orcid ID: 0000-0002-9198-8469), Erzincan Binalı Yıldırım Üniversitesi, Diş Hekimliği Fakültesi, Klinik Bilimler Bölümü, Protetik Diş Tedavisi Anabilim Dalı, Erzincan, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Furkan KARATAŞ, e-mail: [mdplfurkan@gmail.com](mailto:mdplfurkan@gmail.com)

Bu çalışma Esra EFİTLİ'nin Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.

## GİRİŞ

Protetik diş tedavisinde ideal bir restorasyon fonksiyon, fonetik ve estetik yeterlilikleri karşılaması gerekmektedir. Estetik faktörlerin başında da protetik restorasyonun rengi gelmektedir. Herhangi bir sebeple diş restorasyonu için kliniklere başvuran hastaların diş rengine en uygun protezin yapılması için doğal diş rengiyle eşleşmesi önemlidir. Estetik parametrelerin başında gelen renkleri doğru bir şekilde belirlemek ve laboratuvara aktarmak oldukça hassastır (Abraham ve ark., 2023). Optik davranış, renk ile doğrudan bağlantılıdır ve ışık dinamiği estetik restorasyonlarla ilgili bir olgudur. Bu yüzden dişlerin optik davranışlarının yanlış analizi potansiyel klinik sorunlara yol açabilmektedir (Villarroel ve ark., 2011). Diş hekimliğinde, bir renk eşleşmesinin elde edilmesi klinisyen, hasta ve teknisyen arasında iletilen görsel değerlendirmeye bağlıdır (Seghi ve ark., 1989). Protetik bir restorasyonun başarısında diş hekimi ve diş teknisyeni arasındaki koordinasyonun sağlıklı olması önem arz etmektedir. Doğru iletişim yapılacak restorasyonun minimal hata ile tamamlanmasını sağlamaktadır. Kliniklerde renk seçimini öznel yapan (Justiawan ve ark., 2019) ve etkileyen faktörler gözlemci kararı (Oh ve ark., 2010; Lin ve ark., 2019; Fayed ve ark., 2022), aydınlatma koşulları (Lin ve ark., 2019; Fayed ve ark., 2022), ortam ve dişin dokusu (Fayed ve ark., 2022), arka plan rengi (Wang ve ark., 2014; Oh ve ark., 2010), dişin dış yüzeyinde oluşabilecek bir lekelenmeler (Westland ve ark., 2007), kullanılan renk kılavuzu (Oh ve ark., 2010) olarak sıralanmaktadır. Ayrıca metamerizm restorasyonların doğal dişlerle uyumunu zorlaştıran diğer bir faktördür. Sampaio ve ark. (2018) metamerizmi rengin farklı ışık kaynakları altında farklı algılanması olarak tanımlamıştır. Shammass ve Alla (2011) ise metamerizmi bir ışık kaynağı altında özdeş görünen iki rengin, farklı bir ışık kaynağı altında farklı algılanması olarak tanımlamıştır. Metamerizmin olumsuz etkileri azalmak için ışık kaynaklarının belirli standartlara göre seçilmesi ve kullanılan ışık türlerinin dikkate alınması gerekmektedir.

Diş hekimliğinde renk belirleme enstrümental ve görsel yöntemler ile sağlanmaktadır. Görsel yöntem yani renk kılavuzları (skala) ile renk tayini, kliniklerde en sık kullanılan renk eşleştirme yöntemidir (Paravina ve ark., 2006). Vita Classic ve Vita 3D Master kliniklerde kullanılan renk kılavuzlarıdır. Şekil 1.'de skala örneği gösterilmiştir. Diş rengi eşleştirme için standart bir örnek olarak renk kılavuzlarını kullanan çalışmalar mevcuttur (Kim-Pusateri ve ark., 2009). Ancak uygun renk eşleştirmesi, renk kılavuzları kullanarak çıplak gözle yapıldığından sonucun subjektif olmasına neden olmaktadır (Justiawan ve ark., 2019). Deneme yanılma yöntemi sunan bu görsel işlem, renk seçiminde uyumsuzluğa ve tedavinin başarısızlığına yol açabilir (Liberato ve ark., 2019). Yapılan bazı çalışmalar dental pazarda çok çeşitli renk kılavuzları bulunmasına rağmen, ağız içi ortamda renk sekmelerini dişlerle eşleştirmenin zor olduğunu vurgular ve hala güvenilirmez olduğuna değinir (Tam ve Lee, 2012). Geçmiş çalışmalar dijital görüntülerin değerlendirme açısından uygun olduğunu ve geleneksel görsel yöntemlerden daha başarılı olduğunu göstermiştir (Bernauer ve ark., 2021).



Şekil 1. Vita 3D master



Spektrofotometreler, kolorimetreler, tarayıcılar, dijital kameralar ve akıllı telefonlar enstrümental renk tespit yöntemleridir (Öngül ve ark., 2012; Jouhar ve ark., 2022). Enstrümental cihazlarda standardizasyon eksikliği yüksek maliyet ve göreceli performans düşüklüğü söz konusudur (Oh ve ark., 2010). Spektrofotometreler, kolorimetrelerde diş yüzeyinin yapısından kaynaklanan kenar kaybı hatası denen ışığın bir kısmının kaybindan renklerin yanlış okuması sık görülen eksikliklerdir. Dijital fotoğrafçılık yoluyla renk seçimi ise kolorimetre ve spektrofotometreye göre daha ucuz ve zamandan tasarruf sağlar (Fayed ve ark., 2022). Tam ve Lee (2012) çalışması dijital kameraların kullanımını desteklemektedir. Spektrofotometre ve kolorimetrelerin görüş alanlarının küçük olması, konveks olmayan bir yüzeyde daha doğru bir ölçüm yapıyor olmaları, cihazların maliyetlerinin yüksek oluşu ve teknik hassasiyet gerektirmeleri gibi sebeplerden dolayı günümüzde daha farklı teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır (Mohammadi ve ark., 2021).

Günümüzde diş hekimliğinde ve diğer alanlarda dijital dönüşüm, dijital iş akışı gibi teknolojik kavramlar ilgi görmeye başlanmıştır. Teknolojik gelişmelere çok hızlı bir şekilde adapte olan diş hekimliği bilimleri ve klinikleri yapay zekâ alanında da ilerleme kaydetmektedir. Yapay zekâ uygulamalarının, diş hekimlerinin iş koşullarını ve performanslarını iyileştirmek amacıyla basit rutin işleri klinisyenlerden devralabileceği düşünülmüştür (Grishke ve ark., 2020). Doğru teşhis sürecini verimli hale getirebilmek için kullanılmakla birlikte yapay zekâ teknolojilerinin diş hekimliğine entegrasyonu farklı disiplinlerdeki klinik uygulamalarda kendini göstermektedir (Khanagar ve ark., 2021). Makine öğrenmesi, sorunları insan yardımı olmadan çözebilmeleri için veriler aracılığıyla öğrenebilen makineler geliştirmeyi tanımlayan yapay zekâ teknolojilerindedir (Khanagar ve ark., 2021). Teknoloji odaklı ve laboratuvar destekli bir süreç kullanmak, diş hekimliği uygulamalarının estetik restorasyonları için renk tonlarının elde etme ve eşleştirme yönteminin modernleştirirken aynı zamanda basitleştirir (Hu ve ark., 2016).

Bernauer ve ark. (2021) protetik diş tedavisinde yapay zekâ kullanımının bireysel protokoller gerektiren kompleks teşhis ve tedavi planlamaları içermesi sebebiyle hala yetersiz olduğu sonucuna varmıştır. Jarad ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada geleneksel yöntem ve bilgisayarlı renk eşleştirmesinin kıyaslarken Tam ve Lee (2012) dijital kameralar kullanarak renk eşleşmesi işlemini değerlendirmiştir. Bu çalışmalar diş kliniğinde dijital renk eşleştirmenin geleneksel yöntemden iyi olduğunu göstermiştir. Tam ve Lee (2017) ile Wanna ve ark. (2022) akıllı telefon ile çekilen görüntülerin kullanıldığı çalışmalarında telefonun diş kliniğinde renk ölçüm aracı olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir. Bununla birlikte makine öğrenmesi kullanan çalışmalar incelendiğinde görüntü kaynağı olarak renk skalalarının temel alındığı görülmüştür (Liu ve ark., 2013; Sigit ve Arief, 2017; Justiawan ve ark., 2019; Fayed ve ark., 2022). Farklı renk sayıları ile sunulan skalaların renk değerlerinin sınırlı olması veri sayısını kısıtlamaktadır. Bu yüzden bazı çalışmalarda veri çoğaltma için birden çok kamera kullanıldığı ya da aynı renk sekmesinin birden fazla tekrarla çekildiği görülmektedir (Kim ve ark., 2018; Fayed ve ark., 2022). Wanna ve ark. (2022) çalışmasında renk skalasından referans olarak seçilen renk değerinin, değeri bulunması istenilen hedef diş ile birlikte çekilmesi gerekmektedir. Çalışmaların ortak eksikliği, renk değişimini önlemeye yönelik olarak, çeşitli klinik ışıklarıyla model eğitiminin yapılmamış olmasıdır. Aksine genelde sabit ışık şartları kullanılmaya çalışıldığı gözlemlenmiştir.

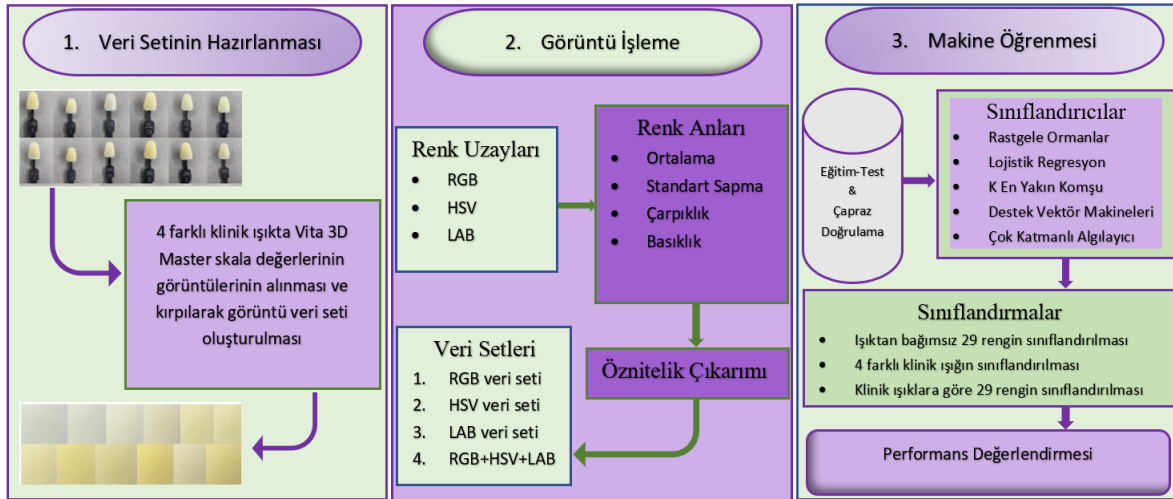
Bu çalışmada yukarıda açıklamasına, etkilendiği durumlara, ölçüm şekillerine, bu süreçte klinikte yaşanan dezavantajlarına yer verilen protetik renk seçimi için makine öğrenmesi kullanılmıştır. Yapılan çalışmalardan farklı olarak ortam aydınlatmasından bağımsız renk seçimi yapılarak metamerizmin olumsuz etkilerinin önüne geçilmesi hedeflenmiştir. Günümüzde kabul görmüş renk seçim tekniklerinin farklı ışık koşullarını ekarte etmek için yeterli görülmemesi gibi renk seçim yöntemlerinin dezavantajları

göz önünde bulundurularak tekrarlanabilir, güvenilir, etkin, hızlı ve maliyeti düşük bir yöntem kullanılması çalışmanın özeti. Başta diş hekimliği klinik uygulamalarının yapay zekâ teknolojileri ile entegrasyonuna katkıda bulunmak üzere renk seçim işleminde insan kaynaklı hataların önüne geçmek, ortam aydınlatmasının renk seçimi üzerindeki etkisini ortadan kaldırmak, yüksek maliyetli dijital renk tespit cihazlarına olan ihtiyacı azaltmak, gelenekselden modern uygulamaya geçişi sağlamak çalışmanın katkılarıdır.

2. bölümde çalışmayı özetleyen materyal ve metot, 3. bölümde çalışma sonuçlarının diğer çalışmalarla kıyaslandığı bulgular ve tartışma, 4. bölümde ise genel değerlendirme içeren sonuç bölümü yer almaktadır.

## MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada farklı klinik ışıklarında doğru rengi tespit etmek için görüntü işleme ve makine öğrenmesi tabanlı diş rengi değerlendirme yapılmıştır. Görüntüleri işlemek için OpenCV kütüphanesi kullanılmıştır. Yazılım geliştirme için Python programlama dili tercih edilmiştir. Şekil 2.'de çalışmanın yöntem, materyal ve metotlarının genel çerçevesi gösterilmektedir.

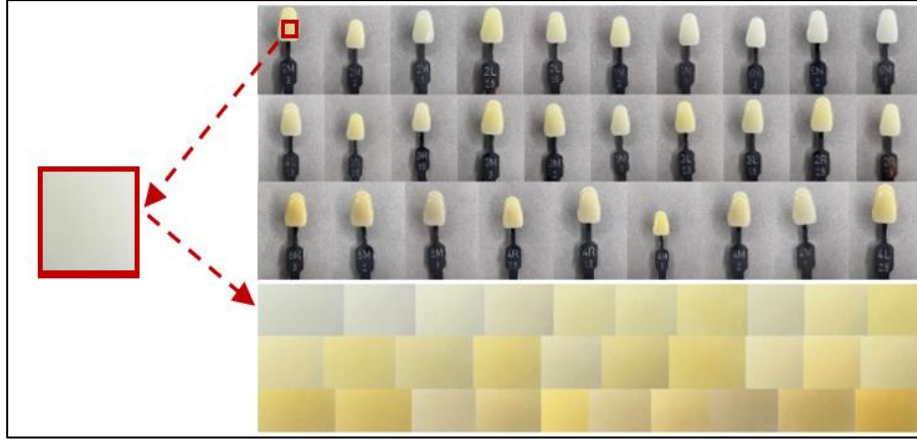


Şekil 2. Çalışmanın genel çerçevesi

### Veri Setinin Hazırlanması

Vita 3D Master, diş hekimliğinde bulunan popüler renk kılavuzlarından. Rengin üç boyutunu temsil edecek şekilde dizayn edilmiştir (Basavanna ve ark., 2013). Borse ve Chaware (2020) yaptıkları çalışmada Vita 3D Master'ın tekrarlanan renk seçimlerinde en tutarlı sonuçları gösterdiğini gözlemlemiştir. Vita 3D Master, diğer skalalara göre daha geniş bir renk aralığı (29 renk) sunmaktadır. Bu renkler 5M3, 5M2, 5M1, 3R2.5, 3R1.5, 3M3, 3M2, 3M1, 3L2.5, 3L1.5, 4R2.5, 4R1.5, 4M3, 4M2, 4M1, 4L2.5, 4L1.5, 2R2.5, 2R1.5, 2M3, 2M2, 2M1, 2L2.5, 2L1.5, 1M2, 1M1, 0M3, 0M2, 0M1.'dir. Bu çalışmada kullanılan görüntüler, ilgili skala referans alınarak elde edilmiştir. Akıllı telefonların ek bilgi işlem kapasitelerine sahip olmaları, işlevselliklerinin gün geçtikçe artması, artan yazılım uygulamaları, cihaza her an rahatlıkla ulaşıyor olması ve yüksek çözünürlüklü fotoğraf çekebilme yetenekleri ile diş hekimliğinde kullanım alanı hızla artmaktadır (Abraham ve ark., 2023). Akıllı telefonların kullanımı ile birlikte daha düşük maliyetli ve daha hızlı fotoğraf çekimi sayesinde klinik işleyiş daha kolaylaşmıştır (Mohammadi ve ark., 2021). Bu çalışmada, görüntüleme işlemleri için akıllı telefon kamerası kullanılmıştır. Renk skalasındaki her renk dört farklı klinik ışık kaynağında, her ışık kaynağı için beş tekrar olacak şekilde (toplamda 580 görüntü) gri bir arka planda çekilmiştir. Gri arka plan, renklerin çevresel etkilerden arındırılarak nötr hale getirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Bu dört farklı klinik ışık

kaynağı şunlardır: Flaş desteği olmayan doğal ışık kaynağı (doğal), doğal ışık kaynağı altındaki flaş ışığı (flaş), flaş desteği olmayan diş ünitesindeki ışık (beyaz) ve dental ünitlerdeki flaş desteği olmayan sarı ışık kaynağıdır(sarı). Bu veri seti, çalışmaya yönelik toplanmış özgün bir veri setidir. Her görüntü, boyuttan bağımsız olarak diş renginin belirlendiği orta bölgeden kırılmıştır. Skaladaki her dişin örnek görüntüsü ve kırılmasıyla oluşturulan yeni görüntünün bir örneği Şekil 3.'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Vita skalası görüntüleri ve kırılmış görüntülerin örneği

### Görüntü İşleme

Görüntü işleme tekniklerinden renk anları kullanılarak farklı renk uzaylarında (RGB, LAB ve HSV) öznitelik çıkarımı yapılmıştır ve görüntüler sayısal değer haline getirilmiştir. Bu işlem, her bir diş rengi için detaylı analiz yapılmasına imkân tanımıştır. Makine öğrenmesi algoritmaları için girdi değerleri bu sayısal verilerdir. Her görüntünün adı görüntünün renk değerini temsil etmektedir. Klasör adları, görüntünün çekildiği klinik ışığı temsil etmektedir. Renk değerleri ve ışıklar, görüntüler işlendikten sonra oluşan veri setlerine dahil edilmiştir.

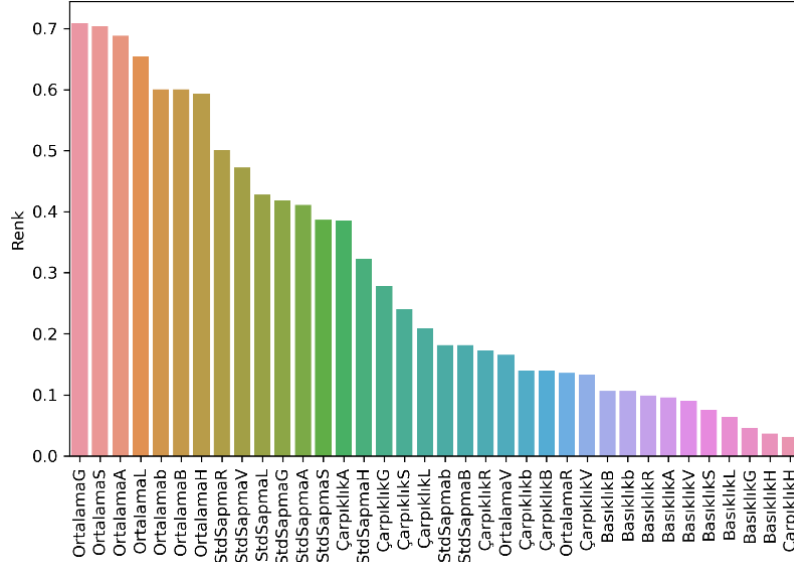
### Renk uzayları

RGB, LAB ve HSV renk uzayları, görüntü işleme ve renk analizi alanında yaygın olarak kullanılan temel renk uzaylarıdır. Görüntü işlemede okunan görüntü RGB renk uzayında bulunur bu yüzden işlem gereksinimini azaltmaktadır (Minaee ve ark., 2021). RGB uzayı, özellikle dijital görüntüleme sistemlerinde tercih edilmektedir. Ancak, RGB renk uzayı, renk algısını tam olarak modelleyemediği için her uygulamalar için uygun olmayabilir. HSV renk uzayı ise renklerin ton, doygunluk ve parlaklık bileşenlerine ayrılmasıyla renk analizi için daha esnek bir yapı sunmaktadır. Görüntü işlemede yaygın olarak kullanılan renk uzaylarından biridir ve renk tonlarını belirlemede avantaj sağlamaktadır. Özellikle insan algısına yakın bir renk ayrımı sağlamaktadır (Justiawan ve ark., 2019). Bu nedenle nesne algılama ve renk tabanlı segmentasyon gibi işlemlerde sıkça tercih edildiği gözlemlenmiştir. LAB renk uzayı, diş kliniklerinde kullanılan renk ölçüm cihazlarında yaygın olarak tercih edilen bir renk uzayıdır ve renk farklarını daha doğru bir şekilde temsil etmektedir (Wang ve ark., 2014). Bu renk uzayı, insan gözünün renk algısına yakın bir yapıda bulunmaktadır. Literatürde renk uzaylarından elde edilen sonuçlar arasında değişkenlik olduğu görülmektedir. Her bir renk uzayı kendi içerisinde spesifik avantajlar sunmakta olup, belirli bir durumda hangisinin daha etkili olacağı, uygulamanın gereksinimlerine göre değişiklik gösterdiği sonucuna varılmıştır. Bu yüzden üç renk uzayı da bu çalışmaya dahil edilmiştir. Analizler bu renk uzayları için ayrı yapılmıştır. Ayrıca her bir renk uzayının farklı avantajları ve belirli uygulama alanlarına yönelik kullanım potansiyeli olduğu için bu yaklaşım, sonuçların doğruluğunun ve esnekliğinin daha net gözlemlenmesini sağlamıştır.

## Renk anları

Renk anları, görüntü işleme ve renk analizi çalışmalarında, bir görüntünün renk dağılımını sayısal olarak özetleyen istatistiksel değerlerdir (Mutlag ve ark., 2020). Bunlar ortalama, standart sapma, çarpıklık ve basıklık değerleridir (Justiawan ve ark., 2019). Ortalama, görüntü piksellerinin ortalama değeridir. Standart sapma renk dağılımının varyansının karekökü alınarak elde edilmektedir. Bazı kaynaklarda varyans renk anı olarak kullanılmıştır (Mutlag ve ark., 2020). Çarpıklık, Renk dağılımının ne kadar asimetrik olduğu hakkında bilgi vermektedir. Basıklık renk dağılımı hakkında bilgi vermektedir. Bu değerler hesaplanırken görüntü pikselleri üzerinde işlem gerçekleştirilmektedir. Bu dört bileşen birlikte kullanıldığında, bir görüntünün renk özellikleri hakkında kapsamlı bilgi sağlamaktadır. Ortalama ve sapma, renklerin genel dağılımını tanımlarken, çarpıklık ve basıklık renk dağılımının daha detaylı analizini mümkün kılar. Renk anları genellikle bir görüntünün belirli bir renk uzayında hesaplanmaktadır. Bu hesaplamalar genellikle her kanal için ayrı yapılır (örneğin, LAB uzayında L, A, B için). Bu kanalların her biri için istatistiksel anlar hesaplanır. Klinik uygulamaların renk farkı analizinde renk anları tercih edilen bir yaklaşımdır (Sigit ve Arief, 2017).

Bu çalışmada görüntüler buldukları renk uzaylarına göre renk kanallarına ayrılmıştır. Böylece her bir renk uzayı için 12'şer öznitelik çıkarılmıştır. Örneğin HSV renk uzayı için OrtalamaH, OrtalamaS, OrtalamaV, StdSapmaH, StdSapmaS, StdSapmaV, ÇarpıklıkH, ÇarpıklıkS, ÇarpıklıkV, BasıklıkH, BasıklıkS, BasıklıkV öznitelikleri çıkarılmıştır. Ayrıca, çıkarılan özniteliklere görüntülerdeki dişin rengi ve çekildiği klinik ışığı da eklenmiştir. Bu sayede, her veri seti için toplamda 14'er öznitelik elde edilmiştir. Tüm özniteliklerin renge göre önem grafiği Şekil 4.'de gösterilmiştir. Bu özniteliklerle her renk uzayı için ayrı bir veri seti ve tüm renk uzaylarını içeren bir veri seti oluşturulmuştur.



Şekil 4. Öznitelik önem grafiği

## Makine Öğrenmesi

Makine öğrenmesi algoritmaları verilerden öğrenerek belirli görevleri otomatikleştirmek ve sonuçları optimize etmek için geliştirilmiştir. Sınıflandırma, regresyon ve kümeleme gibi farklı problem türlerini çözmek için çeşitli yaklaşımlar sunmaktadır. Bu çalışmada makine öğrenmesi algoritmalarından farklı sınıflandırıcıların performansları değerlendirilmiştir. Böylece renk tahmini sürecinde uygun model belirlenmiştir. Lojistik regresyon (LR), çok katmanlı algılayıcı (MLP), k-en yakın komşu (KNN), destek vektör makineleri (SVM), rastgele ormanlar (RF) bu çalışmada kullanılan sınıflandırıcılardır. LR ikili veya çok sınıflı sınıflandırma problemlerinde kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. Olasılık tahmini

yaparak verilerin belirli bir sınıfa ait olma ihtimalini belirlemektedir. RF karar ağaçlarının bir topluluğu olarak çalışıp her bir ağaçtan alınan sonuçları birleştirerek tahmin yapmaktadır. SVM verileri farklı sınıflara ayıran en uygun hiper düzlemi bulmayı amaçlamaktadır. MLP yapay sinir ağları temelli bir yöntemdir. KNN bir veri noktasının sınıfını belirlemek için en yakın komşularını analiz eden basit ama güçlü bir algoritmadır (Mahesh, 2020).

Makine öğrenmesi algoritmalarının performansını değerlendirmek için karmaşıklık matrisi (confusion matrix) kullanılmaktadır. Şekil 5.'de, karmaşıklık matrisinin genel yapısı gösterilmiştir. Bu matris, dört temel bileşenden oluşmaktadır: Doğru Pozitif (DP) doğru şekilde pozitif sınıflandırılan gözlemleri, Doğru Negatif (DN) doğru şekilde negatif sınıflandırılan gözlemleri, Yanlış Pozitif (YP) yanlış şekilde pozitif sınıflandırılan gözlemleri ve Yanlış Negatif (YN) yanlış şekilde negatif sınıflandırılan gözlemleri ifade etmektedir (Koklu ve ark. 2021). Bu matris, modelin performans metriklerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Performans metrikleri Doğruluk (Accuracy), kesinlik (Precision), duyarlılık (Recall) ve F1 Skor (F1 Score) olarak sıralanmaktadır. Doğruluk doğru tahminlerin toplam tahminlere oranıdır ve formülü Eşitlik 1.'de verilmiştir. Kesinlik modelin pozitif olarak tahmin ettiği sınıflardan ne kadarının gerçekten pozitif olduğunu göstermektedir ve formülü Eşitlik 2.'de verilmiştir. Duyarlılık tüm gerçek pozitif sınıfların ne kadarının doğru şekilde tahmin edildiğini ölçmektedir ve formülü Eşitlik 3.'de verilmiştir. F1 skoru, kesinlik ve duyarlılığın harmonik ortalamasıdır ve formülü Eşitlik 4.'de verilmiştir.

		GERÇEK DEĞERLER	
		Pozitif (1)	Negatif (0)
TAHMİN DEĞERLERİ	Pozitif (1)	DP	YP
	Negatif (0)	YN	DN

Şekil 5. Karmaşıklık matrisi

$$\text{Doğruluk} = \frac{DP+DN}{DP+DN+YP+YN} \quad (1)$$

$$\text{Kesinlik} = \frac{DP}{DP+YP} \quad (2)$$

$$\text{Duyarlılık} = \frac{DP}{DP+YN} \quad (3)$$

$$\text{F1 skor} = 2 * \frac{\text{kesinlik} * \text{duyarlılık}}{\text{kesinlik} + \text{duyarlılık}} \quad (4)$$

Kesinlik, duyarlılık ve F1 skoru ele alınan sınıfı pozitif sınıf olarak kabul edip diğer sınıfları negatif sınıf olarak ele almaktadır. Bu yüzden her sınıf için bağımsız olarak hesaplanmaktadır. Bu çalışmada 29 sınıf (renk) kullanılmıştır. Her bir sınıf için kesinlik, duyarlılık ve F1 skoru tüm sınıflar için ayrı ayrı raporlanması tabloların okunabilirliğini zorlaştırmıştır. Bu nedenle performans analizi doğruluk metriği üzerinden yapılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Diş renkleri üzerine yapılan çalışmaların genellikle sabit ve kontrollü ışık kaynakları altında yapıldığı gözlemlenmiştir (Liu ve ark., 2013; Sigit ve Arief, 2017; Tam ve Lee, 2017; Kim ve ark., 2018; Justiawan ve ark., 2019; Lin ve ark., 2019; Ueki ve ark., 2020; Fayed ve ark., 2022). Bu çalışmaların farklı ışık kaynakları altında renk algısındaki sapmaları ele almadığı gözlemlenmiştir. Çalışmalarda



## Farklı Klinik Işıklarında Metamerizmi Önlemek İçin Renk Anlari Kullanılarak Makine Öğrenmesi Tabanlı Diş Rengi Değerlendirmesi

kullanılan görüntünün kaynağı, kullanılan renk uzayları, kullanılan makine öğrenmesi algoritmaları benzer özellikler taşımaktadır ancak her çalışma kendine özgü yöntemi ile belli bir kısmı ele almıştır. Örneğin Kim ve ark. (2018) çalışmasında tek bir renk uzayı kullanmıştır. Sigit ve Arief (2017) çalışmalarında tek bir sınıflandırıcı kullanmıştır. RGB, HSV ve LAB çalışmalarda en çok kullanılan renk uzaylarıdır. Makine öğrenmesi sınıflandırıcılarından destek vektör makineleri, Xgboost, lojistik regresyon, sinir ağları, k en yakın komşu, rastgele ağaçlar, karar ağaçları ve bulanık mantık çalışmalarda kullanılan makine öğrenmesi teknikleridir. Vita Classic, Vita 3D Master ve hasta görüntüleri çalışmalarda kullanılan verilerdir. Bu çalışmada üç renk uzayı da kullanılmıştır. Dört farklı veri seti oluşturulmuştur. Her veri seti için 5 farklı makine öğrenmesi algoritması uygulanmıştır. Dört klinik ışığın sınıflandırılması ve ışık kaynaklarından bağımsız (hangi klinik ışığı altında çekilmiş olursa olsun) 29 rengin sınıflandırılması yapılmıştır. Ayrıca beyaz ışık, doğal ışık, sarı ışık ve flaş ışığı kaynaklarında da 29 rengin sınıflandırılması yapılmıştır. Bu kapsamlı yönüyle ve farklı klinik ışıklarla birlikte çalışıp metamerizmi ele almasıyla diğer çalışmalardan ayrılmaktadır. Modellerde eğitim-test bölme oranı %70-%30 ve çapraz doğrulama için K=5 belirlenerek iki farklı bölme oranı ile eğitimler yapılmıştır. Renk anlari ile elde edilen özniteliklerin renk uzayı fark etmeksizin birleştirilmesiyle oluşturulan veri setinin sonuçları Çizelge 1., RGB veri setinin sonuçları Çizelge 2., HSV veri setinin sonuçları Çizelge 3. ve LAB veri setinin sonuçları Çizelge 4.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.** Tüm öznitelikleri içeren veri setinden elde edilen sonuçlar

Bölme oranı	Işık kaynağına bağımlılık	Sınıflandırma	Algoritmalar ve doğrulukları				
			LR	KNN	SVM	RF	MLP
Eğitim: %70 Test: %30	Bağımsız	4 farklı klinik ışık	0.99	0.98	<b>0.99</b>	0.98	0.99
		29 farklı Vita rengi	0.54	0.83	0.80	<b>0.85</b>	0.55
	Bağımlı	Beyaz ışıkta 29 renk	0.98	0.95	0.95	<b>0.98</b>	0.89
		Doğal ışıkta 29 renk	0.84	0.91	<b>0.91</b>	0.89	0.68
		Flaşlı ışıkta 29 renk	0.59	0.54	0.61	<b>0.84</b>	0.50
		Sarı ışıkta 29 renk	0.91	0.87	0.91	<b>0.93</b>	0.86
K:5	Bağımsız	4 farklı klinik ışık	0.90	0.87	<b>0.91</b>	0.85	0.91
		29 farklı Vita rengi	0.41	0.75	0.67	<b>0.76</b>	0.46
	Bağımlı	Beyaz ışıkta 29 renk	0.97	0.96	0.97	<b>0.97</b>	0.91
		Doğal ışıkta 29 renk	0.90	0.92	0.93	<b>0.97</b>	0.84
		Flaşlı ışıkta 29 renk	0.78	0.76	0.85	<b>0.92</b>	0.67
		Sarı ışıkta 29 renk	<b>0.94</b>	0.88	0.91	0.93	0.86

Çizelge 1. yer alan bulgulara göre sınıflandırmalarda en yüksek doğruluklar 4 farklı klinik ışık için %99, ışıktan bağımsız 29 farklı Vita rengi için %85, beyaz ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %98, doğal ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %97, flaşlı ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %92, Sarı ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %94'tür.

**Çizelge 2.** RGB veri setinden elde edilen sonuçlar

Bölme oranı	Işık kaynağına bağımlılık	Sınıflandırma	Algoritmalar ve doğrulukları				
			LR	KNN	SVM	RF	MLP
Eğitim: 0.70 Test: 0.30	Bağımsız	4 farklı klinik ışık	0.96	0.95	<b>0.98</b>	0.94	0.98
		29 farklı Vita rengi	0.41	0.77	0.73	<b>0.81</b>	0.57
	Bağımlı	Beyaz ışıkta 29 renk	0.90	<b>0.95</b>	0.93	0.93	0.89
		Doğal ışıkta 29 renk	0.89	0.86	<b>0.95</b>	0.89	0.77
		Flaşlı ışıkta 29 renk	0.57	0.59	0.63	<b>0.68</b>	0.66
		Sarı ışıkta 29 renk	0.75	0.75	<b>0.82</b>	0.80	0.66
K:5	Bağımsız	4 farklı klinik ışık	<b>0.90</b>	0.82	0.87	0.82	0.90
		29 farklı Vita rengi	0.30	<b>0.69</b>	0.53	0.65	0.49
	Bağımlı	Beyaz ışıkta 29 renk	0.94	<b>0.94</b>	0.93	0.90	0.86
		Doğal ışıkta 29 renk	0.90	0.92	<b>0.95</b>	0.89	0.72
		Flaşlı ışıkta 29 renk	0.72	0.76	0.82	<b>0.82</b>	0.43
		Sarı ışıkta 29 renk	0.88	0.83	0.89	<b>0.89</b>	0.82

Çizelge 2. yer alan bulgulara göre 6 farklı sınıflandırma için en yüksek doğruluklar 4 farklı klinik ışık için %98, ışıktan bağımsız 29 farklı Vita rengi için %81, beyaz ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için

**Farklı Klinik Işıklarında Metamerizmi Önlemek İçin Renk Anları Kullanılarak Makine Öğrenmesi Tabanlı Diş Rengi Değerlendirmesi**

%95, doğal ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %95, flaşlı ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %82, Sarı ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %89'dur.

**Çizelge 3.** HSV veri setinden elde edilen sonuçlar

Bölme oranı	Işık kaynağına bağımlılık	Sınıflandırma	Algoritmalar ve doğrulukları				
			LR	KNN	SVM	RF	MLP
Eğitim: 0.70 Test: 0.30	Bağımsız	4 farklı klinik ışık	0.94	0.97	0.97	0.95	<b>0.98</b>
		29 farklı Vita rengi	0.46	0.80	0.71	<b>0.85</b>	0.69
		Beyaz ışıkta 29 renk	0.91	<b>1.00</b>	0.98	0.95	0.80
	Bağımlı	Doğal ışıkta 29 renk	0.82	0.93	0.93	<b>0.93</b>	0.66
		Flaşlı ışıkta 29 renk	0.40	0.61	0.55	<b>0.71</b>	0.45
		Sarı ışıkta 29 renk	0.82	0.78	0.76	<b>0.93</b>	0.71
K:5	Bağımsız	4 farklı klinik ışık	0.87	0.85	0.89	0.84	<b>0.89</b>
		29 farklı Vita rengi	0.35	<b>0.73</b>	0.56	0.71	0.48
		Beyaz ışıkta 29 renk	0.98	<b>0.98</b>	0.97	0.97	0.73
	Bağımlı	Doğal ışıkta 29 renk	0.90	0.90	0.92	<b>0.94</b>	0.80
		Flaşlı ışıkta 29 renk	0.60	0.70	0.74	<b>0.88</b>	0.45
		Sarı ışıkta 29 renk	0.91	0.87	0.90	<b>0.91</b>	0.85

Çizelge 3. yer alan bulgulara göre 6 farklı sınıflandırma için en yüksek doğruluklar 4 farklı klinik ışık için %98, ışıktan bağımsız 29 farklı Vita rengi için %85, beyaz ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %100, doğal ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %94, flaşlı ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %88, Sarı ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %93'tür.

**Çizelge 4.** LAB veri setinden elde edilen sonuçlar

Bölme oranı	Işık kaynağına bağımlılık	Sınıflandırma	Algoritmalar ve doğrulukları				
			LR	KNN	SVM	RF	MLP
Eğitim: 0.70 Test: 0.30	Bağımsız	4 farklı klinik ışık	0.95	<b>1.00</b>	0.98	0.98	0.99
		29 farklı Vita rengi	0.37	0.74	0.72	<b>0.84</b>	0.54
		Beyaz ışıkta 29 renk	0.86	<b>0.98</b>	0.95	0.95	0.82
	Bağımlı	Doğal ışıkta 29 renk	0.84	0.89	0.91	<b>0.93</b>	0.75
		Flaşlı ışıkta 29 renk	0.59	0.64	0.70	<b>0.84</b>	0.62
		Sarı ışıkta 29 renk	0.80	0.82	0.84	<b>0.91</b>	0.64
K:5	Bağımsız	4 farklı klinik ışık	<b>0.89</b>	0.85	0.88	0.86	0.89
		29 farklı Vita rengi	0.30	0.68	0.64	<b>0.74</b>	0.46
		Beyaz ışıkta 29 renk	0.94	0.94	0.95	<b>0.95</b>	0.74
	Bağımlı	Doğal ışıkta 29 renk	0.90	0.91	0.95	<b>0.95</b>	0.81
		Flaşlı ışıkta 29 renk	0.74	0.75	0.78	<b>0.90</b>	0.63
		Sarı ışıkta 29 renk	0.88	0.88	0.90	<b>0.94</b>	0.85

Çizelge 4. yer alan bulgulara göre 6 farklı sınıflandırma için en yüksek doğruluklar 4 farklı klinik ışık için %100, ışıktan bağımsız 29 farklı Vita rengi için %84, beyaz ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %98, doğal ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %95, flaşlı ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %90, Sarı ışıkta 29 rengin sınıflandırılması için %94'tür.

Elde edilen bulgular en yüksek doğruluk değerlerinin sınıflandırıcı, bölme oranı ve veri setine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Problemin hem veri seti hem algoritma hem de bölme oranı çeşitliliğiyle ele alınması, daha güvenilir ve uygun bir modelin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. En yüksek doğruluğa sahip sınıflandırma sonuçlarının özeti Çizelge 5'te sunulmuştur. Bu sayede sınıflandırmalardaki değişkenlerin genellenebilir sonuçlarını gözlemlemek kolaylaşmıştır. Farklı sınıflandırma yöntemleriyle elde edilen ve %85-%100 arasında değişen doğruluk değerleri, geleneksel renk değerlendirme yöntemlerinin makine öğrenmesi teknikleriyle uygulanabileceğini göstermiştir. Bu çalışmada kullanılan farklı sınıflandırma yöntemleri diğer klinik durumlar (örneğin, en uygun klinik ışığın belirlenmesi) için de sonuç üretme potansiyeli taşımaktadır. Bu durum makine öğrenmesi yöntemlerinin çeşitli alanlardaki problemlere birden fazla yenilikçi çözüm sunma potansiyelini de göstermektedir.

**Farklı Klinik Işıklarında Metamerizmi Önlemek İçin Renk Anları Kullanılarak Makine Öğrenmesi Tabanlı Diş Rengi Değerlendirmesi**

**Çizelge 5.** Sınıflandırma sonuçlarının özeti

Sınıflandırmalar	Görüntü sayısı	Sınıf sayısı	En yüksek doğruluk	En iyi sınıflandırıcı	Veri seti	Bölme oranı
Renklerin ışık kaynaklarından bağımsız sınıflandırılması	580	29 renk	%85	RF	RGB+HSV+LAB	Test=0.3
Klinik ışıklarının sınıflandırılması	580	4 ışık	% 100	KNN	LAB	Test=0.3
Beyaz ışıkta sınıflandırma	145	29 renk	% 100	KNN	HSV	Test=0.3
Doğal ışıkta sınıflandırma	145	29 renk	%97	RF	RGB+HSV+LAB	Cv=5
Sarı ışıkta sınıflandırma	145	29 renk	%94	RF	LAB	Cv=5
Flaş ışığında sınıflandırma	145	29 renk	%92	RF	RGB+HSV+LAB	Cv=5

## SONUÇ

Bu çalışmada Vita 3D Master renk skalasında bulunan 29 renk örneği beyaz, doğal, sarı ve flaş ışık kaynakları altında beşer kez çekilerek 580 görüntülü veri seti oluşturulmuştur. Her görüntü, diş renginin en belirgin olduğu orta bölgeden kırılmıştır. Renk anları kullanılarak öznitelik çıkarımı yapılmış ve bu doğrultuda dört farklı veri seti oluşturulmuştur: RGB, LAB ve HSV renk uzaylarına ait veri setleri ile tüm renk uzaylarından elde edilen öznitelikleri bir araya getiren bir birleşik veri seti. Her veri seti için beş farklı makine öğrenmesi algoritması uygulanmıştır. Çalışmada altı farklı sınıflandırma gerçekleştirilmiştir. Bunlar dört klinik ışığın sınıflandırılması, 29 rengin ışık kaynaklarından bağımsız olarak sınıflandırılması ve 29 rengin beyaz ışık, doğal ışık, sarı ışık ve flaş ışığı altında ayrı ayrı sınıflandırılmasıdır. İlk iki sınıflandırmada 580 veri kullanılırken, diğer dört sınıflandırmada her biri için 145 veri kullanılmıştır. Dört klinik ışığın sınıflandırılmasında en yüksek doğruluk %100 ile LAB veri setinde KNN sınıflandırıcısı ile elde edilmiştir. Işıktan bağımsız 29 Vita renginin sınıflandırılmasında, HSV ve tüm öznitelikler dahil veri setinde RF sınıflandırıcısı %85 doğruluk sağlanmıştır. Beyaz ışık altında 29 Vita renginin sınıflandırılmasında, HSV veri seti KNN sınıflandırıcı ile %100 doğruluk elde edilmiştir. Doğal ışık altında 29 Vita renginin sınıflandırılmasında, tüm öznitelikler dahil veri setinde RF sınıflandırıcısı %97 doğruluk oranı sağlamıştır. Flaş ışığında 29 Vita renginin sınıflandırılmasında tüm öznitelikler dahil veri setinde RF sınıflandırıcısı %92 doğruluk oranı sağlamıştır. Son olarak, sarı ışık altında 29 Vita renginin sınıflandırılmasında, tüm öznitelikler dahil ve LAB veri setinde RF sınıflandırıcısı %94 doğruluk oranı sağlanmıştır. RF sınıflandırıcısı genel olarak tüm veri setlerinde ve sınıflandırma durumlarında yüksek performans göstermiştir. Tüm öznitelikleri içeren veri seti genel olarak yüksek sonuçlar veren veri seti olmuştur. Bölme oranlarının uygunluğu sınıflandırma türüne göre değiştiği gözlenmiştir.

Elde edilen doğruluk oranları, klinik ışıklarının bilgisayar ortamında yüksek ayırt edici güce sahip olduğunu göstermektedir. Bu ayırt edicilik, farklı ışık kaynaklarında farklı görünen diş renklerinin makine öğrenmesi algoritmalarıyla doğru bir şekilde tahmin edilebileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca, kliniklerde beyaz ve doğal ışığın diş rengi değerlendirilmesi için daha uygun olduğu gözlemlenmiştir. Flaş ve sarı ışıkta ise renk değerlendirilmesinin, diğer ışıklara kıyasla daha zor olduğu anlaşılmıştır. RGB renk uzayına kıyasla HSV ve LAB renk uzaylarının daha başarılı sonuçlar sağladığı ve bu nedenle klinik uygulamalarda daha avantajlı olduğu gözlemlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar, veri sayısının kısıtlı olmasına ve 29 sınıflı bir sınıflandırma işlemi yapılmasına rağmen yüksek performans elde edildiğini göstermektedir. Diğer çalışmalardan farklı olarak, farklı ışık koşullarının dahil edilmesine ve tüm renk değerlerinin sınıflandırılmasına rağmen yüksek doğruluk oranları elde edilmiştir. Bu çalışma, makine öğrenmesi ile farklı ışık kaynakları altında da standart tahminler yapılabileceğini ve klinik uygulamalarda renk eşleşme sürecinde metamerizm sorununa çözüm sunabileceğini göstermiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 123E597 proje kodu kapsamında Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmektedir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Kavramsallaştırma, Özdoğan, Karcıoğlu, Şimşek.; metodoloji, Karcıoğlu, Şimşek ve Efitli.; uygulama, Karcıoğlu, Şimşek ve Efitli.; doğrulama, Karcıoğlu, Şimşek ve Efitli.; araştırma, Özdoğan ve Karcıoğlu.; veri seti hazırlama, Özdoğan, Şenocak ve Karataş.; makale yazımı, Karcıoğlu, Şimşek ve Efitli.; proje yönetimi, Özdoğan.; Tüm yazarlar makaleyi incelemişlerdir.”

## KAYNAKLAR

- Abraham, G., Kurian, N., Wadhwa, S., & Varghese, K. G. (2023). A smartphone application with a gray card for clinical shade selection: A technique. *The Journal of Prosthetic Dentistry*. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2023.01.016>
- Basavanna, R. S., Gohil, C., & Shivanna, V. (2013). Shade selection. *International Journal of Oral Health Sciences*, 3(1), 26-31. <https://doi.org/10.4103/2231-6027.122097>
- Bernauer, S. A., Zitzmann, N. U., & Joda, T. (2021). The use and performance of artificial intelligence in prosthodontics: A systematic review. *Sensors*, 21(19), 6628. <https://doi.org/10.3390/s21196628>
- Borse, S., & Chaware, S. H. (2020). Tooth shade analysis and selection in prosthodontics: A systematic review and meta-analysis. *The Journal of Indian Prosthodontic Society*, 20(2), 131-140. <https://doi.org/10.4103/jips.jips.399.19>
- Fayed, A. E. M., Mohamed, H. A., & Othman, H. I. (2022). A Comparison between visual shade matching and digital shade analysis system using K-NN algorithm. *Al-Azhar Journal of Dental Science*, 25(2), 133-141. <https://doi.org/10.21608/ajdsm.2021.85035.1211>
- Grischke, J., Johannsmeier, L., Eich, L., Griga, L., & Haddadin, S. (2020). Dentronics: Towards robotics and artificial intelligence in dentistry. *Dental Materials*, 36(6), 765-778. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.03.021>
- Hu, J. C., Wang, C. H., & Kuhns, D. (2016). New Algorithm in Shade Matching. *Journal of Cosmetic Dentistry*, 32(1).
- Jarad, F. D., Russell, M. D., & Moss, B. W. (2005). The use of digital imaging for colour matching and communication in restorative dentistry. *British Dental Journal*, 199(1), 43-49. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.4812559>
- Justiawan, Wahjuningrum, D. A., Hadi, R. P., Nurhayati, A. P., Prayogo, K., Sigit, R., & Arief, Z. (2019). Comparative analysis of color matching system for teeth recognition using color moment. *Medical Devices: Evidence and Research*, 497-504. <https://doi.org/10.2147/MDER.S224280>
- Khanagar, S. B., Al-Ehaideb, A., Maganur, P. C., Vishwanathaiah, S., Patil, S., Baeshen, H. A., ... & Bhandi, S. (2021). Developments, application, and performance of artificial intelligence in dentistry—A systematic review. *Journal of Dental Sciences*, 16(1), 508-522. <https://doi.org/10.1016/j.jds.2020.06.019>
- Kim, M., Kim, B., Park, B., Lee, M., Won, Y., Kim, C. Y., & Lee, S. (2018). A digital shade-matching device for dental color determination using the support vector machine algorithm. *Sensors*, 18(9), 3051. <https://doi.org/10.3390/s18093051>
- Kim-Pusateri, S., Brewer, J. D., Davis, E. L., & Wee, A. G. (2009). Reliability and accuracy of four dental shade-matching devices. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 101(3), 193-199. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(09\)60028-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(09)60028-7)
- Koklu, M., Kursun, R., Taspınar, Y. S., & Cinar, I. (2021). Classification of date fruits into genetic varieties using image analysis. *Mathematical Problems in Engineering*, 2021, 1-13. <https://doi.org/10.1155/2021/4793293>
- Liberato, W. F., Barreto, I. C., Costa, P. P., de Almeida, C. C., Pimentel, W., & Tioffi, R. (2019). A comparison between visual, intraoral scanner, and spectrophotometer shade matching: A clinical study. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 121(2), 271-275. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2018.05.004>



- Lin, T. L., Chuang, C. H., Chen, S. L., Lin, N. H., Miaou, S. G., Lin, S. Y., ... & Villaverde, J. F. (2019). An efficient image processing methodology based on fuzzy decision for dental shade matching. *Journal of Intelligent & Fuzzy Systems*, 36(2), 1133-1142. <https://doi.org/10.3233/JIFS-169887>
- Liu, J., Zhao, N., & He, R. (2013, October). Study of color matching system for porcelain teeth. In *2013 IEEE International Conference on Medical Imaging Physics and Engineering* (pp. 310-314). <https://doi.org/10.1109/ICMIPE.2013.6864558>
- Mahesh, B. (2020). Machine learning algorithms-a review. *International Journal of Science and Research (IJSR)*. [Internet], 9(1), 381-386. <https://doi.org/10.21275/ART20203995>
- Minaee, S., Boykov, Y., Porikli, F., Plaza, A., Kehtarnavaz, N., & Terzopoulos, D. (2021). Image segmentation using deep learning: A survey. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 44(7), 3523-3542. <https://doi.org/10.1109/TPAMI.2021.3059968>
- Mohammadi, A., Bakhtiari, Z., Mighani, F., & Bakhtiari, F. (2021). Validity and reliability of tooth shade selection by smartphone photography and software applications. *The Journal of the Indian Prosthodontic Society*, 21(3), 281. [https://doi.org/10.4103/jips.jips\\_193\\_21](https://doi.org/10.4103/jips.jips_193_21)
- Mutlag, W. K., Ali, S. K., Aydam, Z. M., & Taher, B. H. (2020, July). Feature extraction methods: A review. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1591, No. 1, p. 012028). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1591/1/012028>
- Oh, W. S., Pogoncheff, J., & O'Brien, W. J. (2010). Digital computer matching of tooth shade. *Materials*, 3(6), 3694-3699. <https://doi.org/10.3390/ma3063694>
- Öngül, D., Şermet, B., & Balkaya, M. C. (2012). Visual and instrumental evaluation of color match ability of 2 shade guides on a ceramic system. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 108(1), 9-14. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(12\)60102-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(12)60102-4)
- Paravina, R. D., Westland, S., Imai, F. H., Kimura, M., & Powers, J. M. (2006). Evaluation of blending effect of composites related to restoration size. *Dental Materials*, 22(4), 299-307. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.04.022>
- Sampaio, C. S., Gurrea, J., Gurrea, M., Bruguera, A., Atria, P. J., Janal, M., ... & Hirata, R. (2018). Dental shade guide variability for hues B, C, and D using cross-polarized photography. *International Journal of Periodontics & Restorative Dentistry*. <https://doi.org/10.11607/prd.3270>
- Seghi, R. R., Hewlett, E. R., & Kim, J. (1989). Visual and instrumental colorimetric assessments of small color differences on translucent dental porcelain. *Journal of dental research*, 68(12), 1760-1764. <https://doi.org/10.1177/00220345890680120801>
- Shammas, M., & Alla, R. K. (2011). Color and shade matching in dentistry. *Trends Biomater Artif Organs*, 25(4), 172-5.
- Sigit, R., & Arief, Z. (2017). Tooth shade assessment using PCA and KNN classifier algorithm based on color moment. *EMITTER International Journal of Engineering Technology*, 5(1), 139-153. <https://doi.org/10.24003/emitter.v5i1.171>
- Tam, W. K., & Lee, H. J. (2012). Dental shade matching using a digital camera. *Journal of dentistry*, 40, e3-e10. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2012.06.004>
- Tam, W. K., & Lee, H. J. (2017). Accurate shade image matching by using a smartphone camera. *Journal of Prosthodontic Research*, 61(2), 168-176. <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2016.07.004>
- Ueki, K., Wakamatsu, H., & Hagiwara, Y. (2020, October). Evaluation of dental prosthesis colors using a neural network. In *2020 IEEE 5th International Conference on Signal and Image Processing (ICSIP)* (pp. 210-214). IEEE. <https://doi.org/10.1109/ICSIP49896.2020.9339381>
- Villarroel, M., Fahl, N., De Sousa, A. M., & de Oliveira, O. B. (2011). Direct esthetic restorations based on translucency and opacity of composite resins. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 23(2), 73-87. <https://doi.org/10.1111/j.1708-8240.2010.00392.x>
- Wang, J., Lin, J., Gil, M., Seliger, A., Da Silva, J. D., & Ishikawa-Nagai, S. (2014). Assessing the accuracy of computer color matching with a new dental porcelain shade system. *The Journal of prosthetic dentistry*, 111(3), 247-253. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2013.07.008>
- Wanna, Y., Wiratchawa, K., Leenaracharongruang, R., Sittiwong, W., Panpisut, P., & Intharah, T. (2022, July). DentShadeAI: a Framework for Automatic Dental Shade Matching through Mobile Phone Camera. In *2022 37th International Technical Conference on Circuits/Systems, Computers and Communications (ITC-CSCC)* (pp. 282-285). IEEE. <https://doi.org/10.1109/ITC-CSCC55581.2022.9894968>
- Westland, S., Luo, W., Ellwood, R., Brunton, P., & Pretty, I. (2007). Colour assessment in dentistry. *Annals of the BMVA*, 2007(4), 1-10.



**Atf İçin:** İlgün, S. ve Karatoprak Şeker, G. (2024). *Valeriana alliariifolia* Adams Kök Ekstresinin SH-SY5Y ve PC-12 Hücre Hatları Üzerindeki Toksik Etkilerinin Değerlendirilmesi ve Antioksidan Aktivitesinin Araştırılması. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 83-91.

**To Cite:** İlgün, S. & Karatoprak Şeker, G. (2024). Evaluation of Toxic Effects of *Valeriana alliariifolia* Adams Root Extract on SH-SY5Y and PC-12 Cell Lines and Investigation of Antioxidant Activity. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 83-91.

### ***Valeriana alliariifolia* Adams Kök Ekstresinin SH-SY5Y ve PC-12 Hücre Hatları Üzerindeki Toksik Etkilerinin Değerlendirilmesi ve Antioksidan Aktivitesinin Araştırılması**

Selen İLGÜN<sup>1\*</sup>, Gökçe ŞEKER KARATOPRAK<sup>2</sup>

#### **Öne Çıkanlar:**

- Biyolojik aktivite
- Antioksidanlar
- Sitotoksosite

#### **Anahtar Kelimeler:**

- *Valeriana alliariifolia*
- Antioksidan
- PC-12
- SH-SY5Y

#### **ÖZET:**

Araştırmada, Türkiye’de yetişen *Valeriana alliariifolia* Adams türünün köklerinden hazırlanan %80’lik etanol ekstresinin SH-SY5Y nöroblastoma ve nöron benzeri PC-12 hücre hatlarındaki toksisitesi incelenmiştir. Ekstrenin toplam fenol ve flavonoid miktarı spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiştir. Antioksidan aktivitesi, DPPH ve ABTS radikal süpürücü aktivite tayin yöntemleri ile analiz edilmiştir. Ekstrenin, toplam fenol içeriğinin  $210.42 \pm 2.58$  mg<sub>GAE</sub>/g<sub>ekstre</sub> olduğu, 0.2-4 mg/mL konsantrasyon aralığında ise DPPH radikalini güçlü bir şekilde süpürebildiği belirlenmiştir. Ekstrenin düşük (3.9 ve 7.81 µg/mL) konsantrasyonlarda SH-SY5Y ve PC-12 hücreleri üzerinde toksik etki göstermediği, aynı zamanda  $369.68 \pm 2.61$  µg/mL IC<sub>50</sub> değeri ile PC-12 hücre hattında daha düşük toksisiteye sahip olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar, *Valeriana alliariifolia* türünün yeni fitofarmasötikler ve fonksiyonel bileşenler geliştirmek için potansiyel aday olabileceğini göstermektedir.

### **Evaluation of Toxic Effects of *Valeriana alliariifolia* Adams Root Extract on SH-SY5Y and PC-12 Cell Lines and Investigation of Antioxidant Activity**

#### **Highlights:**

- Biological activity
- Antioxidants
- Cytotoxicity

#### **Keywords:**

- *Valeriana alliariifolia*
- Antioxidant
- PC-12
- SH-SY5Y

#### **ABSTRACT:**

The research examined the toxicity of 80% ethanol extract prepared from the roots of the *Valeriana alliariifolia* Adams species grown in Turkey on SH-SY5Y neuroblastoma and neuron-like PC-12 cell lines. The total phenol and flavonoid amounts of the extract were determined by spectrophotometric methods. Antioxidant activity was analyzed by DPPH and ABTS radical scavenging activity determination methods. It was determined that the total phenol content of the extract was  $210.42 \pm 2.58$  mg<sub>GAE</sub>/g<sub>extract</sub> and that it could strongly scavenge the DPPH radical in the concentration range of 0.2-4 mg/mL. It has been observed that the extract did not have a toxic effect on SH-SY5Y and PC-12 cells at low concentrations (3.9 and 7.81 µg/mL) and also had lower toxicity on the PC-12 cell line with an IC<sub>50</sub> value of  $369.68 \pm 2.61$  µg/mL. The results indicate that *Valeriana alliariifolia* species may be potential candidates for developing new phytopharmaceuticals and functional ingredients.

<sup>1</sup> Selen İLGÜN ([Orcid ID:0000-0002-8544-0683](https://orcid.org/0000-0002-8544-0683)) Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Botanik AnaBilim Dalı, Kayseri, Türkiye

<sup>2</sup>Gökçe ŞEKER KARATOPRAK ([Orcid ID:0000-0001-5829-6914](https://orcid.org/0000-0001-5829-6914)), Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmakognozi AnaBilim Dalı, Kayseri, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Selen İLGÜN, e-mail: serturk@erciyes.edu.tr

## GİRİŞ

Bitkiler, farklı metabolik yollarla sonucunda, sekonder metabolitleri oluşturmaktadır (Teoh, 2016). Günümüzde yapılan birçok çalışma, bitkilerin ihtiva ettiği bu sekonder metabolitleri, tedavi edici veya hastalıklardan koruyucu özellikleri ile ilişkilendirmiştir.

Sekonder metabolitler, bitkilerin büyümelerinde doğrudan bir rol oynamasalar da otçullara ve mikroorganizmalara karşı savunma bileşikleri olarak işlev görmektedirler; bu nedenle, bitkilerin yaşadıkları ortamda hayatta kalabilmeleri için gereklidirler. Günümüzde tıbbi değeri olan bitkilerin, ilaç sektöründe yeniden önemini artmasının sebebi, sahip oldukları bu sekonder metabolitlerin birden fazla biyolojik aktivite sergileyebilmelerinden kaynaklıdır (Rajeswara ve ark., 2007). Çok sayıda çalışma, bu doğal bileşiklerin birçok hastalığın tedavisinde olumlu kullanımı olduğunu doğrulamaktadır (Seca ve ark., 2018). Tıbbi bitkiler aynı zamanda değerli bir biyoaktif antikanser ajan kaynağıdır (Greenwell ve ark., 2015; Sitarek ve ark., 2018). Bahsi geçen kaynaklardan elde edilen bileşikler ise, seçicilik gösterip, normal hücrelere toksik olmayarak ve kanser hücre dizilerinde sitotoksik aktivite sergileyerek, araştırmalarda, klinik deney aşamalarına geçebilmektedirler (Gali-Muhtasib ve ark., 2015).

Caprifoliaceae familyası, Dünya’da en sık Amerika’da ve Güney Avrupa’da bulunarak kozmopolit bir dağılım göstermektedir (Novara, 2008). Dünya genelinde Caprifoliaceae familyasına ait 13 cins ve 360 tür bitki bulunmaktadır. Bu türlerden 200’ü ise *Valeriana* cinsine aittir. Ülkemizde ise *Centranthus*, *Valeriana* ve *Valerianella* olmak üzere 3 cins yetişmektedir. Ayrıca ülkemizde 14 türden 3’ü endemik olarak yetişmektedir: *Valeriana bolcarica* Contandr & Quezel, *Valeriana oligantha* Boiss. Et Heldr., *Valeriana speluncaria* Boiss. (Doğan, 1998) *Valeriana officinalis* L. türü ise en çok bilineni ve kullanılanıdır (Bach ve ark., 2014). *V. officinalis* histeri, nevrasteni, sinir hastalıklarının tedavisinde geleneksel olarak kullanılan bir bitkidir (Nandhini ve ark., 2018). *Valeriana* cinsi bitkiler, yapılarında flavonoit, seskiterpen, iridoit, alkaloid yapıdaki bileşikler taşımaktadır (Şen ve Mat, 2015). *Valeriana* türlerinin iridoitlerinin çoğu antispazmodik, yatıştırıcı, antimikobakteriyel, antiviral, sitotoksik ve anksiyolitik etkileri gibi biyolojik aktiviteleri açısından araştırılmıştır (Şen Utsucarçi ve ark., 2020). *V. officinalis* bitkisinin köklerinde bulunan, valepotriat adı verilen bir grup bileşik, iridoit bileşikler sınıfında tanımlanır. Bu grup bileşiklerin en önemlisi valtrat olup *V. officinalis* köklerinde %0.5-1 iken, *Valeriana alliariifolia* Adams köklerinde %2.5 kadardır (Baytop, 2021). Valepotriatların sitotoksik özellikleri ve DNA sentezini inhibe edici özellikleri bildirilmiştir (Şen Utsucarçi ve ark., 2019). *V. alliariifolia* ülkemizde en çok Kuzey Anadolu Bölgesi’ndeki dağlık alanlarda görülüp tüm Anadolu’da yayılış göstermektedir (Karamanoğlu ve Koyuncu, 1974). Doğu Anadolu’da (Türkiye) geleneksel tıpta, *V. alliariifolia* kök infüzyonları yatıştırıcı ve antispazmodik olarak kullanılmaktadır (Şen ve Mat, 2015). Ancak *V. alliariifolia* ile yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bitkinin köklerinden hazırlanan farklı polaritedeki ekstraktların antioksidan, sitotoksik ve insektisidal aktiviteleri değerlendirilmiştir. Aynı çalışmada köklerin 5-O-kafeoilkinik asit, verbaskozit, 3,5-dikafeoilkinik asit, hesperidin ve metilkersetin rutinozit içerdiği sıvı kromatografisi-kütle spektrometresi/kütle spektrometresi (SK-KS/KS) analizleri ile belirlenmiştir (Şen Utsucarçi ve ark., 2019).

Bu çalışmada *V. alliariifolia* bitkisinin köklerinin *V. officinalis* ile benzer içeriğe sahip olması ve halk arasında bu cinse ait türlerin beyinle ilgili bozukluklarının ve çeşitli sinir rahatsızlıklarının tedavisi için kullanılması sebebiyle, hazırlanan %80’lik etanol ekstresinin SH-SY5Y nöroblastoma ve nöron benzeri PC-12 hücre hatlarındaki toksisitesi incelenmiştir. Ayrıca ekstrenin toplam fenol ve flavonoit miktarı ve antioksidan aktiviteleri spektrofotometrik yöntemlerle belirlenmiştir. Sonuç olarak; bitkinin *V. officinalis*’e alternatif olarak, halk arasındaki kullanımına istinaden nöroprotektif etkilerinin belirlenmesi, bitkiye ait aktivite çalışmalarının detaylandırılması açısından önem arz etmektedir.

## MATERYAL VE METOT

### Bitkisel Materyal

*V. alliariifolia* Vahl türü 2022 yılında tarafımızca Hatay/Antakya 'dan toplanmış, teşhisi Dr. Öğretim Üyesi Selen İLGÜN tarafından gerçekleştirilmiştir. Toplanan örnekler herbaryum numunesi (Sİ-177) haline getirilmiş ve Erciyes Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'nde muhafaza edilmiştir.

### Ekstrelerin Hazırlanması

Bitkinin toprak üstü kısımları ve kök kısmı ayrılmıştır. Kök kısmı temizlenip kurutulduktan sonra toz edilmiştir. Toz edilen kök kısmı, % 80'lik etanol ile maserasyon yöntemi kullanılarak üç gün boyunca ekstre edilmiştir (Malva ve ark.2004) Süzüntüler birleştirilerek 37 °C'de vakum altında çözücüsünden uzaklaştırılmıştır. Kalan kısım liyofilizatörde kurutulmuş ve toz haldeki ekstre elde edilmiştir.

### Toplam Fenol ve Flavonoit Miktar Tayini

Hazırlanan ekstrenin toplam fenolik madde miktarı Folin-Ciocalteu yöntemi ile, gallik asite eş değer olarak ( $mg_{GA}/g_{ekstre}$ ) hesaplanmıştır (Dorman ve ark. 2003). Ekstrenin toplam flavonoit miktarı ise, Zhishen ve ark. (1999)'nın kullandıkları yöntem ile belirlenmiş ve kateşin kalibrasyon eğrisi kullanılarak kateşine eşdeğer olarak ( $mg_{CA}/g_{ekstre}$ ) hesaplanmıştır.

### 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH•) ve 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin-6- sulfonik asit) (ABTS •+) Radikallerini Süpürücü Etki Tayini

Ekstrenin DPPH• süpürücü etkileri Gyamfi ve ark. (1999)'nın yöntemine göre yapılmıştır. 50 µL örnek, 450 µL Tris-HCl tamponu (50 mM, pH 7.4) ve 1 mL DPPH• çözeltisi ile karıştırılmıştır. Örnekler, ışık görmeyen bir ortamda, oda sıcaklığında 30 dakika bekletilmiştir. 517 nm'de absorbansları kaydedilmiştir.

Ekstrenin ABTS•+ süpürücü etkisi Re ve ark. (1999)'nın belirttikleri metoda göre yapılmıştır. ABTS•+ (7 mM) ile  $K_2S_2O_8$  (2.45 mM) ışık görmeyen bir ortamda (12-16 saat) bekletilerek hazırlanmış ve hazırlanan bu radikal çözeltisinin absorbansı 734 nm'de  $0.700 \pm 0.021$  olacak şekilde ayarlanmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan ekstrelerden 10 µL ve radikal çözeltisinden 990 µL alınarak hazırlanan örneklerin absorbansı 734 nm'de okunmuştur. Reaksiyon kinetiği 30 dakika boyunca ölçülmüştür.

Her iki radikal süpürücü aktivite tayininde Butil hidroksianilin (BHA) standart olarak kullanılmıştır.

### Hücre Canlılığının Tetrazolyum Tuzu (MTT) Kolorimetrik Gelişme İnhibisyonu Testi ile Belirlenmesi

PC-12 ve SH-SY5Y hücreleri, sırasıyla Roswell Park Memorial Institute (RPMI) ve Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) (%10 Fetal Bovine Serum (FBS) ve %1 penisilin-streptomisin ile) ortamı kullanılarak 75 cm<sup>2</sup>'lik bir flasklara ekilmiştir. Daha sonra hücreler uygun yoğunluğa ulaşmak için inkübatörde (%5 CO<sub>2</sub> ile desteklenmiş bir atmosferde 37°C'de) büyütülmüştür. Hücreler, her kuyucukta 75x10<sup>2</sup> hücre olacak şekilde 96 kuyucuklu mikroplağa ekilmiştir. Mikroplaklarda 24 saatlik inkübasyona bırakılan hücrelerin üstündeki besi boşaltılmış ve 3.25-1000 µg/mL konsantrasyon aralığında hazırlanan ekstre plaklara uygulanmıştır. Etüvde yeniden inkübasyona bırakılan plağa, 24 saatin sonunda 3-(4,5-Dimethylthiazol-2-yl)-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide (MTT) solüsyonu hazırlanıp ilave edilmiştir. 3 saatlik inkübasyondan sonra plaktaki besi yeri boşaltılarak 100 µL Dimetil

Sülfoksit (DMSO) eklenmiştir. Plaklardaki hücreler ELISA cihazında (Bio-Rad, ABD) 570 nm dalga boyunda okunmuş ve absorbanlar kaydedilmiştir (İlgün ve Şeker Karatoprak, 2022).

### İstatistiksel Analiz

İstatistiksel analizler SPSS 12 (Inc., Chicago, IL, USA) istatistik programı ile yapılmıştır. Varyansların analizi ANOVA prosedürüne göre, Ortalamalar arasındaki belirgin farklılıklar ise Tukey's pairwise ve Games-Howell testlerine göre  $p < 0.05$  seviyesinde analiz edilmiştir. Varyans homojenliği analizi için Levene testi kullanılmıştır.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

*V. alliariifolia* kök ekstresinin fenolik ve flavonoitçe zengin olduğu belirlenmiştir (Tablo 1). Yapılan bir çalışmada ise *V. alliariifolia* kök etanol ekstresinin toplam fenolik içeriği  $14 \pm 0.002$  mg<sub>GAE</sub>/g<sub>ekstre</sub> bulunmuş olup (Sen Utkusarci ve ark. 2020) farklılığın bitkinin toplandığı lokaliteden ve deneysel şartlardan oluşabileceği öngörülmüştür. *V. alliariifolia* kök ekstresinin toplam flavonoit içeriğini inceleyen başka bir çalışma olmamakla birlikte farklı *Valeriana* türleri ile yapılan çalışmalarda *Valeriana jatamansi* kök metanol ekstresinin toplam flavonoit içeriği  $257.69 \pm 9.8$  QE/g kuru ağırlık bulunurken (Thusoo ve ark 2014), *V. officinalis* kök su ekstresinde  $0.23 \pm 0.05$  rutin eşdeğeri olarak bulunmuştur (Chiavaroli ve ark. 2022).

**Tablo 1.** *V. alliariifolia* kök ekstresinin verimi, toplam fenol ve toplam flavonoit içeriği

Ekstre	Ekstre Verim	Toplam Fenol (mg GAE/g ekstre)	Toplam flavonoit (mg CA/g ekstre)
%80 EtOH	%15.73	210.42±2.58	78.55± 7.32

Veriler ortalama  $\pm$  sd (n=3) olarak ifade edilmiştir.

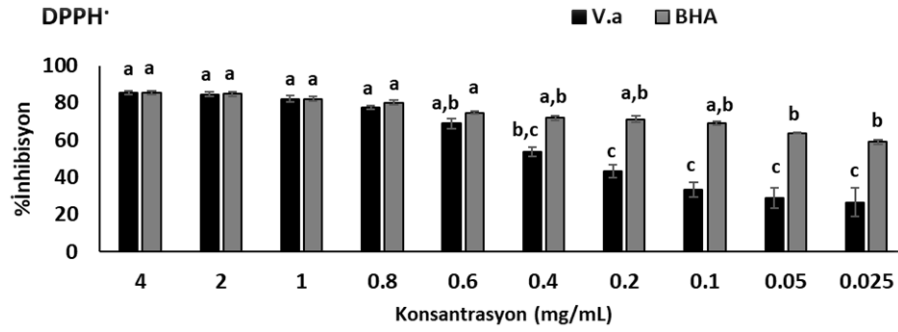
Ekstrenin DPPH radikalini süpürücü etkisi 0.2-4 mg/mL konsantrasyon aralığında BHA ile aynı anlamlılıkta ( $p > 0.05$ ) bulunmuştur. 0.2 mg/mL konsantrasyonda ekstre radikalini %43.22 sini süpürürken BHA %71.21'ini süpürmüştür. 0.025-0.2 mg/mL konsantrasyon aralığında BHA ekstreya göre anlamlı radikal süpürücü aktivite sergilemiştir (Şekil 1) ( $p < 0.05$ ). Ayrıca 0.6-0.8 mg/mL konsantrasyon aralığında ekstrelerin ve BHA'nın radikal süpürücü aktivitesi Tablo 2'de verilmiş ve karşılaştırılmıştır. Ekstrelerin özellikle 0.8mg/mL konsantrasyonda da istatistiksel olarak BHA ile benzer radikal süpürücü aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

**Tablo 2.** *V. alliariifolia* kök ekstresinin verimi, antioksidan aktivitesi

Ekstre	Dpph % inhibisyon	Abts TEAC mmol/L Trolox
%80 EtOH	77.68±1.1 (0.8mg/mL) 68.94±2.85 (0.6 mg/mL)	2.47±0.029(0.8mg/mL) 2.38±0.021(0.6 mg/mL)
BHA (BUTİLHİDROKSİANİLİN)	81.161±1.31 (0.8mg/mL) 74.72±0.83 (0.6 mg/mL)	2.58±0.004(0.8mg/mL) 2.55±0.001(0.6 mg/mL)

Veriler ortalama  $\pm$  sd (n=3) olarak ifade edilmiştir.

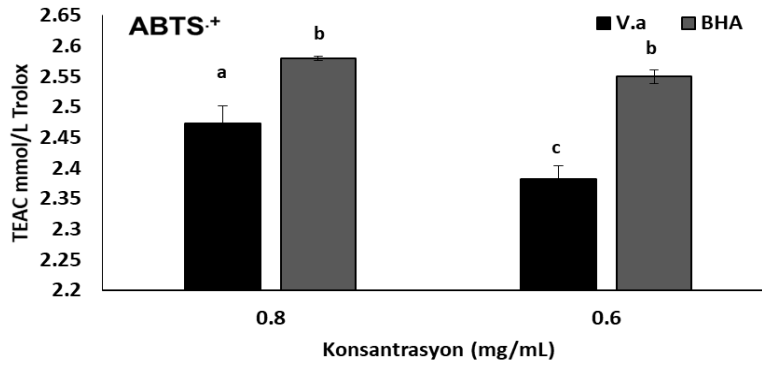
2019'da yapılan bir çalışmada *V. alliariifolia* kök etanol ekstresinin DPPH radikalini süpürücü IC<sub>50</sub> değeri  $20 \pm 1.0$  µg/mL olarak bulunurken su ekstresinin IC<sub>50</sub> değeri ise  $47.2 \pm 0.7$  µg/mL bulunmuştur (Sen-Utsukarci ve ark. 2019). Aynı çalışmada standart olarak kullanılan askorbik asitin ise  $5 \pm 0.8$  µg/mL IC<sub>50</sub> değeri göz önüne alındığında ekstre ve standart arasındaki aktivite farkı çalışmamızdan elde ettiğimiz sonuçla uyumlu bulunmuştur. Farklı bir çalışmada ise *V. jatamansi* kök metanol ekstresinin IC<sub>50</sub> değeri  $78 \pm 2.9$  µg/mL standart BHT'nin ise  $28 \pm 0.8$  µg/mL olarak belirlenmiştir (Thusoo ve ark 2014). Yapılan radikal süpürücü deneylerde *Valeriana* cinsine dahil türlerin güçlü radikal süpürücü aktiviteye sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 1. *V. alliarifolia* kök ekstresinin ve BHA'nın DPPH radikali süpürücü etkisi

Ortalama  $\pm$  sd olarak verilen değerler  $\pm$  %95 güven aralığı içerisinde belirtilmiştir (n = 3), Tukey's pairwise testine göre belirlenen analizde (a-c) arası farklı harflerle belirtilmiş değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır ( $p < 0.05$ )

Diğer bir antioksidan aktivite belirleme yöntemi olan ABTS radikalini süpürücü aktivite yöntemi ile *V. alliarifolia* kök ekstresi ve BHA 0.6 ve 0.8 mg/mL konsantrasyonda çalışılmıştır (Tablo 2). Ekstrenin ABTS radikali süpürücü aktivitesinin konsantrasyona bağlı olarak arttığı belirlenmiştir (Şekil 2). Çalışılan her iki konsantrasyonda BHA'nın ekstreya göre daha güçlü aktivite sergilediği ve istatistiksel olarak farklı olduğu belirlenmiştir ( $p < 0.05$ ). Yüksek konsantrasyonda ekstre  $2.47 \pm 0.02$  TEAC mmol/L Trolox aktivite sergilerken BHA da aktivite  $2.58 \pm 0.004$  TEAC mmol/L Trolox olarak bulunmuştur. *V. alliarifolia* kök etanol ekstresinin ABTS radikalini süpürücü  $IC_{50}$  değeri  $21.5 \pm 0.1$   $\mu$ g/mL olarak bulunurken su ekstresinin  $IC_{50}$  değeri  $54.72 \pm 1.5$   $\mu$ g/mL, askorbik asitin ise  $4.4 \pm 0.5$   $\mu$ g/mL bulunmuştur (Sen-Utsukarci ve ark. 2019). Türe ait ekstrenin standartla benzer aktivite sergilemediği gözlenmiştir.

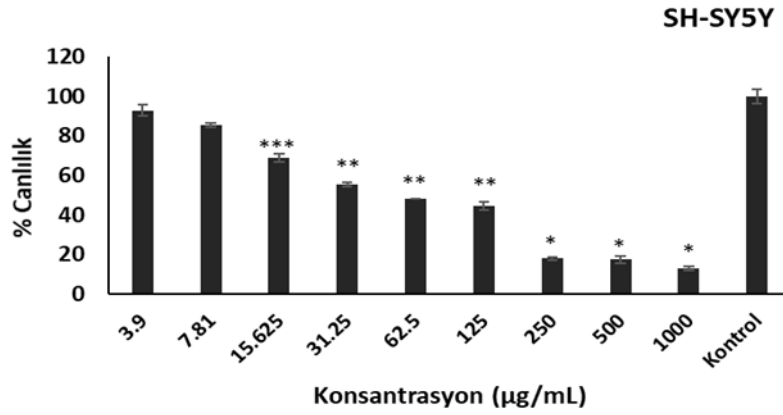


Şekil 2. *V. alliarifolia* kök ekstresinin ve BHA'nın ABTS radikali süpürücü etkisi

Ortalama  $\pm$  sd olarak verilen değerler  $\pm$  %95 güven aralığı içerisinde belirtilmiştir (n = 3), Tukey's pairwise testine göre belirlenen analizde (a-c) arası farklı harflerle belirtilmiş değerler arasındaki farklılık istatistiksel olarak anlamlıdır ( $p < 0.05$ )

Ekstrelerin belirtilen hücre hatlarında sitotoksik etkileri değerlendirilmiştir. SH-SY5Y hücre hattında, 250-1000  $\mu$ g/mL konsantrasyon aralığında ekstre kontrole göre  $p < 0.001$  anlamlılıkta toksisite sergilerken 62.5-125  $\mu$ g/mL konsantrasyon aralığında anlamlılık  $p < 0.01$  olarak bulunmuştur. Canlılık 3.9-7.81  $\mu$ g/mL konsantrasyon aralığında kontrole göre anlamlı bir değişiklik göstermemiştir (Şekil 3).

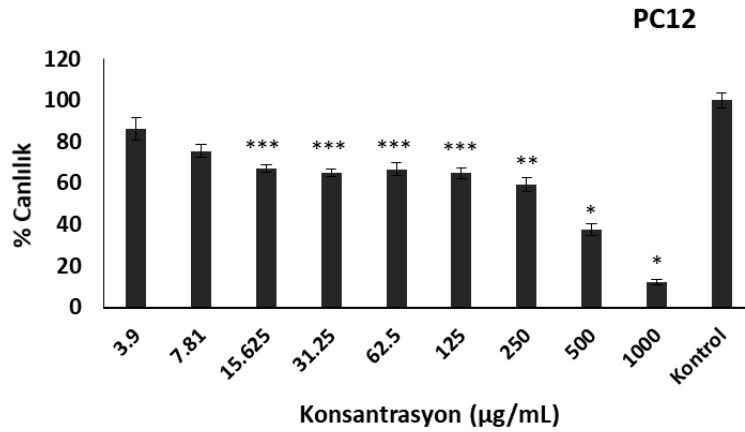




Şekil 3. *V. alliarifolia* kök ekstresinin SH-SY5Y hücre hattındaki toksisitesi

Ortalama  $\pm$  sd olarak verilen değerler  $\pm$  %95 güven aralığı içerisinde belirtilmiştir (n = 3), Games-Howell testine göre belirlenen analizde \*  $p < 0.001$ ; \*\*  $p < 0.01$ ; \*\*\*  $p < 0.05$  olarak ifade edilmiştir.

PC-12 hücre hattında ise ekstrenin canlılık üzerine etkisi 1000  $\mu\text{g/mL}$ 'de  $p < 0.001$  anlamlılıkta iken, 15.625-125  $\mu\text{g/mL}$  konantrasyon aralığında anlamlılık  $p < 0.05$  olarak bulunmuştur. Canlılık 3.9-7.81  $\mu\text{g/mL}$  konantrasyon aralığında kontrole göre anlamlı bir değişiklik göstermemiştir (Şekil 4).



Şekil 4. *V. alliarifolia* kök ekstresinin PC-12 hücre hattındaki toksisitesi

Ortalama  $\pm$  sd olarak verilen değerler  $\pm$  %95 güven aralığı içerisinde belirtilmiştir (n = 3), Games-Howell testine göre belirlenen analizde \*  $p < 0.001$ ; \*\*  $p < 0.01$ ; \*\*\*  $p < 0.05$  olarak ifade edilmiştir.

Türle daha önce yapılan sitotoksikite çalışmalarını kanser hücre hatları üzerine yapılmış olup  $IC_{50}$  değerleri Hep G2 (karaciğer kanseri) hücre hattında etanol ekstresi için  $< 10 \mu\text{g/mL}$ , su ekstresi için ise  $> 200 \mu\text{g/mL}$  bulunmuştur (Sen-Utsukarci.ve ark. 2019). 2022'de yapılan bir çalışmada ise *V. alliarifolia* kök ekstresinden 14 sekonder metabolitin izole edildiği, test edilen bileşikler arasında, özellikle glikozidik olmayan ester iridoitlerin A549 (akciğer kanser hücre hattı), MCF-7 (meme kanseri hücre hattı), HGC-27 (mide kanseri) ve PC-3 (prostat kanseri) hücre hatlarına karşı yüksek sitotoksik biyoaktivite sergilediği bildirilmiştir. Çalışmada etanol ekstresinin kanser hücre hatlarında  $IC_{50}$  değeri 12-30.7  $\mu\text{g/mL}$  aralığında değişirken, sağlıklı HUVEC (insan göbek damarı endotel hücreleri) hücre hattında  $IC_{50}$  değeri  $39.1 \pm 1.7 \mu\text{g/mL}$  bulunmuştur (Erdoğan ve ark. 2022). Çalışmamızda ise  $IC_{50}$  değeri SH-SY5Y hücre hattında  $55.53 \pm 5.87 \mu\text{g/mL}$ , PC-12 hücre hattında  $369.68 \pm 2.61 \mu\text{g/mL}$  olarak bulunmuştur. Ekstrenin PC-12 hücre hattına daha az toksik olduğu belirlenmiştir.

## SONUÇ

Türkiye'de yetişen *V. alliariifolia* için bir ön çalışma niteliğinde olan bu araştırma, elde edilen sonuçlarla birlikte nöroprotektif etkilerinin belirlenmesi açısından gelecek çalışmalara yol göstermesi açısından önemlidir. Sonuçlara göre *V. alliariifolia* ekstresi pozitif kontrole göre yüksek bir antioksidan etki göstermese de konsantrasyona bağlı olarak orta derecede aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Ekstrenin özellikle azalan konsantrasyonlarda SH-SY5Y ve PC-12 hücreleri üzerinde toksik etki göstermediği ve PC-12 hücre hattında daha düşük toksisiteye sahip olduğu gözlenmiştir. Türün geleneksel kullanımını da göz önüne alındığında çalışmaların yetersiz olduğu ve potansiyel aktivitelerin ortaya çıkarılmasının önem taşıdığı düşünülmektedir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları, aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Bach, H.G., Varela, B.G., Fortunato, R.H., Wagner, M.L. (2014). Pharmacobotany of two *Valeriana* species (Valerianaceae) of Argentinian patagonia known as “Ñancolahuen”. *Latin American Journal of Pharmacy*, 33 (6), 891-896.
- Baytop, T. (1984). Türkiyede bitkiler ile tedavi (geçmişte ve bugün) (No. 3255). İstanbul Üniversitesi.
- Bach, H.G., Varela, B.G., Fortunato, R.H., Wagner, M.L. (2014). Pharmacobotany of two *Valeriana* species (Valerianaceae) of Argentinian patagonia known as “Ñancolahuen”. *Latin American Journal of Pharmacy*, 33 (6), 891-896.
- Baytop, T. (1984). Türkiyede bitkiler ile tedavi (geçmişte ve bugün) (No. 3255). İstanbul Üniversitesi.
- Chiavaroli, A., Di Simone, S.C., Acquaviva, A., Nilofar, Libero, M.L., Brunetti, L., Recinella, L., Leone, S., Orlando, G., Zengin, G., Mazzone, A., Menghini, L., Ferrante, C. (2022). Neuromodulatory and protective effects induced by the association of herbal extracts from *Valeriana officinalis*, *Ziziphus jujuba*, and *Humulus lupulus* with melatonin: an innovative formulation for counteracting sleep disorders. *Processes*, 10(8),1609.
- Chiavaroli, A., Di Simone, S.C., Acquaviva, A., Nilofar, Libero, M.L., Brunetti, L., Recinella, L., Leone, S., Orlando, G., Zengin, G., Mazzone, A., Menghini, L., Ferrante, C. (2022). Neuromodulatory and protective effects induced by the association of herbal extracts from *Valeriana officinalis*, *Ziziphus jujuba*, and *Humulus lupulus* with melatonin: an innovative formulation for counteracting sleep disorders. *Processes*, 10(8),1609.
- Doğan, N. Y., ve Koyuncu, M. T. D. Türkiye'de yetişen *Valeriana alliariifolia* Adams üzerinde çalışmalar (Doctoral dissertation, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmakognozi Anabilim Dalı).
- Dorman, H. D., Koşar, M., Kahlos, K., Holm, Y., Hiltunen, R. (2003). Antioxidant properties and composition of aqueous extracts from *Mentha* species, hybrids, varieties, and cultivars. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(16), 4563-4569
- Erdoğan, M., Aru, B., Taygun, U.C., Şimşek, C., Yeşilada, E., Yanıkkaya-Demirel, G., Kırmızıbekmez, H. (2022). Activity-guided isolation of cytotoxic non-glycosidic ester iridoids from *Valeriana alliariifolia* Adams and unravelling their cell death mechanisms. *Chemistry & Biodiversity*, 19(10), e202200659.
- Gali-Muhtasib, H., Hmadi, R., Kareh, M., Tohme, R., Darwiche, N. (2015). Cell death mechanisms of plant-derived anticancer drugs: Beyond apoptosis. *Apoptosis*, 20, 1531–1562.
- Greenwell, M., Rahman, P.K.S.M., (2015). Medicinal plants: Their use in anticancer treatment, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 6(10), 4103–4112.

- Gyamfi, M.A., Yonamine, M., Aniya, Y. (1999). Free-radical scavenging action of medicinal herbs from Ghana: *Thonningia sanguinea* on experimentally induced liver injuries. *General Pharmacology*, 32(6),661–667.
- İlgün, S., Şeker Karatoprak, G. (2022). Evaluation of toxic effects of *Dictamnus albus* L. extracts on PC-12 and SHSY-5Y cell lines and investigation of antioxidant activity. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 25 (2), 316-325.
- Karamanoğlu, K., Koyuncu, M. (1974). The systematic researches on *Valeriana* species in Turkey. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 4(1),152-154.
- Malva, J. O., Santos, S., & Macedo, T. (2004). Neuroprotective properties of *Valeriana officinalis* extracts. *Neurotoxicity research*, 6, 131-140.
- Nandhini, S., Narayanan, K.B., Ilango, K. (2018). *Valeriana officinalis*: A review of its traditional uses, phytochemistry and pharmacology. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 11(1), 36-41.
- Novara, L. (2008). *Valerianaceae*. *Aportes Botánicos de Salta-Serie Flora*, 8(8), 1-22.
- Rajeswara Rao, B. R., Singh, K., Sastry, K. P., Singh, C. P., Kothari, S. K., Rajput, D. K., & Bhattacharya, A. K. (2007). Cultivation technology for economically important medicinal plants. *Advances in Medicinal Plants*, 1st ed.; Reddy, KJ, Bahadur, B., Bhadraiah, B., Rao, MLN, Eds.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorisation assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26,1231–1237.
- Seca, A.M.L., Pinto, D.C.G.A. (2018). Plant secondary metabolites as anticancer agents: Successes in clinical trials and therapeutic application. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(1), 263.
- Şen Utsukarçi, B., Cimsit, M., Taşkın, T., Gürdal, B., Bacı, O., Bilgin, S. (2020). A pharmacognostical comparative investigation on *Valeriana alliariifolia* Adams. *International Journal of Secondary Metabolite*, 7(3),160-173.
- Şen, B., Mat, A. (2015). Chemical and medicinal evaluations of the *Valeriana* species in Turkey. *Istanbul Journal of Pharmacy*, 45(2), 267-276.
- Sen-Utsukarci, B., Taskin, T., Goger, F., Tabanca, N., Estep, A.S., Kessler, S.M., Akbal-Dagistan, O., Bardakci, H., Kurkcuoglu, M., Becnel, J., Kiemer, A., Mat, A. (2019). Chemical composition and antioxidant, cytotoxic, and insecticidal potential of *Valeriana alliariifolia* in Turkey. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 70(3),207-218.
- Teoh, E. S. (2016). *Medicinal orchids of Asia* (Vol. 16, No. 4). Cham: Springer.
- Thusoo, S., Gupta, S., Sudan, R., Kour, J., Bhagat, S., Hussain, R., & Bhagat, M. (2014). Antioxidant activity of essential oil and extracts of *Valeriana jatamansi* roots. *BioMed Research International*, 2014(1), 614187.
- VI, S. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299, 152-178.
- Zhishen, J., Mengcheng, T., Jianming, W. (1999). The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, 64, 555–559
- Doğan, N. Y., ve Koyuncu, M. T. D. Türkiye'de yetişen *Valeriana alliariifolia* Adams üzerinde çalışmalar (Doctoral dissertation, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Farmakognozi Anabilim Dalı).
- Dorman, H. D., Koşar, M., Kahlos, K., Holm, Y., Hiltunen, R. (2003). Antioxidant properties and composition of aqueous extracts from *Mentha* species, hybrids, varieties, and cultivars. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(16), 4563-4569
- Erdoğan, M., Aru, B., Taygun, U.C., Şimşek, C., Yeşilada, E., Yanikkaya-Demirel, G., Kırmızıbekmez, H. (2022). Activity-guided isolation of cytotoxic non-glycosidic ester iridoids from *Valeriana alliariifolia* Adams and unravelling their cell death mechanisms. *Chemistry & Biodiversity*, 19(10), e202200659.
- Gali-Muhtasib, H., Hmadi, R., Kareh, M., Tohme, R., Darwiche, N. (2015). Cell death mechanisms of plant-derived anticancer drugs: Beyond apoptosis. *Apoptosis*, 20, 1531–1562.
- Greenwell, M., Rahman, P.K.S.M., (2015). Medicinal plants: Their use in anticancer treatment, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 6(10), 4103–4112.

- Gyamfi, M.A., Yonamine, M., Aniya, Y. (1999). Free-radical scavenging action of medicinal herbs from Ghana: *Thonningia sanguinea* on experimentally induced liver injuries. *General Pharmacology*, 32(6),661–667.
- İlgün, S., Şeker Karatoprak, G. (2022). Evaluation of toxic effects of *Dictamnus albus* L. extracts on PC-12 and SHSY-5Y cell lines and investigation of antioxidant activity. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 25 (2), 316-325.
- Karamanoğlu, K., Koyuncu, M. (1974). The systematic researches on *Valeriana* species in Turkey. *Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 4(1),152-154.
- Nandhini, S., Narayanan, K.B., Ilango, K. (2018). *Valeriana officinalis*: A review of its traditional uses, phytochemistry and pharmacology. *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 11(1), 36-41.
- Novara, L. (2008). Valerianaceae. Aportes Botánicos de Salta-Serie Flora, 8(8), 1-22.
- Rajeswara Rao, B. R., Singh, K., Sastry, K. P., Singh, C. P., Kothari, S. K., Rajput, D. K., & Bhattacharya, A. K. (2007). Cultivation technology for economically important medicinal plants. *Advances in Medicinal Plants*, 1st ed.; Reddy, KJ, Bahadur, B., Bhadraiah, B., Rao, MLN, Eds.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorisation assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26,1231–1237.
- Seca, A.M.L., Pinto, D.C.G.A. (2018). Plant secondary metabolites as anticancer agents: Successes in clinical trials and therapeutic application. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(1), 263.
- Şen Utsukarçı, B., Cimsit, M., Taşkın, T., Gürdal, B., Bacı, O., Bilgin, S. (2020). A pharmacognostical comparative investigation on *Valeriana alliariifolia* Adams. *International Journal of Secondary Metabolite*, 7(3),160-173.
- Şen, B., Mat, A. (2015). Chemical and medicinal evaluations of the *Valeriana* species in Turkey. *Istanbul Journal of Pharmacy*, 45(2), 267-276.
- Sen-Utsukarci, B., Taskin, T., Goger, F., Tabanca, N., Estep, A.S., Kessler, S.M., Akbal-Dagistan, O., Bardakci, H., Kurkcuoglu, M., Becnel, J., Kiemer, A., Mat, A. (2019). Chemical composition and antioxidant, cytotoxic, and insecticidal potential of *Valeriana alliariifolia* in Turkey. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 70(3),207-218.
- Teoh, E. S. (2016). *Medicinal orchids of Asia* (Vol. 16, No. 4). Cham: Springer.
- Thusoo, S., Gupta, S., Sudan, R., Kour, J., Bhagat, S., Hussain, R., & Bhagat, M. (2014). Antioxidant activity of essential oil and extracts of *Valeriana jatamansi* roots. *BioMed Research International*, 2014(1), 614187.
- VI, S. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299, 152-178.
- Zhishen, J., Mengcheng, T., Jianming, W. (1999). The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, 64, 555–559

**Atf İçin:** Cicek, M., Cicek, E. ve Kocabas, A. (2025). Ektoin: Mikrobiyal Hayatta Kalma Sırrından Biyoteknolojik Uygulamalara. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 92-109.

**To Cite:** Cicek, M., Cicek, E. & Kocabas, A. (2025). Ectoine: From Microbial Survival Secret to Biotechnological Applications. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 92-109.

### Ektoin: Mikrobiyal Hayatta Kalma Sırrından Biyoteknolojik Uygulamalara

Mustafa CİCEK<sup>1</sup>, Esra CİCEK<sup>2</sup>, Aytac KOCABAS<sup>1\*</sup>

#### Öne Çıkanlar:

- Ektoin, olağanüstü su tutma kabiliyetine sahip doğal bir bileşiktir.
- Ektoin'in çok yönlülüğü onu farmasötik geliştirmede değerli bir varlık haline getirir.
- İlaç stabilitesini ve etkinliğini artırarak, ektoin ilaç formülasyonlarında çok önemli bir rol oynar.

#### Anahtar Kelimeler:

- İlaç
- Kozmetik
- Stres adaptasyonu
- Uyumlu çözünen madde

#### ÖZET:

Fizyolojik ve taksonomik açıdan oldukça büyük çeşitlilik sergileyen mikroorganizma türleri tarafından yüksek tuzluluk veya aşırı sıcaklık gibi çevresel stres faktörlerine yanıt olarak üretilen uyumlu çözünenlerden olan ektoin, özellikle mikrobiyoloji, biyoteknoloji ve çevre bilimi alanlarında büyük ilgi gören doğal bir bileşiktir. Olumsuz koşullar altında hücresel bütünlüğün ve işlevselliğin korunması açısından oldukça kritik bir molekül olan ektoinin hücresel sentezinin arkasında yatan mekanizmaların aydınlatılmasına ve stres adaptasyonundaki rollerinin tanımlanmasına yönelik pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Sergilediği olağanüstü biyoteknolojik potansiyele bağlı olarak araştırmacıların dikkatini çeken ektoin başta kozmetik ve ilaç endüstrileri olmak üzere çeşitli sektörlerde yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Bu durum bir yandan yüksek ektoin üretim potansiyeline sahip yeni türlerin keşfedilmesine yönelik çalışmalara hız kazandırırken bir yandan da mikrobiyal kaynaklardan; uygun maliyetli ve sürdürülebilir yöntemlerle büyük ölçekli ektoin üretim stratejilerinin geliştirilmesini teşvik etmektedir. Bu inceleme, bir yandan ektoinin mevcut uygulama alanlarına kapsamlı bir genel bakış sunarak çeşitli endüstrilerde gelişen rolünü vurgulamakta bir yandan da ektoini geniş kapsamlı etkilere sahip çok yönlü ve etkili bir bileşik olarak konumlandırmaktadır.

### Ectoine: From Microbial Survival Secret to Biotechnological Applications

#### ABSTRACT:

Ectoine, a compatible solute produced by physiologically and taxonomically diverse microorganism species in response to environmental stress factors such as high salinity or extreme temperatures, is a natural compound of great interest, especially in the fields of microbiology, biotechnology and environmental science. Numerous studies have been conducted to elucidate the processes underlying the cellular synthesis of ectoine, and to define its roles in stress adaptation. Ectoine, which attracted the attention of researchers due to its extraordinary biotechnological potential, finds widespread use in various sectors, especially in the cosmetic and pharmaceutical industries. While this situation accelerates studies on the discovery of new species with high ectoine production potential, it also encourages the development of cost-effective and sustainable methods for large-scale ectoine production strategies from microbial sources. This review provides a comprehensive overview of ectoine's current areas of application, highlighting its evolving role in various industries and positioning ectoine as a versatile and effective compound with far-reaching effects.

#### Highlights:

- Ectoine is a natural compound with exceptional water-holding abilities.
- Ectoine's versatility makes it a valuable asset in pharmaceutical development.
- By enhancing drug stability and efficacy, ectoine plays a crucial role in drug formulations

#### Keywords:

- Pharmaceuticals
- Cosmetics
- Stress adaptation
- Compatible solutes

<sup>1</sup> Mustafa ÇİÇEK (Orcid ID: 0000-0002-7109-6500), Aytac KOCABAŞ (Orcid ID: 0000-0001-7622-1932),

Karamanoglu Mehmetbey Üniversitesi, K.Ö. Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Karaman, Türkiye

<sup>2</sup> Esra ÇİÇEK (Orcid ID: 0000-0002-7364-4435), Refgen Biyoteknoloji Ltd.Şti., Ankara Üniversitesi Teknokent, Gölbaşı, Ankara, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Aytac KOCABAŞ, e-mail: aytackocabas@kmu.edu.tr



## GİRİŞ

Mikroorganizmalar bağlı buldukları habitatlar içerisinde çeşitli stres koşulları ile karşı karşıya kalırlar. Dolayısı ile mikroorganizmaların canlılıklarını sürdürebilmeleri ve çoğalabilmeleri bu olumsuz koşullara zamanında yanıt verebilme becerilerine bağlıdır (Csonka 1989, Kempf ve Bremer 1998, Bremer 2000, Roeßler ve Müller 2001, Wood vd. 2001, Czech vd. 2018). Çevresel ozmolaritede meydana gelen değişiklikler mikroorganizmaların yaygın olarak karşılaştığı stres faktörleri arasında yer alır. (Poolman & Glaasker, 1998, Bremer & Krämer, 2019). Hipo-ozmotik koşullarda hücrenin içerisine aşırı miktarda su girmesi turgor basıncını tolere edilemeyecek seviyelere çıkararak hücrenin bütünlüğü tehdit edebilir. Hiper-ozmotik ortamlarda hücrenin aşırı miktarda su kaybetmesi ise sitoplazmanın dehidratasyonu sebebiyle yaşamsal süreçlerin sürekliliğini bozabilmektedir (Czech vd. 2018). Dolayısıyla, mikroorganizmaların bu tür yıkıcı etkilerle baş edebilmesi için değişikliklerin hızlı bir biçimde tespit edilmesi ve ilgili enzimlerin ve/veya transport proteinlerinin aktivitelerinin yeniden düzenlenmesi çok büyük öneme sahiptir.

Mikroorganizmaların çevresel ozmolaritede meydana gelen değişiklikleri dengelemek amacıyla kullanabilecekleri aktif su pompalama sistemleri mevcut değildir. Her ne kadar hücre zarında bulunan akuaporinler su moleküllerinin difüzyon-aracılığı ile hızlı bir biçimde transfer edilmesine imkân sağlasa da yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle mikroorganizmalar sitoplazmanın ozmotik potansiyelini değiştirerek su moleküllerinin akış yönünü ve akış şiddetini dolaylı bir biçimde kontrol etmek zorundadırlar (Roeßler ve Müller 2001, Tanghe vd. 2006, Bremer ve Krämer 2019).

Mikroorganizmaların ozmoadaptasyon için faydalanabilecekleri iki temel mekanizma tanımlanmıştır. Bu yöntemlerden ilki başta potasyum ( $K^+$ ) ve klorür ( $Cl^-$ ) iyonları olmak üzere inorganik iyonların sitoplazmada yüksek konsantrasyonlarda biriktirilmesi esasına dayanmaktadır (Roeßler ve Müller 2001). Bu strateji (salt in) sitoplazmanın iyon içeriğini artırarak proteinlerin çözünürlüğünü ve fonksiyonlarını korumak için biyokimyasal özelliklerinin ayarlanmasını gerektirir (Czech vd. 2018). Bu nedenle “salt-in” stratejisini benimseyen mikroorganizmaların proteinleri yüksek miktarda asidik amino asit içerirken, hidrofobik amino asitlerin oranı nispeten daha düşüktür (Lanyi 1974, Oren 1999, 2008a, Czech vd. 2018). Diğer bir açıdan değerlendirildiğinde, bu durum söz konusu proteinlerin 3-boyutlu yapılarının ve aktivitelerinin korunmasını yüksek tuz konsantrasyonlarına bağımlı kılmaktadır. Enerjinin korunumu açısından ele alındığında hücre için oldukça avantajlı görünen “salt-in” stratejisi tuz konsantrasyonunun sürekli bir biçimde yüksek olduğu habitatlarda etkili bir çözüm sunmasına rağmen tuz içeriğinin sıklıkla değişiklik gösterdiği çevrelerde nispeten elverişsiz kalmaktadır (Oren 1999, Czech vd. 2018). Bununla birlikte, 'salt-in' stratejisi doğada yalnızca Halobacteriaceae ailesine ait Halobacterium, Haloarcula, Haloquadratum, Halorhabdus, Natronobacterium ve Natronococcus gibi ekstrem halofilik Archaea türleri; Haloanaerobiales takımına ait halofilik bakteriler ve Salinibacter ruber gibi bazı mikroorganizmalar tarafından kullanılmaktadır (Empadinhas ve Da Costa 2008, Oren 2008b).

“Salt-in” stratejisine alternatif olarak ortaya çıkan ve mikroorganizmalar tarafından çok daha yaygın bir biçimde kullanılan “salt-out” stratejisi ise inorganik iyonlar yerine “uyumlu çözünenler” (compatible solutes) olarak adlandırılan bir grup molekülün hücre içerisinde yüksek konsantrasyonlarda biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Bu organik ozmolitler, mikroorganizmalar tarafından hipertonic çevresel koşullarda suyun hücre dışına akışını engellemek amacıyla sentezlenebilmekte veya çevreden alım yoluyla biriktirebilmektedir (Kempf ve Bremer 1998, Wood vd. 2001, Czech vd. 2018). Salt-out stratejisi enerjinin korunumu açısından bakıldığında mikroorganizmalar için daha külfetli bir mekanizma gibi görünüyorsa da; i) canlıların proteom yapılarında çok büyük ölçekli değişiklikler gerektirmediği ve ii) daha geniş bir tuz konsantrasyonu aralığına uyum sağlamayı mümkün kıldığı için

çevresel osmolaritenin sürekli değişiklik gösterdiği habitatlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Empadinhas ve Da Costa 2008, Czech vd. 2018).

### Uyumlu Çözünenler

Hücrelerin hiperozmotik ortamlara maruz kalması turgor basıncının ve sitoplazmik hacmin su kaybına bağlı olarak azalması ile sonuçlanmaktadır. Aktif ozmoadaptasyon stratejilerine sahip olmayan hücrelerde sitoplazmik hacimdeki bu azalma hücre içerisindeki su aktivitesi ile çevresel ortamdaki su aktivitesi eşitleninceye kadar devam etmekte ve sonuç olarak tüm hücre içi metabolitlerin konsantrasyonlarının artmasına neden olmaktadır. Çeşitli enzim inhibitörleri ve/veya iyonlar başta olmak üzere hücre içi moleküllerin konsantrasyonlarında meydana gelecek böylesi bir artışın canlılık üzerinde zararlı etkiler oluşturması oldukça muhtemeldir. Bu nedenle; hücre hacmi üzerinde gerçekleşecek pasif düzenlemelerin çevresel osmolaritede meydana gelebilecek değişikliklere adaptasyon için yeterli olamayacağı aşikardır (Csonka 1989). Nitekim canlılar, pasif bir biçimde hücre hacminin düzenlenmesi yerine belirli bir grup molekülün konsantrasyonunu artırmak/azaltmak suretiyle ozmotik strese yanıt oluşturmaktadırlar.

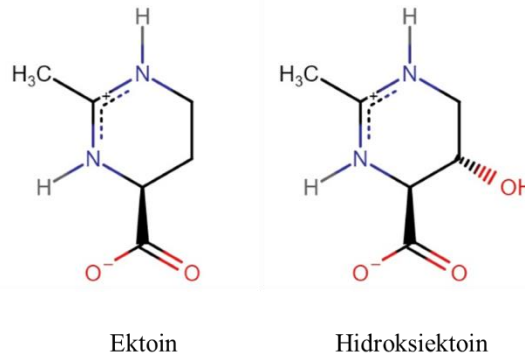
Yaşamsal fonksiyonlara zarar vermeden hücre tarafından çok yüksek miktarlarda biriktirilebilen organik ozmolitler olarak tanımlanan uyumlu çözünenlerin (Brown 1976) en temel fizyolojik özelliği yüksek çevresel osmolaritenin hücresel hidrasyon ve hacim üzerindeki etkilerinin giderilmesinde rol oynamalarıdır (Yancey vd. 1982, Le Rudulier vd. 1984, Kempf ve Bremer 1998, Roeßler ve Müller 2001, Burg ve Ferraris 2008, Gunde-Cimerman vd. 2018). Bununla birlikte hücrelerin yüksek ve düşük sıcaklıklar, hidrostatik basınç, donma ve kuruma gibi etkilere karşı korunması ve makromoleküllerin üre ya da iyonların etkisi sonucunda denatürasyonunun engellenmesi gibi çeşitli sitoprotektif özelliklere de sahiptirler (Czech vd. 2018).

Ozmolaritenin yüksek olduğu ortamlara yanıt olarak uyumlu çözünenlerin biriktirilmesi evrimsel olarak korunmuş bir strateji ve söz konusu stratejinin temel prensipleri hem bakteriler hem de arkeler açısından oldukça benzerdir. Öte yandan bu iki mikroorganizma grubunun biriktirdikleri uyumlu çözünen moleküllerin karşılaştırılması önemli bir farklılığı gözler önüne sermektedir: Bakteriler tarafından biriktirilen uyumlu çözünenlere kıyasla arkelerin uyumlu çözünenleri genellikle yapıya eklenen bir sülfat, fosfat ya da karboksilat grubu sebebiyle negatif yüklüdürler (Martin vd. 1999). Bunun sebebi; arkelerde, genellikle hücre içinde yüksek konsantrasyonda bulunan inorganik katyonların dengelenmesi için anyonik yapıda çözünenlere ihtiyaç duyulmasıdır (Roeßler ve Müller 2001).

Hücre koruyucu özelliklerinin keşfedilmesiyle birlikte biyoteknoloji çalışmaları açısından ilgi odağı haline gelen uyumlu çözünenler başta; şekerler (trehaloz, sükroz), polioller (gliserol, sorbitol, manitol, vb.), betainler (glisin betain vb.), N-asetillenmiş diamino asitler (N-asetil glutaminil glutamin amid ve N-asetil ornitin), V) amino asitler ve türevleri (L-proline, L-glutamat, L-alanin, ektoin, hidroksiektoin vb.) olmak üzere çeşitli yapısal gruplar altında değerlendirilebilmektedir (Pastor vd. 2010). Bu çeşitliliğe ek olarak hücre içerisinde uyumlu çözünenlerden hangilerinin ne kadar biriktirileceği; maruz kalınan ozmotik stresin süresi, çevresel tuzluluk oranının seviyesi, ortamda ozmolitlerin ve substratların varlığı/yokluğu ya da mevcut karbon kaynağının çeşidi gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir (Roberts 2005, Pastor vd. 2010). Örneğin; halotolerant *Brevibacterium* sp.'de hücresel ektoin miktarının yalnızca çevresel tuz konsantrasyonuna değil, ortamdaki karbon kaynağının türüne ve havalandırma seviyesine de bağlı olduğu gösterilmiştir (Onraedt vd. 2003). Hücre içerisinde biriktirilen ektoin miktarı mikroorganizmaların çoğalma aşamasına bağlı olarak da değişiklik gösterebilmektedir. Örneğin; *Chromohalobacter israelensis* 'te ektoin birikimi hücreler 0,6 M'dan daha

yüksek tuz varlığında büyütüldüğünde ve yalnızca logaritmik (eksponansiyel) büyüme fazında olduklarında gerçekleşmektedir (Regev vd. 1990, Roberts 2005).

Heterosiklik bir amino asit ya da kısmen hidrojenlenmiş bir pirimidin türevi olarak sınıflandırılan ektoin (1,4,5,6-tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidinecarboxylic acid) (Şekil 1) ilk olarak aşırı halofilik, fototrofik bir bakteri olan *Halorhodospira halochloris*'te tanımlanmış ve C13-NMR spektroskopisi, kütle spektrometrisi ve kızılötesi spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir (Galinski vd. 1985). Bu keşiften kısa bir süre sonra ektoinin bir türevi olan hidroksi ektoin (Şekil 1) ise ilk olarak *Streptomyces parvulus*'ta tespit edilmiş ve benzer yöntemler kullanılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir (Inbar ve Lapidot 1988). Nötral pH'a sahip çözeltilerde zwitter iyon yapısında olan bu moleküllerin su içerisindeki çözünürlük değerleri de oldukça yüksektir (~4 M) (Zaccai vd. 2016, Czech vd. 2018, Hermann vd. 2020).

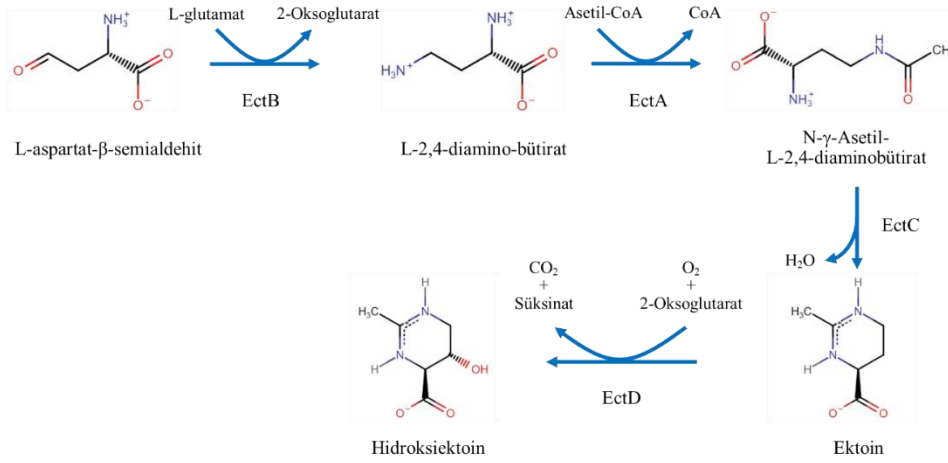


Şekil 1: Ektoin ve Hidroksi ektoin'in yapısal formülleri

### Ektoin Biyosentezi

Ektoin biyosentez yolağı ilk olarak Peters vd. (Peters vd. 1990) tarafından *E. halochloris* ve *H. elongata*'nın hüresiz (cell-free) özütleri (ekstraktları) ile gerçekleştirilen enzim aktivitesi çalışmaları ile ortaya koyulmuştur. Günümüzde ektoin sentez süreci ve bu süreçte görev alan enzimlerin biyokimyasal özellikleri tanımlanmıştır (Ono vd. 1999, Reshetnikov vd. 2011, Hermann vd. 2020).

Ektoin biyosentezi, pek çok amino asidin, antibiyotiklerin ve peptidoglikan tabakasının temel bileşenlerinin öncülü olan L-aspartat-beta-semialdehit ile başlar (Lo vd. 2009) ve 3 enzimatik basamakta gerçekleşir (Şekil 2): i) L-aspartat-beta-semialdehit'in L-diaminobütirik asit transaminaz (EctB ya da ThpB) enzimi aracılığı ile L-diaminobütirik asite dönüşümü ii) L-diaminobütirik asit'in L-diaminobütirik asit asetil transferaz (EctA ya da ThpA) aracılığı ile asetillenerek N- $\gamma$ -asetildiaminobütirik asit'e (NADA) dönüştürülmesi ve iii) NADA'nın ektoin sentaz (EctC ya da ThpC) enzimi tarafından kullanılması neticesinde ektoin sentezlenmesi. Ek olarak; bazı mikroorganizmalar, ectD geni tarafından kodlanan ve görevi ektoinin hidroksillenmesi yolu ile 5-hidroksi ektoin üretmek olan ektoin hidroksilaz enzimine de sahiptirler (Şekil 2). Hem ektoin hem de hidroksi ektoin üretme becerisine sahip olan mikroorganizmalarda genellikle bu çözünenlerin ikisi birden biriktirilmektedir. Bu bileşiklerin hücre içerisindeki oranları ise türden türe değişiklik göstermektedir (Peters vd. 1990, Ono vd. 1999, Pastor vd. 2010, Hermann vd. 2020).



Şekil 2. Ektoin ve hidroksiektoin biyosentezi

### Ektoin Kullanım Alanları

Keşfedildiğinden beri birçok fonksiyonu ve koruyucu özelliği bulunan ektoinin kullanım alanları da oldukça çeşitlidir. Bu nedenle yaygın kullanım alanlarını alt başlıklar altında incelemek faydalı olacaktır:

#### Cildin Korunması

Cilt dış dünya ile doğrudan etkileşim halinde olan ve çevresel faktörlerden en çok etkilenen organımızdır. Radyasyon, ekstrem sıcaklıklar, rüzgâr, kuru hava, deterjan ve sabun maruziyeti gibi dış faktörlerin kümülatif etkisi cildin hızla yaşlanmasına neden olmaktadır (Ma vd. 2022). Bu nedenle, kozmetik araştırmaların temel hedeflerinden biri, cildin kuruluğa ve dehidrasyona neden olan stres faktörlerinden korunması ve yaşlanmanın geciktirilmesidir (Graf vd. 2008, Juncan vd. 2023). Bu konuda gerçekleştirilen araştırmalar ektoinin uzun süreli etkinliğe sahip üstün bir nemlendirici olduğunu ortaya koymuştur. Graf vd. (2008) tarafından gerçekleştirilen transepidermal su kaybı ölçümlerine göre ektoin içeren su-yağ emülsiyonunun topikal olarak uygulanması cildin bariyer fonksiyonunu güçlendirmiş ve hücrel membranı yüzey aktif maddelerin neden olduğu hasardan korumuştur (Graf vd. 2008). Epidermisteki seviyesi ilerleyen yaşla birlikte azalma eğilimi gösterdiği için yaşlanmayı geciktiren cilt bakım ürünlerinde hyaluronik asit kullanımını oldukça büyük öneme sahiptir. Son yıllarda, hyaluronik asidi diğer aktif bileşenlerle birleştiren yeni ve etkili formülasyonların geliştirilmesi büyük ilgi çekmektedir. Juncan ve arkadaşları (2023) tarafından diğer aktif bileşenlere ek olarak ektoin içeren bir yaşlanma karşıtı krem formülasyonunun 28 günlük uygulamasından sonra periorbital cilt bölgesindeki kırışıklıkların derinliğinde ve uzunluğunda önemli bir azalma gözlemlendiği bildirilmiştir (Juncan vd. 2023). Başka bir çalışmada, anyonik yüzey aktif madde çözeltilerine eklenen ektoin sayesinde, solüsyonun tahriş edici etkisi yaklaşık %20 azalmış, sürfaktanların model sebum üzerindeki çözücü etkisi ise %10-20 arasında düşüş göstermiştir (Bujak vd. 2020). Bu sonuçlar ektoinin kozmetik cilt temizleme ürünlerinin güvenliğini artırmak üzere kullanılabilir bir bileşen olduğunu önermektedir.

Ektoinin kozmetik sektörü açısından ilgi odağı haline gelmesini sağlayan bir diğer özelliği ise melanin sentezi üzerindeki inhibe edici etkisidir. Bilindiği üzere; cilt yaralanmaları, doğum lekeleri ve melasma gibi cildin aşırı pigmentasyonu ile ilişkili problemler etkili cilt beyazlatıcı ajanlara duyulan ihtiyacı artırmaktadır. B16-F0 ve A2058 melanom hücre hatları ile gerçekleştirilen çalışmalar ektoinin hücrel tirozinaz enziminin aktivitesini belirgin şekilde engellediğini ve melanin sentezini azalttığını ortaya koymuştur (Yao vd. 2013). Ayrıca; ektoin muamelesinin melanogenez-ilişkili TYR, TRP1 ve TRP2 genlerinin ifadesini B16-F0 hücrelerinde, MITF geninin ifadesini ise A2058 hücrelerinde istatistiksel olarak (p<0,05) anlamlı bir biçimde azalttığı gösterilmiştir (Yao vd. 2013). Çalışmadan elde

edilen sonuçlara dayanılarak ektoinin güvenli ve etkili bir cilt beyazlatıcı ajan olarak kullanılabilceği ifade edilmiş ve kozmetik ve klinik uygulamalarda test edilebileceği önerilmiştir (Yao vd. 2013).

Ayrıca, ektoinin, cilt bariyer fonksiyonunda hafif ila orta dereceli atopik dermatit kaynaklı bozulmalar üzerinde olumlu etkileri olduğu gösterilmiştir (Marini vd. 2014, Alexopoulos vd. 2023). 65 hastayı kapsayan bir çalışmada, 28 gün boyunca günde iki kez uygulanan ektoin içeren bir krem (EHK02-01) etkileri, cilt bariyer fonksiyonunu iyileştirdiği bilinen nonsteroidal bir anti-enflamatuvar krem ile karşılaştırılmıştır. Araştırma bulguları, EHK02-01'in cilt tarafından iyi tolere edildiğini ve referans ürünle karşılaştırılabilir etkinlik sergilediğini doğrulamaktadır. Bu durum, EHK02-01'nin topikal uygulanmasının atopik dermatit tedavisi için umut verici bir seçenek olduğunu göstermiştir (Marini vd. 2014). Gerçekleştirilen benzer bir çalışmada, hafif ve orta derecede atopik dermatiti olan çocuk hastalarda %1 ektoin ve %0,1 hyaluronik asit (EHA) içeren bir krem etkinliği ve tolere edilebilirliği test edilmiş ve 28 günlük uygulama süresinin sonunda EHA kreminin taşıyıcı kontrol grubuna uygulanan kreme kıyasla üstün klinik sonuçlar gösterdiği ortaya koyulmuştur (Alexopoulos vd. 2023).

Literatürde ektoinin cildi ultraviyole (UV) ışınların etkilerine karşı koruyabileceğini ortaya koyan çalışmalar da mevcuttur (Bünger vd. 2001, Buenger ve Driller 2004, Grether-Beck vd. 2005, Botta vd. 2008, Fontbonne vd. 2024). Örneğin; HaCaT hücre hattı ile gerçekleştirilen çalışmalarda ektoninin insan keratinosit hücrelerini UV-A'nın (315-400 nm) ve görünür ışığın (400-800 nm) genotoksik etkilerine karşı koruduğu ortaya koyulmuştur (Botta vd. 2008). Keratinositlerin UV-A etkisine maruz bırakılması seramid seviyesini artırmakta ve artan seramid seviyeleri de hücrel sinyal yollarını aktive ederek proinflamatuvar hücre içi adhezyon molekülü-1 (ICAM-1) ifadesini uyarmaktadır. Ektoin ise singlet oksijen sönmüleyici etkileri sayesinde UV-A'nın söz konusu olumsuz etkilerini engelleyerek cildin korunmasına katkı sağlayabilmektedir (Buenger ve Driller 2004, Grether-Beck vd. 2005). Öte yandan, cildin kendisine ait bağışıklık sisteminin korunması da en az cilt yapısındaki temel bileşen olan keratinositlerin zarar görmesinin engellenmesi kadar önemlidir. Bu nedenle epidermis yapısının yaklaşık %3'lük bir kısmını oluşturan ve antijen sunan hücre olarak rol oynayan Langerhans hücrelerinin korunması büyük öneme sahiptir (Jaitley ve Saraswathi 2012). Bünger vd. (2001) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ektoin muamelesinin Langerhans hücrelerinin sayısında UV maruziyeti sonrası meydana gelen düşüşü engellediği açık bir biçimde ortaya koyulmuş ve ektoinin cilt hücrelerinin biyomoleküllerini stabilize etmek ve cildi UV kaynaklı hasara karşı korumak açısından önemli bir potansiyele sahip olduğu ifade edilmiştir (Bünger vd. 2001).

Yaşlanmaya bağlı olarak da ortaya çıktığı ifade edilen hücrel olaylardan bir tanesi de DNA hipermetilasyonudur (Skvortsova vd. 2019). DNA metiltransferazları hedef alarak DNA'yı hipometile etmeyi amaçlayan ve tümör hücrelerini yeniden programlamayı mümkün kılan yeni yaklaşımlar geliştirilmektedir. Ektoin'in DNA metilasyonu üzerindeki etkilerini test etmek amacıyla gerçekleştirilen bir çalışmada, ektoin tedavisinin cilt hücrelerinde DNA hipometilasyonunu uyardığı ve hücrelerdeki 5-metil sitozin yüzdesinde önemli bir düşüşe yol açtığı gösterilmiştir. Ayrıca söz konusu çalışma, ektoin tedavisinin DNA metilasyonunda rol oynadığı bilinen Dnmt1, Dnmt3a ve Dnmt3l gibi genlerin ekspresyonunu azalttığını da ortaya koymuştur (Qaria vd. 2023).

Meme kanseri radyoterapisinin yaygın bir yan etkisi olan radyodermatit için henüz standart bir tedavi yaklaşımı bulunmamaktadır. Meme kanseri radyoterapisi sonrası gelişen akut radyodermatitin tedavisinde topikal ektoin uygulamasının etkilerini deksantenol uygulaması ile karşılaştırmak amacıyla gerçekleştirilen çalışmada, ektoin uygulanan hasta grubunun deksantenol uygulanan gruba kıyasla istatistiksel olarak anlamlı düzeyde daha düşük radyasyona bağlı ağrı ve kaşıntı yaşadığı tespit



edilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, ektoinin dekspantenolden klinik olarak daha faydalı olabileceğini düşündürmektedir (Abd Elazim vd. 2023).

### Protein Yapısının ve Enzim Aktivitesinin Korunması

Ektoinin temel işlevi, halofilik ve halotolerant bakterilerin yüksek tuz konsantrasyonu, ozmotik şok ve şiddetli sıcaklık değişiklikleri gibi çevresel stres faktörlerine adapte olabilmelerini sağlamaktır. Bunu, hücredeki proteinlerin stabilizasyonunu artırarak gerçekleştirir (Arakawa ve Timasheff 1985, Galinski vd. 1997, da Costa vd. 1998). Ektoin, bu aktivitesini proteinlerle doğrudan etkileşime girerek değil, su moleküllerinin makromoleküllere yakın bir şekilde düzenlendiği bir ağ oluşturarak gerçekleştirir (Plaza del Pino ve Sanchez-Ruiz 1995, Foord ve Leatherbarrow 1998, Bownik ve Stępniewska 2016, Zaccai vd. 2016). Roychoudhury vd. (2013) tarafından transmembran bir protein olan Bakteriyorodopsin ile gerçekleştirilen kuvvet spektroskopisi çalışmaları ektoin varlığında protein denatürasyonu için daha fazla kuvvet uygulanması gerektiğini göstermiştir (Roychoudhury vd. 2013).

Ektoin, sıcaklık değişimlerinin enzimler üzerindeki denatüre edici etkilerini de azaltabilmektedir. Örneğin; ektoinin çözelti içerisindeki interferon Alfa2b'nin stabilitesi üzerindeki etkilerini incelemeye yönelik olarak gerçekleştirilen bir çalışmada interferon Alfa2b'nin termal strese bağlı olarak çökmesinin ektoin varlığında azaldığı gösterilmiştir (Salmannejad ve Nafissi-Varcheh 2017). Ayrıca, laktat dehidrojenaz (LDH) ve fosfofruktokinaz gibi dondur-çöz döngülerine, sıcaklık etkisine ya da dondurularak kurutulmaya (freeze-dry) duyarlı olduğu bilinen enzimlerin aktivitesi ektoin varlığında daha uzun süre korunabilmiştir (Lippert ve Galinski 1992). Dondur-çöz döngülerinin ve üre muamelesinin LDH'nin yapısı üzerindeki etkilerinin test edildiği bir başka çalışmadan elde edilen sonuçlar, ektoin varlığının stabilize edici özelliklerini destekler niteliktedir (Göller ve A. Galinski 1999). Ektoin varlığında sıcaklık etkisinden korunduğu gösterilen bir diğer enzim ise yem endüstrisi içerisinde oldukça önemli bir yere sahip olan fitaz enzimidir. Fitazın inositol ve inorganik fosfatlara hidrolizasyonunu gerçekleştiren fitaz enzimi monogastrik hayvanların sindirim sistemlerinde yeteri kadar üretilmez ve sonuç olarak söz konusu canlılar yemlerde bulunan fosforun %50-80'lik kısmını oluşturan fitattan yeteri kadar faydalanamazlar (Harland ve Morris 1995, Singh vd. 2018). Yemlerde bulunan fitat fosforunun biyoyararlanımını artırmak ve gübrelerdeki fosfat miktarını azaltarak çevre kirliliğini engellemek amacıyla fitaz kullanımı yaygın bir uygulama haline gelmiştir (Rizwanuddin vd. 2023). Ancak; yem peletleme sırasında ulaşılan yüksek sıcaklıklar (85-90 °C) fitaz aktivitesinin önemli ölçüde azalmasına neden olmaktadır (Ullah 1988). Fitazın termostabilitesinin artırılması amacıyla gerçekleştirilen bir çalışmada, ortamda ektoin varlığının enzimin katalitik kapasitesinin korunmasına büyük katkı sağladığı gösterilmiştir (Zhang vd. 2006).

Ektoin; makromoleküllerin, proteolitik ajanların etkilerine karşı korunmasında da etkilidir. Örneğin; ektoin varlığının kimotripsinojen ve tripsinojen gibi zimojenlerin aktivasyonu üzerindeki etkilerinin test edildiği bir çalışmada söz konusu zimojenlerin ektoin varlığında proteolize karşı daha dirençli hale geldiği, tripsin ve kimotripsin oluşumunun kontrol grubuna kıyasla sırasıyla %4 ve %23 seviyesine düştüğü gösterilmiştir (Kolp vd. 2006). Söz konusu çalışmadan elde edilen bir diğer çarpıcı sonuç ise ektoin varlığının tripsin ve kimotripsinin proteolitik aktivitelerinin korunmasına da katkı sağladığıdır (Kolp vd. 2006). Bir başka çalışma ise ektoin ile muamele edilen antikörlerin pepsin degradasyonuna daha az duyarlı hale geldiğini göstermiştir (Bownik ve Stępniewska 2016).

Ektoinin en önemli kullanım alanlarından birisi sayılabilecek özelliği ise gen terapilerinde vektör stabilizasyonunu artırmasıdır. HIV replikasyonunu inhibe edebildiği ortaya koyulmuş olan ektoinin (Lapidot vd. 1995) gen terapi çalışmalarında kullanılan retroviral vektörlerin stabilizasyonunu artırdığı da ortaya koyulmuştur (Cruz vd. 2006). Söz konusu vektörlerin özellikle uzun-sürelili muhafaza

durumunda etkinliklerini kaybedebildikleri dikkate alındığında ektoinin bu fonksiyonunun ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır (Cruz vd. 2006).

### Hücrelerin Korunması

Seçici geçirgen yapıdaki hücre zarı, ortamda bulunan maddelerin hücreye kontrolsüz bir biçimde girmesini engelleyen bir bariyer sağlamak ve bu durum, hücre içerisinde gerçekleşen biyokimyasal reaksiyonların düzenli bir biçimde ilerlemesini mümkün hale getirmektedir. Ancak; yüksek sıcaklık ve toksik kimyasallar gibi çevresel stres faktörleri hücre zarını destabilize ederek hücre dehidrasyonu ve denatürasyonuna neden olabilmektedir. Harishchandra vd. (2010) ektoinin, yüzey hidrasyonunu artırarak membran yapısındaki lipit baş gruplarının hareketliliğini artırdığı ve lipit tabakasını akışkanlaştırdığı bir etki yarattığını ortaya koymuştur. Araştırmacılar, artan akışkanlığın hücre zarlarının sıcaklık veya ozmotik basınç gibi aşırı koşullara dayanması açısından avantaj sağlayabileceğini ve hücre onarım süreçlerini hızlandırabileceğini önermişlerdir (Harishchandra vd. 2010). Benzer sonuçlar Dwivedi vd. (2014) tarafından gerçekleştirilen çalışmada da elde edilmiş ve ektoin varlığının hücre yüzeyinin hidrasyonunu iyileştirdiği, moleküller arası boşluğu artırdığı ve hücre membranında bulunan lipit baş gruplarının hareket kabiliyetini desteklediği ortaya koyulmuştur (Dwivedi vd. 2014).

Ayrıca, literatürde, ektoinin bazı toksik bileşiklerin zararlı etkilerine karşı umut verici hücre zarı-koruyucu özellikler sergilediğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır. Graf vd. (2008) tarafından kırmızı kan hücreleri kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmanın sonuçlarına göre kırmızı kan hücrelerinin ektoin ile ön-muamelesi sodyum dodesil sülfatın (SDS) hücre zarı üzerindeki tahribatını doz ve uygulama süresi ile doğru orantılı bir biçimde azaltmıştır (Graf vd. 2008). Bir diğer çalışmada ise ektoin ile muamele edilen sığır eritrositlerinin stafilokokkal alfa-hemolizine daha az duyarlı olduğu ortaya koyulmuş ve bu nedenle ektoinin hücre zarında porlar oluşturan toksinleri bloke etme potansiyeline sahip olduğu önerilmiştir (Bownik ve Stępniewska 2015).

Ektoinin kriyoprezervasyon açısından da etkili bir ajan olduğunu gösteren kanıtlar mevcuttur. Örneğin; Sun vd. (2012) ektoinin insan pulmoner mikrovasküler endotel hücre hattı HPMEC-ST1.6R hücrelerini donma hasarına karşı koruyucu özelliklerini test etmiş ve bu uyumlu çözünenin hücrelerin daha düşük dimetil sülfoksit (DMSO) konsantrasyonlarında dondurulabilmesi için ek kriyoprotektif ajan olarak kullanılabilirliğini öne sürmüştür. Ek olarak, insan mezenkimal kök hücreleri ile gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise ektoinin serum-içermeyen kriyobesiyeri içerisinde kriyoprotektan olarak dimetilsülfoksitin yerini alma potansiyeline sahip olduğu ifade edilmiştir (Grein vd. 2010). Bissoyi ve Pramanik (2013) tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise ektoinin insan göbek kordonu kanından izole edilen mononükleer hücrelerin kriyoprezervasyonu için etkili bir katkı maddesi olduğu bildirilmiştir. Sonuç olarak; ektoinin hücre zarı üzerindeki etkilerinin, hücrelerin ve hücre sistemlerinin farklı stres faktörlerine karşı stabilizasyonunda önemli roller oynayabileceğini destekleyen sonuçlar çeşitli araştırmalar ile desteklenmektedir (Freimark vd. 2011, Herzog vd. 2019).

### Hastalıklardan Korunma

Ektoinin fonksiyonel koruyucu özellikleri, biyoteknoloji ve tıp alanlarında da geniş çaplı kullanım potansiyeli sunmaktadır. Ektoinin bu çerçevede en dikkat çekici etkisi nörodejeneratif hastalıklar ile ilgili çalışmalarla ortaya çıkartılmıştır. Amiloid oluşumu ve agregasyonu gibi patolojik süreçlerin nörodejeneratif hastalıklara yol açtığı bilinmektedir, bu nedenle amiloid oluşumunu engelleyebilecek ilaç adaylarının tespiti amacıyla pek çok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalardan bir tanesinde ektoinin Abeta-42 amiloid oluşumunu önlediği gösterilmiş ve Alzheimer hastalığının tedavisi için anti-amiloid terapötik ajan olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu önerilmiştir (Kanapathipillai vd. 2005). Bir

başka çalışmada ise bu uyumlu çözünenin insülin amiloid oluşumunu engellediği ortaya koyulmuştur (Arora vd. 2004).

Nanopartiküllerin solunması, akciğer iltihabına yol açarak birçok sistemik hastalığa zemin hazırlayabilir ve bu, sanayileşmiş toplumlar için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle inflamasyon reaksiyonlarını hafifletme potansiyeline sahip yeni ajanların tespit edilmesi büyük öneme sahiptir. Sydlik vd. (2009) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda ektoin mualemesinin sıçanlarda karbon nanopartiküller aracılığı ile indüklenen proinflamatuvar sinyal iletimini inhibe ettiği ve sonuç olarak akciğer inflamasyonunu hafiflettiği gösterilmiştir. Peuschel vd. tarafından gerçekleştirilen çalışmalar da (2012) benzer sonuçlar ortaya koymuş ve karbon nanopartiküllere inhalasyon yoluyla maruz bırakılan farelerde görülen seramid-aracılıklı EGFR-fosforilasyonunun ektoin varlığı ile inhibe edildiği ve sonuç olarak hayvanların daha hafif alerjik reaksiyonlar sergilediği gösterilmiştir (Peuschel vd. 2012). Bir başka çalışmada ise, ektoinin, nötrofil kaynaklı akciğer iltihabının süresi ve yoğunluğu üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olan nötrofilik granülositlerdeki anti-apoptotik reaksiyonları nasıl etkilediği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, ektoin uygulamasının nötrofil apoptozunu restore ettiğini ve sonuç olarak akciğer iltihabının çözümü açısından tekrarlanabilir bir etki ortaya koyduğunu göstermiştir (Sydlik vd. 2013). Bir başka çalışmada ise ektoin varlığında 2,4,6-Trinitrobenzen sulfonik asit aracılığı ile oluşturulan kolit ile ortaya çıkan inflamatuvar değişikliklerin hafiflediği ortaya koyulmuştur (Abdel-Aziz vd. 2013). Çalışma, ektoin varlığında TNF- $\alpha$ , IL-1, ICAM-1, PGE2 ve LTB4 gibi pro-inflamatuvar moleküllerin seviyelerinin azaldığını göstermiş ve araştırmacılar ektoin gibi bağırsak bariyeri stabilizatörlerinin inflamatuvar bağırsak hastalıklarının tedavisinde kullanılabileceğini önermiştir (Abdel-Aziz vd. 2013).

Bunlara ek olarak; ektoinin, alerjik rinit, rinokonjunktivit ve kuru göz sendromunun tedavisi amacıyla burun sprelerinde ve göz damlalarında kullanımı söz konusu rahatsızlıkların tedavisi için yeni bir yaklaşım ortaya koymaktadır. Öyle ki; ektoin içeren ürünlerin, yan etkisi olmaksızın oküler ve nazal semptomları azalttığı için diğer ürünlere daha iyi bir alternatif olabileceği önerilmektedir (Eichel vd. 2014, Sonnemann vd. 2014, Werkhäuser vd. 2014). Ektoin içeren nazal sprelerin ve göz damlalarının mevsimsel alerjik rinokonjunktivit semptomları üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmada ektoinin hafif ila orta dereceli rinokonjunktivit semptomlarını klinik olarak anlamlı bir şekilde azalttığı ortaya koyulmuştur (Salapatek vd. 2021). Bir başka çalışmada, ektoin ya da ektoin+dekspanenol kombinasyonu içeren burun spreyi ile tedavi edilen "rinitis sicca anterior" hastalarında nazal hava yolu tıkanıklığının ve kabuk oluşumunun azaldığı rapor edilmiştir (Sonnemann vd. 2014). Ek olarak, ektoin içeren boğaz sprelerinin akut farenjit ve larenjit tedavisinde de çok etkili olabileceği gösterilmiştir (Müller vd. 2016, Roventa vd. 2023).

Hatta başka bir çalışmada, topikal ektoin uygulamasının farelerde deneysel kuru göz modeli ile oluşturulan kornea hasarını etkili bir şekilde azalttığı gösterilmiştir. Kuru göz patolojisiyle ilişkili proinflamatuvar sitokinleri ve kemokinleri etkili bir biçimde baskıladığı ortaya koyulan ektoinin insan kuru göz hastalığı için güçlü bir terapötik aday olabileceği öne sürülmüştür (Chen vd. 2024). Benzer bir çalışmada, Li ve arkadaşları (2024) ektoin varlığının kornea epitel hücrelerinin hiperozmotik stres koşullarına toleransını önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Çalışmadan elde edilen bulgular, ektoinin, hücrelerde anti-enflamatuvar sitokin IL-37'nin ekspresyonunu teşvik ettiğini ve TNF- $\alpha$ , IL-1 $\beta$ , IL-6 ve IL-8 gibi pro-enflamatuvar sitokinlerin yanı sıra katepsin S'nin ekspresyonunu etkili bir şekilde bastırdığını göstermiştir. Bu sonuçlar, ektoinin hiperozmotik strese karşı epitelyal bariyer bütünlüğünü ve hücre canlılığı koruyabildiğini ve kuru göz hastalığı için potansiyel terapötik uygulamalara sahip olduğunu ortaya koymuştur (Li vd. 2024).

Ayrıca, ektoinin osteoartrit tedavisindeki potansiyel uygulamaları üzerine Li vd. (2024) tarafından gerçekleştirilen araştırmada, ektoin varlığının kondrositlerin tripsin sindirimine toleransını önemli ölçüde artırdığı bulunmuştur. Bu bulgular, ektoinin osteoartrit için değerli bir tedavi seçeneği olma potansiyeline dair güçlü kanıtlar sağlamaktadır. Ayrıca çalışma, ektoinin yüksek sıcaklıklarda hücre canlılığı artırdığını ve oksidatif stresi azalttığını göstermiştir. Ek olarak; osteoartrit sıçan modelinde, ektoin uygulaması kıkırdak dejenerasyonunu önemli ölçüde azaltmıştır (Li, Huang, vd. 2024). Bu bulgular, ektoinin osteoartrit tedavisi için umut verici bir terapötik ajan olabileceğini göstermektedir.

### Ticari Ürün Olarak Ektoin

Ektoinin biyoteknolojik önemi, yalnızca geniş uygulama alanlarından değil, aynı zamanda sürdürülebilir üretim süreçlerinin iyileştirilmesi potansiyelinden de kaynaklanmaktadır. Bir uyumlu çözücü olarak ektoin, hücrelerin yüksek tuzluluk, aşırı sıcaklıklar ve UV ışınları gibi stres faktörlerine karşı korunmasında kritik bir rol oynar; bunu, proteinleri ve hücre zarları stabilize ederek gerçekleştirir (Lentzen ve Schwarz, 2006; Graf vd., 2008; Pastor vd., 2010; Kunte vd., 2014; Bownik ve Stępniewska, 2016; Jorge vd., 2016). Bu benzersiz koruyucu özellik, ektoini tarım, kozmetik ve ilaç gibi çeşitli endüstrilerde değerli bir bileşik haline getirmiştir. Biyoteknolojik açıdan, *Halomonas elongata* gibi mikroorganizmalar tarafından üretilen ektoin, yüksek değerli bileşiklerin sürdürülebilir üretimi için bir model teşkil etmektedir. Bu mikroorganizmalar, aşırı koşullarda hayatta kalabilme yetenekleri sayesinde endüstriyel ölçekli ektoin üretimi için ideal adaylar olarak öne çıkmaktadır (Lentzen ve Schwarz, 2006; Pastor vd., 2010; Kunte vd., 2014; Ng vd., 2023).

Böyle mikroorganizmaların büyük ölçekli üretim için kullanılması, geleneksel kimyasal sentez yöntemlerine kıyasla çevresel etkilerin daha düşük olması ve daha yüksek verimlilik gibi birçok avantaj sunmaktadır. Ayrıca, genetik mühendislik tekniklerinin kullanımı, araştırmacıların mikroorganizma suşlarını optimize ederek ektoin üretimini artırmalarına ve üretim maliyetlerini düşürmelerine olanak sağlamaktadır (Ng vd., 2023; Pastor vd., 2010). Bunun yanı sıra, ektoinin ilaç sanayisindeki talebinin artması beklenmektedir çünkü özellikle iltihaplı hastalıklar ve cilt rahatsızlıklarının tedavisinde anti-inflamatuar ve nemlendirici etkileri yüksek bir değere sahiptir (Agrawal vd., 2024; Bethlehem vd., 2020).

Günümüzde, dünya çapında yıllık yaklaşık 15.000 ton ektoin üretilmekte ve bu ürünün kilogram başına satış değeri ortalama 1000 ABD Doları civarındadır (Strong vd., 2016; Cantera vd., 2018). Ancak, bazı çalışmalar bu fiyatın daha yüksek olduğunu, ektoinin kilogram başına yaklaşık 14.000-18.000 Avro arasında bir değere sahip olduğunu göstermektedir (Vyrides ve Stuckey, 2017). Örneğin, laboratuvar kimyasalları tedarik eden firmaların katalogları incelendiğinde, 100 gram ektoinin fiyatlarının 900 ABD Doları ile 1600 Avro arasında değiştiği görülmektedir (Acadchem, Hong Kong, Çin; Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Almanya). Bu fiyat aralıkları, ektoinin değerli ve yüksek maliyetli bir doğal ürün olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Ektoin global pazarındaki genişleme, üretim yöntemlerinin iyileştirilmesi, ürün kalitesinin artırılması ve tıp, tarım ve çevre biyoteknolojisi gibi alanlardaki yenilikçi uygulamaların keşfedilmesi için daha fazla araştırma gerekliliğini vurgulamaktadır. Bu nedenle, ektoinin biyoteknolojik önemi, mevcut kullanım alanlarının ötesine geçerek, sürdürülebilir ve yenilikçi teknolojilerin geliştirilmesinde önemli bir bileşik olarak konumlanmasını sağlamaktadır (Hu vd., 2024; Pérez vd., 2021).

Özetle, ektoinin endüstriyel üretimi ve ticari değeri, hem biyoteknoloji hem de çeşitli sağlık ve kozmetik uygulamaları açısından büyük bir potansiyel taşımaktadır. Bu durum, ektoin üretim teknolojilerinin daha da iyileştirilmesine ve kullanım alanlarının genişletilmesine yönelik yeni fırsatlar yaratmaktadır.

## SONUÇ

Ekstremofilik mikroorganizmalardan elde edilen doğal bir bileşik olan ektoin, çok yönlü özellikleri ve çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Öncelikle koruyucu ve nemlendirici etkileriyle tanınan ektoin, UV radyasyonu ve kirlilik gibi çevresel stres faktörleriyle mücadele için tasarlanmış cilt bakım ürünlerinde önemli bir bileşen olarak kullanılmaktadır. Anti-inflamatuar özellikleri, tahriş olmuş cildi yatıştırma ve yara iyileşmesini destekleme potansiyeli sunmaktadır. Cilt bakımının ötesinde, ektoinin rinit ve dermatit gibi alerjik durumların semptomlarını hafifletme konusundaki potansiyeli, çeşitli çalışmalarla öne sürülmektedir. Ayrıca, ektoinin tıbbi uygulamalardaki potansiyeli, özellikle antiinflamatuar özelliklerinin astım gibi solunum rahatsızlıklarındaki faydalarını göstermektedir. Bunun yanı sıra, ektoin göz bakımı ürünlerinde, diş bakımında ve hatta yiyecek ve içeceklerde doğal bir koruyucu olarak kullanılabilir.

Sonuç olarak, ektoinin hücre zarı üzerindeki etkilerinin, hücrelerin ve hücre sistemlerinin farklı stres faktörlerine karşı stabilizasyonunda önemli bir rol oynayabileceği, çeşitli araştırmalarla desteklenmektedir. Bu nedenle ektoinin, hem temel bilim hem de uygulamalı yaklaşımlar açısından önümüzdeki yıllarda büyüleyici bir araştırma konusu olmaya devam edeceği düşünülmektedir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Abd Elazim, N. E., Awad, S. M., El-Naggar, M. S., & Mohamed, R. H. (2023). Topical Ectoin Versus Topical Dexpanthenol for Managing Acute Radiodermatitis Associated With Breast Cancer Radiotherapy: A Randomized Double-Blind Study. *Dermatitis : contact, atopic, occupational, drug*, 34(6), 516-524. <https://doi.org/10.1089/DERM.2023.0055>
- Abdel-Aziz, H., Wadie, W., Abdallah, D. M., Lentzen, G., & Khayyal, M. T. (2013). Novel effects of ectoine, a bacteria-derived natural tetrahydropyrimidine, in experimental colitis. *Phytomedicine*, 20(7), 585-591. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2013.01.009>
- Agrawal, R., Jurel, P., Deshmukh, R., Harwansh, R. K., Garg, A., Kumar, A., ... Kumarasamy, V. (2024). Emerging Trends in the Treatment of Skin Disorders by Herbal Drugs: Traditional and Nanotechnological Approach. *Pharmaceutics*, 16(7), 869. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16070869>
- Alexopoulos, A., Dakoutrou, M., Nasi, L., Thanopoulou, I., Kakourou, T., Kontara, L., ... Chrousos, G. P. (2023). A randomized, observer-blind, vehicle-control, multi-center clinical investigation for assessing the efficacy and tolerability of a 1% ectoine and hyaluronic acid 0.1%-containing medical device in pediatric patients with mild-to-moderate atopic dermatitis. *Pediatric dermatology*, 40(1), 78-83. <https://doi.org/10.1111/PDE.15117>
- Arakawa, T., & Timasheff, S. N. (1985). The stabilization of proteins by osmolytes. *Biophysical Journal*, 47(3), 411. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(85\)83932-1](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(85)83932-1)
- Arora, A., Ha, C., & Park, C. B. (2004). Inhibition of insulin amyloid formation by small stress molecules. *FEBS Letters*, 564(1-2), 121-125. [https://doi.org/10.1016/S0014-5793\(04\)00326-6](https://doi.org/10.1016/S0014-5793(04)00326-6)
- Bethlehem, L., & van Echten-Deckert, G. (2021). Ectoines as novel anti-inflammatory and tissue protective lead compounds with special focus on inflammatory bowel disease and lung



- inflammation. *Pharmacological Research*, 164, 105389. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.phrs.2020.105389>
- Bissoyi, A., & Pramanik, K. (2013). Effects Of Non-Toxic Cryoprotective Agents on the Viability of Cord Blood Derived MNCs. *CryoLetters (C)*, 34).
- Botta, C., Di Giorgio, C., Sabatier, A. S., & De Méo, M. (2008). Genotoxicity of visible light (400-800 nm) and photoprotection assessment of ectoin, l-ergothioneine and mannitol and four sunscreens. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 91(1), 24-34. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2008.01.008>
- Bownik, A., & Stępniewska, Z. (2015). Protective effects of bacterial osmoprotectant ectoine on bovine erythrocytes subjected to staphylococcal alpha-haemolysin. *Toxicon*, 99, 130-135. <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2015.03.022>
- Bownik, A., & Stępniewska, Z. (2016, Aralık 1). Ectoine as a promising protective agent in humans and animals. *Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju*, C. 67, ss. 260-265. Institute for Medical Research and Occupational Health. <https://doi.org/10.1515/aiht-2016-67-2837>
- Bremer, E. (2000). Coping with osmotic challenges: osmoregulation through accumulation and release of compatible solutes in *B. subtilis*. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 126, 17. [https://doi.org/10.1016/S1095-6433\(00\)80031-8](https://doi.org/10.1016/S1095-6433(00)80031-8)
- Bremer, Erhard, & Krämer, R. (2019). Responses of Microorganisms to Osmotic Stress. *Annual review of microbiology*, 73, 313-334. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-MICRO-020518-115504>
- Brown, A. D. (1976). Microbial water stress. *Bacteriological Reviews*, 40(4), 803. <https://doi.org/10.1128/BR.40.4.803-846.1976>
- Buenger, J., & Driller, H. (2004). Ectoin: An effective natural substance to prevent UVA-induced premature photoaging. *Skin Pharmacology and Physiology*, 17(5), 232-237. <https://doi.org/10.1159/000080216>
- Bujak, T., Zagórska-Dziok, M., Nizioł-Łukaszewska, Z., Majtan, J., Bucekova, M., & Jesenak, M. (2020). Complexes of Ectoine with the Anionic Surfactants as Active Ingredients of Cleansing Cosmetics with Reduced Irritating Potential. *Molecules* 2020, Vol. 25, Page 1433, 25(6), 1433. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25061433>
- Burg, M. B., & Ferraris, J. D. (2008, Mart 21). Intracellular organic osmolytes: Function and regulation. *Journal of Biological Chemistry*, C. 283, ss. 7309-7313. American Society for Biochemistry and Molecular Biology. <https://doi.org/10.1074/jbc.R700042200>
- Bünger, J., Degwert, J., Mag, H. (2001). The protective function of compatible solute ectoin on the skin, skin cells and its biomolecules with respect to UV radiation, immunosuppression and membrane. *IFSCC Mag*, 4(2).
- Cantera, S., Muñoz, R., Lebrero, R., López, J. C., Rodríguez, Y., & García-Encina, P. A. (2018). Technologies for the bioconversion of methane into more valuable products. *Current Opinion in Biotechnology*, C. 50, ss. 128-135. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2017.12.021>
- Chen, X., Lin, N., Li, J.-M., Liu, H., Abu-Romman, A., Yaman, E., ... Li, D.-Q. (2024). Ectoine, from a Natural Bacteria Protectant to a New Treatment of Dry Eye Disease. *Pharmaceutics*, 16(2), 236. <https://doi.org/10.3390/PHARMACEUTICS16020236>
- Cruz, P. E., Silva, A. C., Roldão, A., Carmo, M., Carrondo, M. J. T., & Alves, P. M. (2006). Screening of novel excipients for improving the stability of retroviral and adenoviral vectors. *Biotechnology Progress*, 22(2), 568-576. <https://doi.org/10.1021/bp050294y>
- Csonka, L. N. (1989). Physiological and genetic responses of bacteria to osmotic stress. *Microbiological reviews*, 53(1), 121-147. <https://doi.org/10.1128/MR.53.1.121-147.1989>

- Czech, L., Hermann, L., Stöveken, N., Richter, A. A., Höppner, A., Smits, S. H. J., ... Bremer, E. (2018). Role of the Extremolytes Ectoine and Hydroxyectoine as Stress Protectants and Nutrients: Genetics, Phylogenomics, Biochemistry, and Structural Analysis. *Genes*, 9(4). <https://doi.org/10.3390/GENES9040177>
- da Costa, M. S., Santos, H., & Galinski, E. A. (1998). An overview of the role and diversity of compatible solutes in Bacteria and Archaea. *Advances in biochemical engineering/biotechnology*, 61, 117-153. <https://doi.org/10.1007/BFB0102291>
- Dwivedi, M., Brinkkötter, M., Harishchandra, R. K., & Galla, H. J. (2014). Biophysical investigations of the structure and function of the tear fluid lipid layers and the effect of ectoine. Part B: Artificial lipid films. *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes*, 1838(10), 2716-2727. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2014.05.007>
- Eichel, A., Bilstein, A., Werkhäuser, N., & Mösges, R. (2014). Meta-Analysis of the Efficacy of Ectoine Nasal Spray in Patients with Allergic Rhinoconjunctivitis. *Journal of Allergy*, 2014, 1-12. <https://doi.org/10.1155/2014/292545>
- Empadinhas, N., & Da Costa, M. S. (2008). Osmoadaptation mechanisms in prokaryotes: distribution of compatible solutes. *International Microbiology: the Official Journal of the Spanish Society for Microbiology*, 11(3), 151-161. <https://doi.org/10.2436/20.1501.01.55>
- Fontbonne, A., Teme, B., Abric, E., Lecerf, G., Callejon, S., Moga, A., ... Trompezinski, S. (2024). Positive and ecobiological contribution in skin photoprotection of ectoine and mannitol combined in vivo with UV filters. *Journal of cosmetic dermatology*, 23(1), 308-315. <https://doi.org/10.1111/JOCD.15893>
- Foord, R. L., & Leatherbarrow, R. J. (1998). Effect of osmolytes on the exchange rates of backbone amide protons in proteins. *Biochemistry*, 37(9), 2969-2978. <https://doi.org/10.1021/bi9712798>
- Freimark, D., Sehl, C., Weber, C., Hudel, K., Czermak, P., Hofmann, N., ... Glasmacher, B. (2011). Systematic parameter optimization of a Me(2)SO- and serum-free cryopreservation protocol for human mesenchymal stem cells. *Cryobiology*, 63(2), 67-75. <https://doi.org/10.1016/J.CRYOBIOL.2011.05.002>
- Galinski, E. A., Pfeiffer, H. -P, & Trüper, H. G. (1985). 1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidinecarboxylic acid: A novel cyclic amino acid from halophilic phototrophic bacteria of the genus *Ectothiorhodospira*. *European Journal of Biochemistry*, 149(1), 135-139. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1985.tb08903.x>
- Galinski, E. A., Stein, M., Amendt, B., & Kinder, M. (1997). The Kosmotropic (Structure-Forming) Effect of Compensatory Solutes. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Physiology*, 117(3), 357-365. [https://doi.org/10.1016/S0300-9629\(96\)00275-7](https://doi.org/10.1016/S0300-9629(96)00275-7)
- Göller, K., & A. Galinski, E. (1999). Protection of a model enzyme (lactate dehydrogenase) against heat, urea and freeze-thaw treatment by compatible solute additives. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 7(1-4), 37-45. [https://doi.org/10.1016/S1381-1177\(99\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S1381-1177(99)00043-0)
- Graf, R., Anzali, S., Buenger, J., Pfluecker, F., & Driller, H. (2008). The multifunctional role of ectoine as a natural cell protectant. *Clinics in Dermatology*, 26(4), 326-333. <https://doi.org/10.1016/j.clindermatol.2008.01.002>
- Grein, T. A., Freimark, D., Weber, C., Hudel, K., Wallrapp, C., & Czermak, P. (2010). Alternatives to dimethylsulfoxide for serum-free cryopreservation of human mesenchymal stem cells. *International Journal of Artificial Organs*, 33(6), 370-380. <https://doi.org/10.1177/039139881003300605>

- Grether-Beck, S., Timmer, A., Felsner, I., Brenden, H., Brammertz, D., & Krutmann, J. (2005). Ultraviolet A-induced signaling involves a ceramide-mediated autocrine loop leading to ceramide de novo synthesis. *Journal of Investigative Dermatology*, 125(3), 545-553. <https://doi.org/10.1111/j.0022-202X.2005.23782.x>
- Gunde-Cimerman, N., Plemenitaš, A., & Oren, A. (2018, Mayıs 1). Strategies of adaptation of microorganisms of the three domains of life to high salt concentrations. *FEMS Microbiology Reviews*, C. 42, ss. 353-375. Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/femsre/fuy009>
- Harishchandra, R. K., Wulff, S., Lentzen, G., Neuhaus, T., & Galla, H. J. (2010). The effect of compatible solute ectoines on the structural organization of lipid monolayer and bilayer membranes. *Biophysical Chemistry*, 150(1-3), 37-46. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2010.02.007>
- Harland, B. F., & Morris, E. R. (1995). Phytate: A good or a bad food component? *Nutrition Research*, 15(5), 733-754. [https://doi.org/10.1016/0271-5317\(95\)00040-P](https://doi.org/10.1016/0271-5317(95)00040-P)
- Hermann, L., Mais, C. N., Czech, L., Smits, S. H. J., Bange, G., & Bremer, E. (2020, Kasım 1). The ups and downs of ectoine: Structural enzymology of a major microbial stress protectant and versatile nutrient. *Biological Chemistry*, C. 401, ss. 1443-1468. De Gruyter Open Ltd. <https://doi.org/10.1515/hsz-2020-0223>
- Herzog, M., Dwivedi, M., Kumar Harishchandra, R., Bilstein, A., Galla, H. J., & Winter, R. (2019). Effect of ectoine, hydroxyectoine and  $\beta$ -hydroxybutyrate on the temperature and pressure stability of phospholipid bilayer membranes of different complexity. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, 178, 404-411. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2019.03.026>
- Hu, Q., Sun, S., Zhang, Z., Liu, W., Yi, X., He, H., ... Chen, G.-Q. (2024). Ectoine hyperproduction by engineered *Halomonas bluephagenesis*. *Metabolic Engineering*, 82, 238–249. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2024.02.010>
- Inbar, L., & Lapidot, A. (1988). The structure and biosynthesis of new tetrahydropyrimidine derivatives in actinomycin D producer *Streptomyces parvulus*. Use of  $^{13}\text{C}$ - and  $^{15}\text{N}$ -labeled L-glutamate and  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopy. *Journal of Biological Chemistry*, 263(31), 16014-16022. [https://doi.org/10.1016/s0021-9258\(18\)37550-1](https://doi.org/10.1016/s0021-9258(18)37550-1)
- Jaitley, S., & Saraswathi, T. R. (2012). Pathophysiology of Langerhans cells. *Journal of Oral and Maxillofacial Pathology : JOMFP*, 16(2), 239. <https://doi.org/10.4103/0973-029X.99077>
- Jorge, C. D., Borges, N., Bagyan, I., Bilstein, A., & Santos, H. (2016, Mayıs 1). Potential applications of stress solutes from extremophiles in protein folding diseases and healthcare. *Extremophiles*, C. 20, ss. 251-259. Springer Tokyo. <https://doi.org/10.1007/s00792-016-0828-8>
- Juncan, A. M., Morgovan, C., Rus, L. L., & Loghin, F. (2023). Development and Evaluation of a Novel Anti-Ageing Cream Based on Hyaluronic Acid and Other Innovative Cosmetic Actives. *Polymers*, 15(20). <https://doi.org/10.3390/POLYM15204134>
- Kanapathipillai, M., Lentzen, G., Sierks, M., & Park, C. B. (2005). Ectoine and hydroxyectoine inhibit aggregation and neurotoxicity of Alzheimer's  $\beta$ -amyloid. *FEBS Letters*, 579(21), 4775-4780. <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2005.07.057>
- Kempf, B., & Bremer, E. (1998). Uptake and synthesis of compatible solutes as microbial stress responses to high-osmolality environments. *Archives of Microbiology*, C. 170, ss. 319-330. *Arch Microbiol.* <https://doi.org/10.1007/s002030050649>
- Kolp, S., Pietsch, M., Galinski, E. A., & Gütschow, M. (2006). Compatible solutes as protectants for zymogens against proteolysis. *Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics*, 1764(7), 1234-1242. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2006.04.015>

- Kunte, H., Lentzen, G., & Galinski, E. (2014). Industrial Production of the Cell Protectant Ectoine: Protection Mechanisms, Processes, and Products. *Current Biotechnology*, 3(1), 10-25. <https://doi.org/10.2174/22115501113026660037>
- Lanyi, J. K. (1974). Salt-dependent properties of proteins from extremely halophilic bacteria. *Bacteriological reviews*, 38(3), 272-290. <https://doi.org/10.1128/BR.38.3.272-290.1974>
- Lapidot, A., Ben-Asher, E., & Eisenstein, M. (1995). Tetrahydropyrimidine derivatives inhibit binding of a Tat-like, arginine-containing peptide, to HIV TAR RNA in vitro. *FEBS Letters*, 367(1), 33-38. [https://doi.org/10.1016/0014-5793\(95\)00514-A](https://doi.org/10.1016/0014-5793(95)00514-A)
- Le Rudulier, D., Strom, A. R., Dandekar, A. M., Smith, L. T., & Valentine, R. C. (1984). Molecular biology of osmoregulation. *Science*, 224(4653), 1064-1068. <https://doi.org/10.1126/science.224.4653.1064>
- Lentzen, G., & Schwarz, T. (2006, Ekim 7). Extremolytes: Natural compounds from extremophiles for versatile applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, C. 72, ss. 623-634. Springer. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0553-9>
- Li, J.-M., Lin, N., Zhang, Y., Chen, X., Liu, Z., Lu, R., ... Li, D.-Q. (2024). Ectoine protects corneal epithelial survival and barrier from hyperosmotic stress by promoting anti-inflammatory cytokine IL-37. *The ocular surface*. <https://doi.org/10.1016/J.JTOS.2024.03.002>
- Li, P., Huang, Y., Miao, L., Zhu, Z., & Shi, Z. (2024). Protective effects of ectoine on articular chondrocytes and cartilage in rats for treating osteoarthritis. *PLOS ONE*, 19(2), e0299351. <https://doi.org/10.1371/JOURNAL.PONE.0299351>
- Lippert, K., & Galinski, E. A. (1992). Enzyme stabilization by ectoine-type compatible solutes: protection against heating, freezing and drying. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 37(1), 61-65. <https://doi.org/10.1007/BF00174204>
- Lo, C.-C., Bonner, C. A., Xie, G., D'Souza, M., & Jensen, R. A. (2009). Cohesion Group Approach for Evolutionary Analysis of Aspartokinase, an Enzyme That Feeds a Branched Network of Many Biochemical Pathways. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 73(4), 594-651. <https://doi.org/10.1128/membr.00024-09>
- Ma, Z., Wu, C., Zhu, L., Chang, R., Ma, W., Deng, Y., & Chen, X. (2022). Bioactivity profiling of the extremolyte ectoine as a promising protectant and its heterologous production. *3 Biotech*, 12(12). <https://doi.org/10.1007/S13205-022-03370-5>
- Marini, A., Reinelt, K., Krutmann, J., & Bilstein, A. (2014). Ectoine-containing cream in the treatment of mild to moderate atopic dermatitis: A randomised, comparator-controlled, intra-individual double-blind, multi-center trial. *Skin Pharmacology and Physiology*, 27(2), 57-65. <https://doi.org/10.1159/000351381>
- Martin, D. D., Ciulla, R. A., & Roberts, M. F. (1999). Osmoadaptation in Archaea. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(5), 1815. <https://doi.org/10.1128/AEM.65.5.1815-1825.1999>
- Müller, D., Lindemann, T., Shah-Hosseini, K., Scherner, O., Knop, M., Bilstein, A., & Mösges, R. (2016). Efficacy and tolerability of an ectoine mouth and throat spray compared with those of saline lozenges in the treatment of acute pharyngitis and/or laryngitis: a prospective, controlled, observational clinical trial. *European Archives of Oto-Rhino-Laryngology*, 273(9), 2591-2597. <https://doi.org/10.1007/s00405-016-4060-z>
- Ng, H. S., Wan, P.-K., Kondo, A., Chang, J.-S., & Lan, J. C.-W. (2023). Production and Recovery of Ectoine: A Review of Current State and Future Prospects. *Processes*, 11(2), 339. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/pr11020339>



- Ono, H., Sawada, K., Khunajakr, N., Tao, T., Yamamoto, M., Hiramoto, M., ... Murooka, Y. (1999). Characterization of biosynthetic enzymes for ectoine as a compatible solute in a moderately halophilic eubacterium, *Halomonas elongata*. *Journal of Bacteriology*, 181(1), 91-99. <https://doi.org/10.1128/jb.181.1.91-99.1999>
- Onraedt, A., Walcarius, B., Soetaert, W., & Vandamme, E. J. (2003). Dynamics and optimal conditions of intracellular ectoine accumulation in *Brevibacterium* sp. *Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences*, 68(2 Pt A), 241-246. Geliş tarihi gönderen <https://europepmc.org/article/med/15296171>
- Oren, A. (1999). Bioenergetic Aspects of Halophilism. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 63(2), 334. <https://doi.org/10.1128/MMBR.63.2.334-348.1999>
- Oren, A. (2008). Microbial life at high salt concentrations: Phylogenetic and metabolic diversity. *Saline Systems*, 4(1), 1-13. <https://doi.org/10.1186/1746-1448-4-2/TABLES/1>
- Pastor, J. M., Salvador, M., Argandoña, M., Bernal, V., Reina-Bueno, M., Csonka, L. N., ... Cánovas, M. (2010, Kasım 1). Ectoines in cell stress protection: Uses and biotechnological production. *Biotechnology Advances*, C. 28, ss. 782-801. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.06.005>
- Pérez, V., Moltó, J. L., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2021). Ectoine Production from Biogas in Waste Treatment Facilities: A Techno-Economic and Sensitivity Analysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(51), 17371–17380. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06772>
- Peters, P., Galinski, E. A., & Trüper, H. G. (1990). The biosynthesis of ectoine. *FEMS Microbiology Letters*, 71(1-2), 157-162. [https://doi.org/10.1016/0378-1097\(90\)90049-V](https://doi.org/10.1016/0378-1097(90)90049-V)
- Peuschel, H., Sydlik, U., Grether-Beck, S., Felsner, I., Stöckmann, D., Jakob, S., ... Unfried, K. (2012). Carbon nanoparticles induce ceramide- and lipid raft-dependent signalling in lung epithelial cells: A target for a preventive strategy against environmentally-induced lung inflammation. *Particle and Fibre Toxicology*, 9, 48. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-9-48>
- Plaza del Pino, I. M., & Sanchez-Ruiz, J. M. (1995). An Osmolyte Effect on the Heat Capacity Change for Protein Folding. *Biochemistry*, 34(27), 8621-8630. <https://doi.org/10.1021/bi00027a011>
- Poolman, B., & Glaesker, E. (1998). Regulation of compatible solute accumulation in bacteria. *Molecular microbiology*, 29(2), 397-407. <https://doi.org/10.1046/J.1365-2958.1998.00875.X>
- Qaria, M. A., Xu, C., Hu, R., Alsubki, R. A., Ali, M. Y., Sivasamy, S., ... Zhu, D. (2023). Ectoine Globally Hypomethylates DNA in Skin Cells and Suppresses Cancer Proliferation. *Marine Drugs*, 21(12). <https://doi.org/10.3390/MD21120621/S1>
- Regev, R., Peri, I., Gilboa, H., & Avi-Dor, Y. (1990). <sup>13</sup>C NMR study of the interrelation between synthesis and uptake of compatible solutes in two moderately halophilic eubacteria: *Bacterium* Ba1 and *Vibro costicola*. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 278(1), 106-112. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(90\)90237-S](https://doi.org/10.1016/0003-9861(90)90237-S)
- Reshetnikov, A. S., Khmelenina, V. N., Mustakhimov, I. I., & Trotsenko, Y. A. (2011). Genes and enzymes of Ectoine biosynthesis in halotolerant methanotrophs. *Methods in Enzymology* (C. 495, ss. 15-30). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386905-0.00002-4>
- Rizwanuddin, S., Kumar, V., Naik, B., Singh, P., Mishra, S., Rustagi, S., & Kumar, V. (2023). Microbial phytase: Their sources, production, and role in the enhancement of nutritional aspects of food and feed additives. *Journal of Agriculture and Food Research*, 12, 100559. <https://doi.org/10.1016/J.JAFR.2023.100559>



- Roberts, M. (2005). Organic compatible solutes of halotolerant and halophilic microorganisms. *Saline Systems*, 1(1), 1-30. <https://doi.org/10.1186/1746-1448-1-5>
- Roeßler, M., & Müller, V. (2001). Osmoadaptation in bacteria and archaea: common principles and differences. *Environmental microbiology*, 3(12), 743-754. <https://doi.org/10.1046/J.1462-2920.2001.00252.X>
- Roventa, D. L. C., Pieper-Fürst, U., Acikel, C., Santos, D., Sent, U., & Mösges, R. (2023). Effectiveness and Tolerability of Ectoin® Mouth and Throat Spray Althaea Honey (ERS09) for Sore Throat due to Acute Pharyngitis and Dry Cough: A Multicentre, Actively Controlled, Open Label Study in Germany. *Journal of clinical medicine*, 12(18). <https://doi.org/10.3390/JCM12185813>
- Roychoudhury, A., Bieker, A., Häussinger, D., & Oesterhelt, F. (2013). Membrane protein stability depends on the concentration of compatible solutes - A single molecule force spectroscopic study. *Biological Chemistry*, 394(11), 1465-1474. <https://doi.org/10.1515/hsz-2013-0173>
- Salapatek, A. M., Werkhäuser, N., Ismail, B., Mösges, R., Raskopf, E., & Bilstein, A. (2021). Effects of ectoine containing nasal spray and eye drops on symptoms of seasonal allergic rhinoconjunctivitis. *Clinical and Translational Allergy*, 11(1). <https://doi.org/10.1002/CLT2.12006>
- Salmannejad, F., & Nafissi-Varcheh, N. (2017). Ectoine and hydroxyectoine inhibit thermal-induced aggregation and increase thermostability of recombinant human interferon Alfa2b. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97, 200-207. <https://doi.org/10.1016/J.EJPS.2016.11.014>
- Singh, N., Kuhar, S., Priya, K., Jaryal, R., & Yadav, R. (2018). Phytase: The Feed Enzyme, an Overview. *Advances in Animal Biotechnology and its Applications*, 260-327. [https://doi.org/10.1007/978-981-10-4702-2\\_17/COVER](https://doi.org/10.1007/978-981-10-4702-2_17/COVER)
- Skvortsova, K., Stirzaker, C., & Taberlay, P. (2019). The DNA methylation landscape in cancer. *Essays in biochemistry*, 63(6), 797-811. <https://doi.org/10.1042/EBC20190037>
- Sonnemann, U., Scherner, O., & Werkhäuser, N. (2014). Treatment of Rhinitis Sicca Anterior with Ectoine Containing Nasal Spray. *Journal of Allergy*, 2014, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2014/273219>
- Strong, P. J., Kalyuzhnaya, M., Silverman, J., & Clarke, W. P. (2016, Eylül 1). A methanotroph-based biorefinery: Potential scenarios for generating multiple products from a single fermentation. *Bioresource Technology*, C. 215, ss. 314-323. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.099>
- Sun, H., Glasmacher, B., & Hofmann, N. (2012). Compatible solutes improve cryopreservation of human endothelial cells. *undefined*.
- Sydlik, U., Gallitz, I., Albrecht, C., Abel, J., Krutmann, J., & Unfried, K. (2009). The compatible solute ectoine protects against nanoparticle-induced neutrophilic lung inflammation. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 180(1), 29-35. <https://doi.org/10.1164/rccm.200812-1911OC>
- Sydlik, U., Peuschel, H., Paunel-Gorgulu, A., Keymel, S., Kramer, U., Weissenberg, A., ... Unfried, K. (2013). Recovery of neutrophil apoptosis by ectoine: a new strategy against lung inflammation. *The European respiratory journal*, 41(2), 433-442. <https://doi.org/10.1183/09031936.00132211>
- Tanghe, A., Van Dijck, P., & Thevelein, J. M. (2006). Why do microorganisms have aquaporins? *Trends in Microbiology*, 14(2), 78-85. <https://doi.org/10.1016/J.TIM.2005.12.001>
- Ullah, A. H. J. (1988). Production, rapid purification and catalytic characterization of extracellular phytase from *Aspergillus ficuum*. *Preparative biochemistry*, 18(4), 443-458. <https://doi.org/10.1080/00327488808062543>

- Vyrides, I., & Stuckey, D. C. (2017). Compatible solute addition to biological systems treating waste/wastewater to counteract osmotic and other environmental stresses: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 37(7), 865-879. <https://doi.org/10.1080/07388551.2016.1266460>
- Werkhäuser, N., Bilstein, A., & Sonnemann, U. (2014). Treatment of Allergic Rhinitis with Ectoine Containing Nasal Spray and Eye Drops in Comparison with Azelastine Containing Nasal Spray and Eye Drops or with Cromoglycic Acid Containing Nasal Spray. <https://doi.org/10.1155/2014/176597>
- Wood, J. M., Bremer, E., Csonka, L. N., Kraemer, R., Poolman, B., Van der Heide, T., & Smith, L. T. (2001). Osmosensing and osmoregulatory compatible solute accumulation by bacteria. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 130(3), 437-460. [https://doi.org/10.1016/S1095-6433\(01\)00442-1](https://doi.org/10.1016/S1095-6433(01)00442-1)
- Yancey, P. H., Clark, M. E., Hand, S. C., Bowlus, R. D., & Somero, G. N. (1982). Living with water stress: Evolution of osmolyte systems. *Science*, 217(4566), 1214-1222. <https://doi.org/10.1126/science.7112124>
- Yao, C. L., Lin, Y. M., Mohamed, M. S., & Chen, J. H. (2013). Inhibitory effect of ectoine on melanogenesis in B16-F0 and A2058 melanoma cell lines. *Biochemical Engineering Journal*, 78, 163-169. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2013.01.005>
- Zaccai, G., Bagyan, I., Combet, J., Cuello, G. J., Demé, B., Fichou, Y., ... Oesterhelt, D. (2016). Neutrons describe ectoine effects on water H-bonding and hydration around a soluble protein and a cell membrane. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/SREP31434>
- Zhang, L., Wang, Y., Zhang, C., Wang, Y., Zhu, D., Wang, C., & Nagata, S. (2006). Supplementation effect of ectoine on thermostability of phytase. *Journal of bioscience and bioengineering*, 102(6), 560-563. <https://doi.org/10.1263/JBB.102.560>

### A Multidimensional Approach to Apricot Quality Assessment

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

#### **Highlights:**

- Significant variability in the physicomaterial and color properties of apricot cultivars was observed
- Larger apricot cultivars tend to exhibit lower mechanical resistance
- PCA revealed physical dimensions and mechanical properties as key contributors to variance in the dataset
- Tailored post-harvest practices based on size, mechanical strength, and color can enhance apricot durability and marketability

#### **Keywords:**

- Apricot cultivars
- Physicomaterial properties
- Colorimetric analysis
- Principal Component Analysis (PCA)
- Post-harvest handling
- Fruit quality

#### **ABSTRACT:**

In this study, physical, mechanical and color characteristics of five different apricot cultivars (Hacıhaliloğlu, White Apricot, Kabaası, Ordubat and Şalak) grown in Iğdir province of Türkiye were examined and the effects of the relationships between these characteristics on fruit quality and marketability were determined. While fruit width, height, thickness and weight values were examined as physical properties, penetration resistance against forces applied in horizontal and vertical directions were evaluated under the heading of mechanical properties. In addition, multiple component analysis and correlation analysis were applied to detail the relationships between these parameters. As a result of, it was determined that there were statistically significant differences in terms of physical, mechanical and color measurement values for all apricot cultivars. It was concluded that Şalak variety was larger than the other cultivars but more sensitive to mechanical forces. In general, the increase in the size of the apricots increased the deformation under load. As an expected result, the variety difference in apricots also affected the color characteristics. Considering consumer preferences, L\* value, which is an indicator of brightness in fruits, has emerged as an important parameter in color measurements. PCA analyses were performed to determine the main components of variance in the data set and it was determined that apricot physical properties had a much more dominant role on this variance (78.39%). The effect of mechanical properties on the variance was calculated as 20.85%. The investigated apricot cultivars showed statistically significant differences in terms of physical, mechanical and colour properties. It was found that the Şalak variety was larger and heavier, but its mechanical resistance was lower.

<sup>1</sup>Alperay ALTİKAT ([Orcid ID: 0009-0005-8270-1728](https://orcid.org/0009-0005-8270-1728)), Tuncay KAYA ([Orcid ID: 0000-0002-9126-4567](https://orcid.org/0000-0002-9126-4567)), Department of Horticulture, Faculty of Agriculture, Iğdir University, Iğdir, Türkiye

<sup>2</sup>Mehmet Hakkı ALMA, ([Orcid ID: 0000-0001-7011-3965](https://orcid.org/0000-0001-7011-3965)), Department of Biosystem Engineering, Iğdir University, Iğdir, Türkiye

\*Corresponding Author: Tuncay KAYA, e-mail: tuncay.kaya@igdir.edu.tr

## INTRODUCTION

Apricot (*Prunus armeniaca* L.), one of the widely cultivated stone fruits worldwide, is a highly valuable fruit due to its economic and nutritional properties. Anatolia became the second homeland for apricots. During the Roman and Persian wars in the 1st century BC, they were spread to Italy, and then to Greece. Later on, they spread to Spain and England in the 13th century and to France and America in the 17th century (Sochor et al., 2010). Türkiye plays an important role in world apricot production (Kan & Karat, 2019). Apricots can be consumed fresh and dried throughout the country. In the Iğdir region of Türkiye, which has a microclimate, various types of apricots such as Şalak, Ordubat and Tabreze which show different physical properties, are grown (Altıkat & Temiz, 2019).

Determining the physico-mechanical properties of agricultural products is a very important issue for the successful execution of maintenance, harvesting and post-harvest operations. The shape, dimensional properties, sphericity values and geometry of the fruits are important considerations for the design of harvesting machines and the smooth execution of post-harvest product processing stages (Cenkowski et al., 1991). Similarly, mechanical behaviors such as hardness, tensile strength, and coefficient of creep help to determine the resistance of fruits to damage during transportation and storage. In this way, possible problems in the shelf life and marketability of products are prevented (Beygi et al., 2009).

Due to this importance, a large number of studies have been conducted worldwide to determine the physical and mechanical properties of agricultural products and this field is still up to date. For example, Tan et al., (2023) examined the changes in the physical and mechanical properties of apricots during the ripening period. As a result of their research, they concluded that the most suitable harvest period in terms of physical and mechanical properties is 10 weeks after flowering.

Previous studies have emphasized the variability of these traits among different apricot cultivars and under different environmental conditions. For example, Muradoğlu et al., (2011) reported significant differences in fruit weight, size and resistance to mechanical damage among apricots from different regions and attributed these differences to genetic and environmental factors. These results emphasize the need for localized studies to better understand the specific characteristics of apricot cultivars in different growing regions.

Hassan-Beygi (2009) studied the physical and mechanical properties of Ordubat apricot variety in detail. As a result of their research, they determined the sphericity, coefficient of friction, hardness and the resistance of the fruits to break from the tree at different moisture levels. In some recent studies, it has been determined that there is a close correlation between the data obtained by tissue analysis of the fruits and the values obtained by hardness measurements. Gabioud Rebeaud et al., (2019) obtained similar results in their study and argued that a decision can be made about the resistance of fruits based only on their textural properties without hardness measurement.

Furthermore, Yildiz et al. (2019) used a seed analyzer to evaluate the mechanical properties of different apricots and showed significant differences in hardness and elasticity, which are crucial for post-harvest processing. Similarly, Aktas et al., (2007) compared the mechanical properties of almond cultivars with different shell types and suggested that similar evaluations from apricot kernel analysis may be useful.

Kramarić et al. (2021) conducted a comparative analysis on mechanical properties and durability of apricot fruits and showed the influence of post-harvest conditions on fruit firmness. Their research found evidence that proper storage conditions significantly increased the shelf life of apricots and maintained their mechanical integrity. Lee et al., (2024) investigated the relationship between sensory

attributes and instrumental seed properties in food products and presented adaptive methods for studying apricot kernel properties.

Finally, Güler & Aksoy (2018) focused on the effect of harvest time and storage conditions on the physical and mechanical properties of apricot fruits. They highlighted how harvest times affect the firmness and texture of apricot and provided important information to optimize post-harvest operations to maintain fruit quality.

In this study, physical and mechanical properties as well as color characteristics of Hacıhaliloğlu, White Apricot, Kabaası, Ordubat and Şalak apricot cultivars grown in Iğdir province were investigated and detailed analyses were carried out.

## MATERIALS AND METHODS

In this study, 5 apricot cultivars grown in Iğdir University Agricultural Research and Application Center were used. Apricots collected from the branches at tree maturity were brought to the laboratory and analysed (Figure 1).



**Figure 1.** Apricot cultivars used in the study

In order to measure the axial dimensions (length, width and thickness) of apricot fruits and to determine fruit weights; 50 samples were randomly taken for each apricot variety and measurements were made. A digital caliper (Mitutoyo) with a precision of 0.01 mm was used for size measurements and a digital scale (Radwag) with a precision of 0.001 g was used for fruit weight measurements.

A dynamometer (MITECH-HDV-5K) was employed to measure the fracture strength of the samples. The procedure involved applying pressure at a forward speed of 60 mm per minute using a dynamometer mounted on a stand. This pressure was exerted on samples positioned horizontally, and the puncture resistance was recorded in Newtons (Kgf). These recorded values were then used in the analysis. The dynamometer utilized in the study is depicted in Figure 2, with its technical specifications provided in Table 1.

Color measurement in the study was performed using the international L\*a\*b\*system (Figure 3). The "L\*" value represents brightness and ranges from 0 to 100, where zero (0) indicates blackness and one hundred (100) indicates whiteness. The "a\*" value indicates the red-green spectrum, and the "b\*" value represents the blue-yellow spectrum, with both "a\*" and "b\*" values ranging between -90 and +90. A color measurement device (PCE-CSM 4) was used to determine the "L\*", "a\*", and "b\*" values (Figure 4). The C\* (chroma =  $(a^2 + b^2)^{1/2}$ ) values, which range from 0 (dull) to 60 (vivid), were generally higher in the flesh than in the skin for the same variety. The hue angle ( $H^\circ = 1/\tan(b/a)$ ) is expressed in degrees: 0° (red), 90° (yellow), 180° (green) and 270° (blue).





Dynamometer stand



Dynamometer

Figure 2. Dynamometer and its stand used in the research

Table 1. Technical specifications of the dynamometer and its stand

Dynamometer stand	
Capacity	500 N
Resolution	0.1 N (0.01 kgf)
Lower and upper limit	Automatic
Measurement units	N, kgf, lbf
Batery	NiCd
Dynamometer	
Loading capacity	5000 N (500 kg)
Tension-compression process	Motorized
Tension-compression speed range	0-240 mm/min

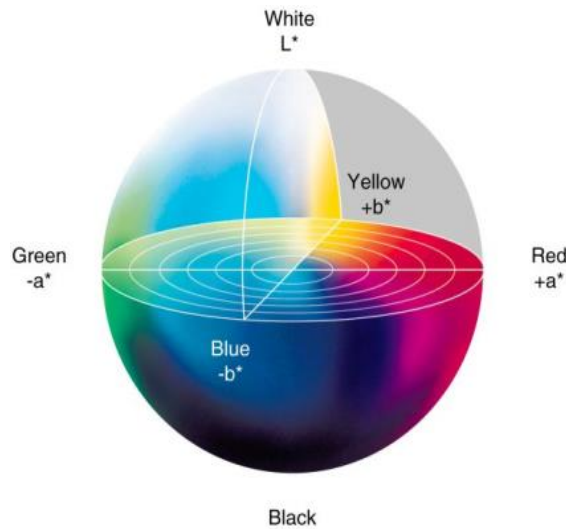


Figure 3. CIE L\*a\*b\* color space



Figure 4. Color measurement device used in the experiments

## Statistical Analyses

Statistical analyses of the results of the study were carried out in SPSS program. ANOVA analysis of variance was used to determine whether there was a significant difference between the averages obtained and Duncan Multiple Comparison Tests were used to determine the differences between the factors.

Correlation analyses were performed to determine the interaction between the physical and mechanical properties of different apricot cultivars used in the research and to determine whether this interaction, if any, is positive or negative (Rao, 2010). Pearson correlation coefficients were used in the correlation analysis (Ratner, 2009). When interpreting these coefficients, +1 indicates a perfect positive linear relationship, -1 indicates a perfect negative linear relationship and 0 indicates a linear relationship (Cohen et al., 2014). Before starting the correlation analysis, the data were standardized. For this purpose, the variables were adjusted so that the mean was zero and the standard deviation was one (Kvam & Vidakoc, 2007).

In order to determine which characteristics are more determinant among the characteristics of the apricot cultivars used in the research, multiple component analysis (PCA) method was used and the results were presented graphically.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Color Changes

The color parameters ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , C,  $H^\circ$ ) of different apricot cultivars were examined and the results were evaluated using analysis of variance and Duncan multiple comparison test (Table 2).

Analysis of color parameters among apricot cultivars revealed statistically significant differences ( $P < 0.01$ ) among several traits, including  $L^*$  value (brightness),  $a^*$  value (red-green axis),  $b^*$  value (yellow-blue axis), C value (chroma or color saturation) and H value (hue angle).

**Table 2.** Statistical analysis results of color across apricot cultivars

Cultivars	$L^*$	$a^*$	$b^*$	C	$H^\circ$
Hacıhaliloğlu	59.6 <sup>ab</sup>	5.10 <sup>b</sup>	36.92 <sup>b</sup>	37.94 <sup>b</sup>	81.45 <sup>b</sup>
White Apricot	62.5 <sup>a</sup>	-1.74 <sup>c</sup>	25.16 <sup>d</sup>	25.23 <sup>e</sup>	93.88 <sup>a</sup>
Kabaaşı	54.82 <sup>c</sup>	9.20 <sup>a</sup>	27.77 <sup>d</sup>	30.53 <sup>d</sup>	70.35 <sup>c</sup>
Ordubat	59.01 <sup>b</sup>	12.68 <sup>a</sup>	43.68 <sup>a</sup>	45.36 <sup>a</sup>	72.48 <sup>c</sup>
Şalak	60.44 <sup>ab</sup>	9.98 <sup>a</sup>	32.57 <sup>c</sup>	34.53 <sup>c</sup>	73.10 <sup>c</sup>
<i>Standard deviation</i>	0.449	0.599	0.513	0.402	1.273
<i>F</i>	7.943	16.795	41.40	71.70	11.618
<i>P</i>	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*

\*: statistically very significant. √: no statistical difference between groups with the same letter

The White Apricot variety exhibited the highest brightness with an  $L^*$  value of 62.5, whereas the Kabaaşı variety displayed lower brightness with an  $L^*$  value of 54.82. These findings highlight noticeable variations in brightness levels among the apricot cultivars.

Significant differences were also found in the values among the cultivars ( $P < 0.01$ ). Ordubat showed the highest red with a value of 12.68, while White Apricot showed a negative value of 1.74, indicating a shift towards green colors. Similarly, the analysis of  $b^*$  values showed significant differences between the different species.

When the C values of apricots were analyzed, it was determined that Ordubat variety had the highest degree with 45.36. As a result of the research, significant differences were also determined in h value. The highest h value was obtained in White Apricot with 93.88.

Differences in the color of apricots can affect consumers' market habits. For example, apricots with a bright color may be preferred more by consumers. Considering that the brightness indicator of fruits

is  $L^*$  value, high  $L^*$  value can be considered as an important parameter in terms of marketability. There are some studies indicating that  $L^*$  value varies according to the region of cultivation, maintenance activities and climatic conditions. For example, Abera et al. (2023) reported that variety and agrotechnical characteristics of avocado fruits affect  $L^*$  value.

Similarly, an investigation of *Fragaria chiloensis* revealed high genetic variety in color attributes, notably shine, demonstrating a strong effect of genetic components on fruit color (Mora et al., 2019). Furthermore, significant differences in measurements were seen across apricot kinds, with the Ordubat variety exhibiting a stronger red hue (12.68) and the White Apricot having a negative value (-1.74), indicating a move toward green tones. Previous research on basil color qualities found large variability in measurements, highlighting the influence of genetic variety on the red-green color spectrum (Yaldız and Çamlıca, 2024).

When examining the  $b^*$  value, which indicates the yellow-blue axis, the Ordubat variety has a stronger yellow hue (43.68), but the White Apricot has a lower  $b^*$  value (25.16). This finding is consistent with prior study on several fruit types, including blackberries, where fluctuations in  $b$  values were used to assess fruit ripeness and quality (Tas, 2023). The range of yellow tints observed in different fruit kinds highlights the importance of the  $b$  value as a predictor of fruit quality and consumer attractiveness.

The variation in hue among various fruit types underscores the significance of the  $b$  value as a measure of fruit quality and appeal to consumers. Furthermore, the Ordubat variety displayed greater color intensity, with a  $c$  value of 45.36, in contrast to the lower  $C$  value of 25.23 for the White Apricot. These findings mirror those observed in a study on color characteristics in red table grapes, wherein chroma values were utilized to distinguish between cultivars and evaluate fruit quality (Muzolf-Panek and Waśkiewicz, 2022).

In conclusion, the Hue value analysis uncovered notable disparities, with the White Apricot displaying a hue angle of 93.88, setting it apart from the other types, and the Kabaaşı variety exhibiting a hue angle of 70.35. These deviations in hue angle align with observations in similar research, such as in walnut cultivars, where substantial variation in hue angle has been documented due to genetic distinctions (Demir, 2018).

The varying angles of hue seen in different cultivars of apricots indicate that these fruits exist at various points in the color spectrum, potentially impacting how they are categorized and sold.

### Physical Characteristics

The size and weight parameters of different apricot cultivars were analyzed and the results were evaluated using analysis of variance and Duncan multiple comparison test (Table 3). When Table 3 was examined, it was determined that there were statistically significant differences in the width measurements of all apricot cultivars. While Şalak was the apricot variety with the widest dimensions among the cultivars, it was followed by Kabaaşı and Ordubat cultivars. The narrowest apricot variety was Hacıhalil with 31.02 mm. Similar trends were observed in length and thickness measurements. Şalak variety was the longest and thickest variety, followed by Ordubat and Kabaaşı cultivars. As in the width value, Hacıhaliloğlu variety had the lowest measurements in length and weight values. As an expected result of the research, it was determined that the physical measurements of apricots were reflected in their weights. According to the weight values, Şalak variety was determined as the heaviest variety, while Hacıhaliloğlu was the lightest apricot variety among the cultivars.

When all measurements and weights were taken into consideration, it was determined that Şalak variety was significantly larger and heavier than the other cultivars, while Hacıhaliloğlu variety was the

smallest and lightest variety. Similar results were obtained in many studies on the subject (Pandova et al., 2023; Dogan et al., 2023; Sîrbu et al., 2021).

**Table 3.** Statistical analysis results of measurements across apricot cultivars

Cultivars	Width (mm)	Length (mm)	Thickness (mm)	Weight (g)
Hacıhaliloğlu	31.02 <sup>c</sup>	33.19 <sup>d</sup>	30.92 <sup>c</sup>	19.76 <sup>a</sup>
White Apricot	35.00 <sup>b</sup>	37.64 <sup>c</sup>	33.36 <sup>b</sup>	25.77 <sup>b</sup>
Kabaaşı	35.57 <sup>b</sup>	37.98 <sup>bc</sup>	34.28 <sup>b</sup>	26.72 <sup>b</sup>
Ordubat	35.53 <sup>b</sup>	40.23 <sup>b</sup>	32.86 <sup>b</sup>	26.43 <sup>b</sup>
Şalak	46.22 <sup>a</sup>	53.92 <sup>a</sup>	42.05 <sup>a</sup>	58.22 <sup>a</sup>
<i>Standard deviation</i>	0.300	0.371	0.273	0.898
<i>F</i>	71.07	90.20	49.59	57.80
<i>P</i>	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*

\*: statistically very significant. √: no statistical difference between groups with the same letter

The size and therefore the weight of the fruits are among the reasons why they are preferred by consumers. For this reason, producers may tend to produce larger and heavier cultivars. However, this decision can be shaped entirely according to market demand. For example, table and dried consumption preferences may affect the apricot variety to be grown. In this research, the fact that Şalak is the best variety in terms of size and weight does not mean that it is suitable for all kinds of use. Şalak apricot variety is not suitable for drying. However, it is preferred in the market with its size and flavor for table consumption.

### Mechanical Properties

Penetration resistance values of different apricot cultivars in vertical and horizontal position are presented in Table 4. When the table is examined, there were statistically significant differences ( $P < 0.001$ ) between the penetration resistance values applied in horizontal and vertical direction among all cultivars.

It was determined that vertical penetration resistance was higher than horizontal resistance in all cultivars. According to the vertical penetration resistance values, White Apricot was deformed with a value of 15.54 Kgf, followed by Kabaaşı with 8.42 Kgf and Hacıhaliloğlu with 6.7 Kgf. In terms of the force applied in the vertical direction, it was concluded that the most sensitive apricot to deformation was Şalak variety with a value of 0.79 Kgf. In terms of horizontally applied forces, deformation values varied between 9.14 Kgf and 4.37 Kgf. White Apricot variety was the most resistant variety in horizontal directional forces as in vertical directional forces.

**Table 4.** Penetration resistance results

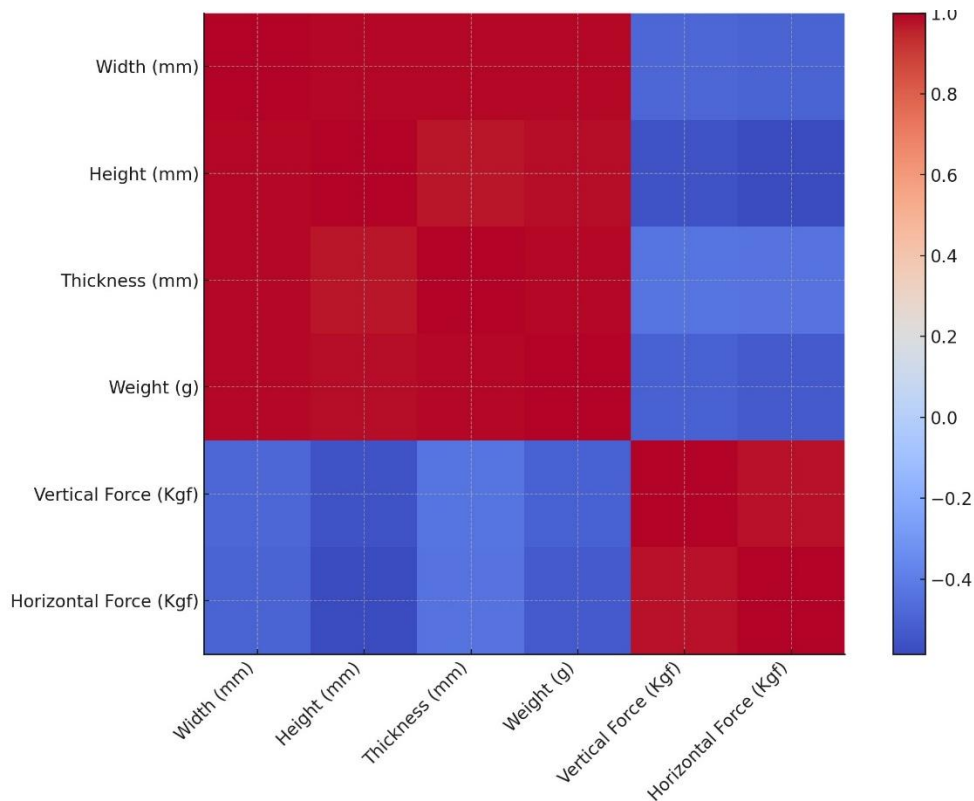
Cultivars	Vertical force (Kgf)	Horizontal force (Kgf)
Hacıhaliloğlu	6.70 <sup>c</sup>	4.37 <sup>c</sup>
White Apricot	15.54 <sup>a</sup>	9.14 <sup>a</sup>
Kabaaşı	8.42 <sup>b</sup>	6.78 <sup>b</sup>
Ordubat	0.90 <sup>d</sup>	0.66 <sup>d</sup>
Şalak	0.79 <sup>d</sup>	0.60 <sup>d</sup>
<i>Standard deviation</i>	0.188	0.105
<i>F</i>	211.5	255.3
<i>P</i>	0.000*	0.000*

\*: statistically very significant. √: no statistical difference between groups with the same letter

White Apricot was followed by Kabaaşı with 6.78 Kgf and Hacıhaliloğlu with 4.37 Kgf. As an expected result, Şalak variety was able to withstand a maximum horizontal load of 0.6 Kgf without deformation. These results obtained in the study contain important information in terms of transportation and storage of apricots. Especially during transportation, apricots will be more resistant to deformations if they are transported in a packaging that can be positioned vertically. Similar results were obtained in other studies on the subject (Hacıseferoğulları et al., 2007; Kaya & Yıldız 2018; Crisosto et al., 2004).

### Correlation Matrix of Physical and Mechanical Properties

Correlation analyses were applied to evaluate the interaction between the physical and mechanical properties of the apricot cultivars used in the study and the results obtained are presented in the correlation matrix (Figure 5).



**Figure 5.** Corelation matrix of physical and mechanical properties

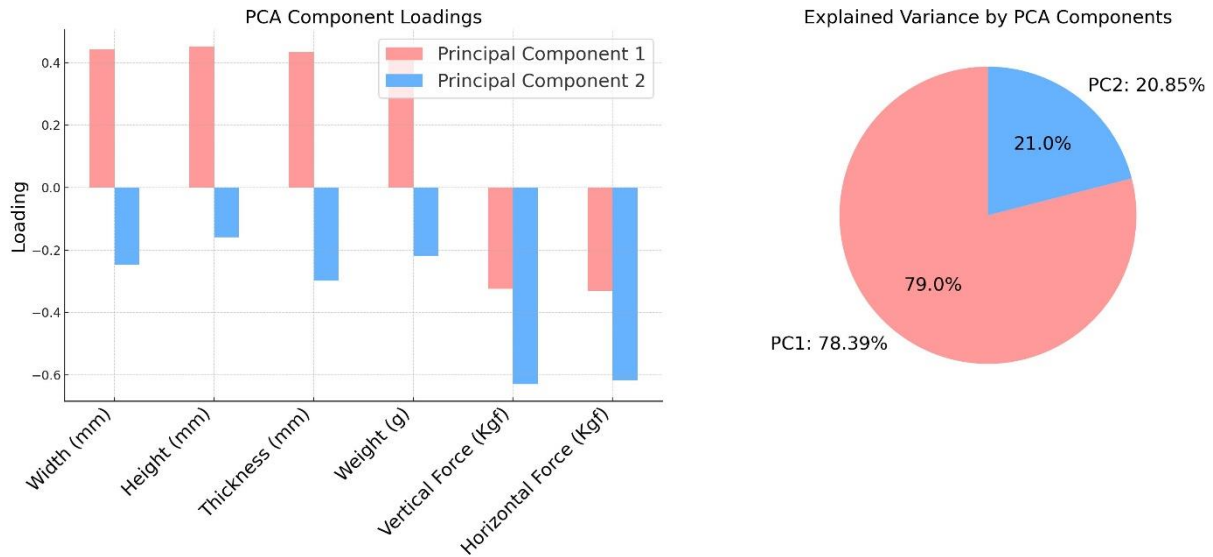
Figure 5 shows that there is a high positive correlation between the height, width and thickness values of apricot cultivars ( $>0.97$ ). Similarly, a high positive correlation was determined between the weights of apricot cultivars in relation to the dimensions ( $>0.96$ ). Based on these results, it can be said that the weights of apricots increase with the increase in size. This development is considered as a uniform growth pattern. In previous studies, this growth trend is observed especially in stone fruits. For example, Zhang et al., (2015) obtained similar results in peach fruit.

Another result obtained from the correlation matrix is that there is an inverse relationship between applied vertical and horizontal forces and dimensions and weight. In this context, the correlation coefficients varied between  $-0.530$  and  $-0.648$ . Based on these results, it can be said that larger and heavier apricots have a softer texture and therefore have lower penetration resistance. Similar results were also found in other studies. For example, Jone & Smith (2018) examined the relationship between size and hardness in fruits. As a result of the research, it was concluded that large fruits are much more sensitive to mechanical loads.

### Principal Component Analysis (PCA)

In this study, Multiple Component Analyses (PCA) were used to determine the principal components that best describe the apricot characteristics based on the physical and mechanical properties of different apricot cultivars. From the findings of the PCA, it was evident that two principal components could explain 99.24% of the total variance in the data set. This means that the properties of apricots can be effectively summarized by two dimensions (Figure 6).





**Figure 6.** PCA component loadings and variances

The first principal component, PC1, has very strong positive loadings for physical properties such as width, height, thickness and weight. The share of PC1 in total components was determined as 78.39%. Based on this value, it can be said that the physical characteristics of apricots are more dominant than other variables, in other words, physical characteristics are the main source of variation in the data. The remaining 20.85% was defined as PC2. PC2 was formed by the force values applied in horizontal and vertical directions, which were evaluated among the mechanical properties. The high coefficient values of the forces constituting PC2 were evaluated as an indicator of the response of these parameters to the mechanical forces of apricots. The low percentage of PC2 can be concluded that mechanical resistance is not as important as physical properties in the whole data set used in the research.

The findings of this research are in line with previous studies using PCA on relevant datasets. For example, Zhang et al. (2015) performed PCA on the physical and mechanical properties of peaches and showed that more than 95% of the total variance was explained by the first two principal components. The first one is taken to represent physical dimensions, while the second one is related to mechanical properties, especially hardness and resistance to deformation. This study shows that the overall properties of stone fruits such as apricots are defined by physical size and mechanical strength. These results obtained in the study are consistent with the literature. For example, Kara and Karaat (2019) used PCA analysis in their study on different apricot cultivars and concluded that the variation in the data is mostly due to the physical properties of apricots.

## CONCLUSION

In this study, physical, mechanical and color properties of different apricot cultivars grown in Iğdır province of Türkiye were investigated and the following results were obtained.

1. Statistically significant differences were determined between apricot cultivars in terms of physical, mechanical and color properties. When compared with other apricot cultivars, it was determined that Şalak variety was larger and heavier but less resistant to mechanical resistance.
2. It was determined that there were statistically significant differences between apricot cultivars in terms of color characteristics. It was concluded that this difference was caused by variety characteristics. However, it can be said that brighter colored fruits are preferred by consumers in terms of marketing of fruits. For this reason,  $L^*$  value, which is an indicator of brightness, draws attention as an important parameter in such studies.

3. Correlation analyses were performed to determine the relationships between the physical dimensions and mechanical properties of apricots. As a result of the analysis, it was determined that there was a strong and positive correlation between the dimensions of apricots, while there was a strong negative correlation between the dimensions and their resistance to mechanical loads. In the research, it was determined that the increase in apricot size caused a decrease in their resistance to mechanical loads.

4. PCA analyses were performed to determine the main components of variance in the data set and it was determined that Apricot physical properties had a much more dominant role on this variance (78.39%). The effect of mechanical traits on the variance was determined as 20.85%.

### Conflict of Interest

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

### Author's Contributions

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

### REFERENCES

- Abera, D., Zerihun, M., & Yenasew, A. (2023). Effect of variety and agro-ecology on physio-chemical and organoleptic quality of avocado fruit grown in Ethiopia. *Cogent Food & Agriculture*. <https://dx.doi.org/10.1080/23311932.2023.2273637>
- Aktas, T., Polat, R., & Atay, Ü. (2007). Comparison of mechanical properties of some selected almond cultivars with hard and soft shell under compression loading. *Journal of Food Process Engineering*, 30(5), 660-672. <https://dx.doi.org/10.1111/J.1745-4530.2007.00164.X>
- Altıkat, S., & Temiz, Ş. (2019). Physico-mechanical and some chemical properties of apricot varieties in Iğdır Province. *YYU Journal of Agricultural Science*, 29(3), 373-381. <https://doi.org/10.29133/yyutbd.521570>
- Beygi, S. R., Ghaebi, S. M., & Arabhosseini, A. (2009). Some physico-mechanical properties of apricot fruit, pit and kernel of Ordubad variety. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*, 9, 1-16.
- Cenkowski, S., Bielewicz, J., & Britton, M. G. (1991). A single kernel creep and recovery test. *Transactions of the ASAE*, 34(6), 2484-2490.
- Cohen, J., West, S. G., & Aiken, L. S. (2014). Applied multiple regression/correlation analysis for the behavioral sciences. Psychology Press.
- Crisosto, C. H., Garner, D., Crisosto, G. M., & Bowerman, E. (2004). Increasing peach market life by chilling injury reduction. *Postharvest Biology and Technology*, 34(2), 193-207. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2004.05.002>
- Demir, B. (2018). Application of data mining and adaptive neuro-fuzzy structure to predict color parameters of walnuts (*Juglans regia* L.). *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 42(3), 216-226. <https://dx.doi.org/10.3906/TAR-1801-78>
- Dogan, A., Firat Ege, K., Levent, O., & Asma, B. (2023). Characterization of new late-spring-frost-tolerant apricot hybrids: physical and biochemical fruit quality attributes, volatile aroma compounds. *Ciência Rural*, 53(1). <https://dx.doi.org/10.1590/0103-8478cr20220144>
- Gabioud Rebeaud, S., Jaylet, A., Cotter, P., Camps, C., & Christen, D. (2019). A Multi-Parameter Approach for Apricot Texture Analysis. *Agriculture*, 9(4), 73. <https://dx.doi.org/10.3390/AGRICULTURE9040073>
- Güler, H., & Aksoy, U. (2018). Impact of harvest time and storage conditions on the physicomechanical properties of apricot fruits. *Scientia Horticulturae*, 239, 129-135

- Haciseferoğulları, H., Özcan, M., Demir, F., & Çalışır, S. (2007). Some nutritional and technological properties of Gilaburu (*Viburnum opulus* L.) fruits growing wild in Turkey. *Journal of Food Engineering*, 78(4), 1361-1366. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.02.042>
- Hassan-Beygi, S. R. (2009). Some Physico-Mechanical Properties of Apricot Fruit, Pit and Kernel of Ordubad Variety. *Journal of Food Engineering*, 93(4), 407-412.
- Jones, D., & Smith, A. (2018). Size and firmness relationship in apricots. *Postharvest Biology and Technology*, 138, 45-51. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2018.01.003>
- Kan, T., & Karaat, F. G. (2019). Farklı rakımlarda yetiştirilen bazı kayısı çeşitleri ile zerdali meyvelerinde fenolik bileşiklerin incelenmesi. *YYU Journal of Agricultural Science*, 29(1), 88-93.
- Kan, T., & Karaat, F. G. (2019). Farklı rakımlarda yetiştirilen bazı kayısı çeşitleri ile zerdali meyvelerinde fenolik bileşiklerin incelenmesi. *YYU Journal of Agricultural Science*, 29(1), 88-93.
- Kaya, C., & Yildiz, H. (2018). Evaluation of apricot (*Prunus armeniaca* L.) varieties grown in different ecological conditions in Turkey. *Scientia Horticulturae*, 235, 136-145. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2018.02.050>
- Kramarić, P., et al. (2021). Comparative analysis of mechanical properties and shelf life of apricot fruits. *Journal of Food Science and Technology*, 58(2), 652-659.
- Kvam, P. H., & Vidakovic, B. (2007). Statistics for engineering and the sciences. Cengage Learning.
- Lee, Y. Y., Lee, S., Ham, S. H., Lee, M. G., Hahn, J., Kim, Y., & Choi, Y. J. (2024). Relationship between sensory attributes and instrumental texture properties in meat analog patty system substituted with sweet potato stem. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 104(4), 1657-1665. <https://dx.doi.org/10.1002/jsfa.13533>
- Mora, F., Zúñiga, P. E., & Figueroa, C. R. (2019). Genetic Variation and Trait Correlations for Fruit Weight, Firmness and Color Parameters in Wild Accessions of *Fragaria chiloensis*. *Agronomy*, 9(9), 506. <https://dx.doi.org/10.3390/agronomy9090506>
- Muradoğlu, F., Pehlivan, M., Gündoğdu, M., & Kaya, T. (2011). Iğdır yöresinde yetiştirilen bazı kayısı (*Prunus armeniaca* L.) genotiplerin fiziko kimyasal özellikleri ile mineral içerikleri. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 1(1), 17-22.
- Muzolf-Panek, M., & Waśkiewicz, A. (2022). Relationship between Phenolic Compounds, Antioxidant Activity and Color Parameters of Red Table Grape Skins Using Linear Ordering Analysis. *Applied Sciences*, 12(12), 6146. <https://dx.doi.org/10.3390/app12126146>
- Pandova, S., Mihaylova, D., Popova, A., Savchovska, S., & Zhivondov, A. (2023). Dynamic biometric data, total soluble solids, ash content, firmness, and color characteristics of two peach varieties. *Acta Scientiarum Technologiae*, 45(2), 135-145. <https://dx.doi.org/10.15547/ast.2023.02.019>
- Ratner, B. (2009). The correlation coefficient: Its values range between +1/-1, or do they? *Journal of Targeting, Measurement and Analysis for Marketing*, 17(2), 139-142. <https://doi.org/10.1057/jt.2009.5>
- Sîrbu, S., Gherghel, M., Iurea, E., Corneanu, M., & Chelaru, S. (2021). Pomological characteristics of some apricot varieties grown in the northeast area of Romania. *Current Trends in Natural Sciences*, 10(20), 135-144. <https://dx.doi.org/10.47068/ctns.2021.v10i20.019>
- Sochor, J., Zitka, O., Skutkova, H., Pavlik, D., Babula, P., Krska, B., ... & Kizek, R. (2010). Content of phenolic compounds and antioxidant capacity in fruits of apricot genotypes. *Molecules*, 15(9), 6285-6305.
- Tan, B., Kuş, E., Tan, K., Gülsöy, E., & Alwazeer, D. (2023). Determination of optimum harvest time and physical and chemical quality properties of Shalakh (Aprikoz) apricot cultivar during fruit

ripening. *Acta Scientiarum Polonorum Hortorum Cultus*, 22(1), 73-85. (<https://dx.doi.org/10.24326/asphc.2023.4807>).7

Tas, A. (2023). Determination of fruit quality characteristics of blackberry genotypes growing naturally in Düzce (Türkiye). *Omuanajas*.

Yaldiz, G., & Çamlıca, M. (2024). Genetic diversity of selected basil (*Ocimum basilicum* L.) genotypes based on morphological, yield, and leaf color parameters. *Journal of Plant Nutrition*, 47(4), 461-472. <https://dx.doi.org/10.1080/15427528.2024.2336262>

Yildiz, K., et al. (2019). Assessment of mechanical properties of apricot fruits using a texture analyzer. *Postharvest Biology and Technology*, 149, 186-192.

Zhang, Y., Wang, X., & Liu, H. (2015). Correlation between physical dimensions and mechanical properties in peaches. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(14), 3527-3533. <https://doi.org/10.1021/jf506046h>

**Atf İçin:** Erduran, N. Bıyıkoglu, M. ve Özçam, M. (2025). NaOH ile Modifiye Edilmiş Poli(2,5-dihidro,2,5-dimetoksifuran)'ın Katyonik Boya Gideriminde Kullanımı. *İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 122-133.

**To Cite:** Erduran, N. Bıyıkoglu, M. & Özçam, M. (2025). The Utilisation of NaOH-Modified Poly(2,5-dihydroxy-2,5-dimethoxyfuran) for The Removal of Cationic Dye. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 122-133.

## NaOH ile Modifiye Edilmiş Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın Katyonik Boya Gideriminde Kullanımı

Nuran ERDURAN<sup>1\*</sup>, Mutluhan BIYIKOĞLU<sup>2</sup>, Metin ÖZÇAM<sup>1</sup>

### Öne Çıkanlar:

- Çok kısa sürede giderim
- Yüksek adsorpsiyon kapasitesi
- Atık su arıtımı

### Anahtar Kelimeler:

- Çevre kirliliği
- Atık su
- Boya giderimi
- Metil viyole
- Adsorpsiyon

### ÖZET:

Bu çalışmada bir tekstil boyası olan metil viyole (MV)'nin sulu çözeltilerden gideriminde, potansiyel bir adsorban olarak kullanılması için NaOH ile modifiye edilen poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran) sentezlendi ve bu polimerin yapısı FT-IR spektroskopisi tekniği kullanılarak karakterize edildi. Kesikli yöntem ile adsorpsiyon için optimum koşullar, temas süresi, çözeltinin başlangıç pH'sı ve konsantrasyonu gibi çeşitli parametreler değerlendirildi. Denge adsorpsiyon derişimi boyanın stok çözelti pH'sında 200 mg/L MV derişiminde 60 dakika sonunda maksimum 637.04 mg/g olarak bulundu. Adsorpsiyon Langmuir izoterm modeli ile iyi bir şekilde uyumaktadır. MV adsorpsiyonu, ikinci dereceden hız kinetik modeli ile uyumludur. Bu sonuçlar, modifiye polimerin özellikle katyonik boya ların atık sulardan gideriminde yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

## The Utilisation of NaOH-Modified Poly(2,5-dihydroxy-2,5-dimethoxyfuran) for The Removal of Cationic Dye

### Highlights:

- Very fast removal
- High adsorption capacity
- Waste water purification

### Keywords:

- Environmental pollution
- Waste water
- Dye removal
- Methyl violet
- Adsorption

### ABSTRACT:

In this study, NaOH modified poly(2,5-dihydro-2,5-dimethoxyfuran) was synthesized and its structure was characterized by FT-IR spectroscopy technique for its potential use as an adsorbent in the removal of methyl violet (MV), a textile dye, from aqueous solutions. The optimum conditions for adsorption by batch method were evaluated by varying various parameters such as contact time, initial pH and concentration of the solution. The equilibrium adsorption concentration was found to be maximum 637.04 mg/g at the end of 60 min at a concentration of 200 mg/L MV at stock solution pH of the dye. The adsorption was in good agreement with the Langmuir isotherm model. MV adsorption is in good agreement with the pseudo-second-order rate kinetic model. These results indicate that the modified polymer has a high potential, especially for removing cationic dyes from waste water.

<sup>1</sup>Nuran ERDURAN (Orcid ID:0000-0002-3920-0830), Metin ÖZÇAM (Orcid ID: 0009-0008-3428-8010), Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümü, Kırıkkale, Türkiye

<sup>2</sup>Mutluhan BIYIKOĞLU (Orcid ID: 0000-0003-0752-2242), Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Kırıkkale, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Nuran ERDURAN, e-mail: [nerduran@kku.edu.tr](mailto:nerduran@kku.edu.tr)

Bu çalışma Metin ÖZÇAM'ın "Poli(2,5-dihidro, 2,5-dimetoksifuran) Katkılanmış Poliakrilamid Hidrojellerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi" Yüksek Lisans tezinden üretilmiştir.



## GİRİŞ

Çevre kirliliği (su, toprak ve hava kirliliği) insan sağlığını etkileyen ciddi problemlere sebep olduğundan ötürü, bilimsel çalışmalar hedeflerini bu etkilerinin azaltılması ve önlenmesi üzerine yönlendirmiştir. Bu nedenle, endüstri atıklarından kaynaklı farklı boyaların giderimi de temel, uygulanabilir ve geliştirilebilir önemli araştırma alanı olarak çözümler arasında yer almıştır. Özellikle, son yıllarda küresel nüfus artışı, tatlı suyun kontrolsüz kullanımı, hızla büyüyen endüstrileşme ve plansız kentleşme ciddi su kirliliğine sebep olmaktadır (Felipe Melo Lima Gomes vd., 2023). Boyaların kontrol edilemeyen doğası, sudaki kararlılıkları ve çözünürlüklerine katkıda bulunan moleküler boyutları ve aromatik yapıları nedeniyle tartışmalıdır. Günümüzde boyalar tekstil, kâğıt, plastik, kauçuk, otomotiv, kamyon taşımacılığı, denizcilik endüstrisi, gıda endüstrisi, boya endüstrisi, kaplama vb. birçok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar gibi pek çok sektör, büyük miktarlarda su tükettikleri ve ardından büyük miktarda kirlenmiş atık su ürettikleri için boya kirliliğine en çok katkıda bulunanlar arasında yer almaktadırlar (Faizal vd., 2023).

MV, bazik viyole 3, kristal viyole veya heksametil pararosanilin klorür olarak da bilinen trifenilmetan grubuna ait katyonik bir boyadır (Şekil 1) (Faizal vd., 2024). MV, baskı mürekkebi, tekstil ve boya endüstrilerinde akrilik, ipek, naylon, hindistan cevizi lifi, yün, deri, plastik mum ve pamuk gibi çeşitli malzemeleri renklendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Sabna vd., 2016; Verma vd., 2020). Doğal haliyle MV toksik, kanserojen ve mutajeniktir; solunum veya sindirim yoluyla insan vücuduna girerek kalp atışlarının hızlanmasına, kusmaya, şoka, cilt ve göz tahrişine ve sarılık siyanozuna neden olmaktadır (Liu vd., 2020). MV'ye maruz kalmak, kalıcı körlük, solunum ve böbrek yetmezliği ve kanser dahil olmak üzere ciddi sonuçlara yol açabilmektedir (Silva vd., 2021). Bu nedenle MV'nin giderimi, insan refahının korunması, çevre kirliliğinin önlenmesi ve çeşitli endüstriyel sektörlerde sürdürülebilir uygulamaların sağlanması açısından hayati öneme sahiptir.

Son yıllarda, atık su kirliliği sorununun üstesinden gelmek ve çeşitli atık su iyileştirme yöntemleri üzerine araştırmalar yapmak son derece önem kazanmıştır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, atık su problemlerinin çözümünde en çok tercih edilen yöntem olmayı sürdürmekte olup aynı zamanda sentetik boyalar ve ağır metaller içeren atık suların gideriminde de oldukça etkilidir (Sadiku vd., 2022). Yürütülmesi ve tasarımı basittir ve hiçbir karmaşık beceri gerektirmeyen çalışma kolaylığına sahiptir. Diğer atık su arıtma yöntemleriyle karşılaştırıldığında, adsorban olarak kolayca bulunabilen düşük maliyetli ham maddelerin kullanılabilmesi nedeniyle adsorpsiyon nispeten ucuzdur (Lu vd., 2021). Bu nedenle, adsorpsiyon şu anda boyaların çevreden uzaklaştırılması için uygun, basit ve ekonomik açıdan uygulanabilir bir yaklaşımdır. Son yıllarda yapılan araştırmalar, manyetik nanopartikül (Tiwari vd., 2022), poliakrilamid (Thompson vd., 2022), tarımsal atık malzemeler (Alsulaili vd., 2023), poli(akrilik asit - ko - akrilamid)-kaolinit kompoziti (Saeed vd., 2021) kompozit hidrojel (Bhattacharyya&Ray, 2015), baklagil nişastası (Akinterinwa vd., 2024) gibi adsorbanların adsorpsiyon işleminde etkili olarak kullanıldıklarını desteklemektedir.

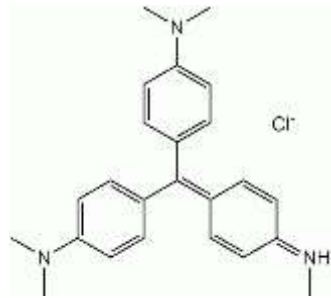
Günümüzde farklı fonksiyonel gruplara sahip çeşitli polimerler, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, özellikle rejenerasyon yetenekleri ve sürekli prosesler için yeniden kullanımları nedeniyle büyük ilgi çekmiştir (Dewi vd., 2024, Mahmoud vd., 2019, Rj vd., 2018, Patra vd., 2018). Bu özellikleri taşıyan yeni adsorbanların da geliştirilerek atık suların arıtılmasında kullanılma potansiyelleri halen büyük talep görmektedir.

Furan; beş üyeli hetero halkalı bileşiklerden olup seçiciliği, spesifik fizikokimyasal özellikleri ve reçine formundaki potansiyel teknolojik faydaları nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmektedir. Furanın katyonik polimerleşmesinin de katalizör olarak  $FeCl_3$  ve  $MoCl_5$  gibi Lewis asitleri, çözücü

olarak da kloroform ve dioksanın kullanıldığı pek çok çalışma yapılmıştır. Furan bu polimerleşme ile kompleks konjuge oligomerler oluşturarak siyah çözünmeyen polimerlere dönüşmüştür (González-Tejera vd., 2008, Armour vd., 1967, Iroegbu&Ray, 2024).

Önceden laboratuvarımızda yapılan elektrokimyasal polimerleşmesinden başka literatürde cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuranın (DHMF) polimerleşmesine ait bir araştırma yoktur. DHMF, epoksi ve sahip olduğu çift bağ ile halka açılarak, çift bağ üzerinden polimerleşebilme özelliğine sahip bir yapıdadır. Polimer yapısındaki adsorbanların son yıllarda farklı fonksiyonel gruplar ile farklı yapıya dönüştürülebilmeleri, adsorpsiyon işlemindeki seçiciliğinin ve kapasitenin genişletilmesinde uygulama alanı bulmuştur (Ardelean vd., 2024, Pan vd., 2009). Bazı gruplar ( $-C_6H_5O^-$ ,  $-OH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COO^-$  ve  $-NH_2$ ) polimerleşme yapılırken değişik modifikasyon prosedürlerine göre eklenebilirler. Böylece polimerik reçineler fonksiyonlandırılarak adsorpsiyon kapasiteleri oldukça yükseltilmiş olmaktadır (Tsyurupa &Dayankov, 2006, William vd., 2008, Liu vd., 2008, Gandini&Lacerda, 2022).

Bu çalışmada, öncelikle DHMF'nin  $SnCl_4$  ile katyonik polimerizasyon yöntemiyle poli(cis,trans-2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran), pDHMF, sentezlendi ve ardından pDHMF'nin yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar artırılarak katyonik boya gideriminde kullanılmak üzere NaOH ile modifiye edildi. Böylece NaOH/pDHMF polimeri elde edildi. Karakterizasyon çalışmalarının ardından, ortamın pH'sının, temas süresinin ve boya derişimin adsorpsiyon üzerinde etkileri sulu çözelti ortamında incelenmiş ve adsorpsiyon kinetiği ile adsorpsiyon modelleri araştırılmıştır.



Şekil 1. MV'nin kimyasal yapısı

## MATERYAL VE METOT

### Kullanılan Kimyasal Maddeler

MV, DHMF,  $SnCl_4$ , dioksan, aseton ve NaOH Merck A.G. firmasından temin edilmişlerdir. Bütün kimyasallar alındığı şekliyle kullanılmıştır.

### pDHMF'nin Sentezi ve NaOH ile Modifikasyonu

Polimerik reçine ve modifikasyonu, Erduran (2010) ve Bıyıköğlü (2011)'nin kullanmış oldukları prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Polimerik reçine, dioksan içerisine konulan DHMF monomerinin, başlatıcı olarak  $SnCl_4$  kullanılmasıyla katyonik polimerizasyonla sentezlenmiştir. Oda sıcaklığında kapaklı bir erlende gerçekleşen polimerleşme, sırasıyla dioksan, DHMF ve  $SnCl_4$  ilavesi ile mekanik çalkalayıcıda 1 saat devam etmiş ve bu süre sonunda  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'daki etüvde 24 saat bekletilmiştir. Polimerleşme sonunda elde edilen pDHMF, renklenme sonlanıncaya dek saf su ile yıkandıktan sonra aseton ile de defalarca yıkanarak  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'da vakum etüvünde kurutulup vakum desikatöründe muhafaza edilmiştir. İkinci olarak, NaOH modifikasyonu için oda sıcaklığındaki bir balona pDHMF ve 5 M NaOH eklenerek 5 saat karıştırılmıştır. Karıştırılma işlemi bittikten sonra NaOH ile modifiye edilen polimer, NaOH/pDHMF, dekante edilmiş ve NaOH fazlasını gidermek için yine saf su ile yıkanmıştır. Saf suyla yıkama işlemini takiben birkaç kez de asetonla yıkanarak vakum etüvünde kurutulmuştur ve vakum desikatöründe tutularak adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

### Adsorpsiyon Çalışmaları

MV'nin giderilmesi için kesikli adsorpsiyon yöntemi kullanılmıştır. Adsorpsiyona çözelti pH'sı (3-10) başlangıç boya konsantrasyonu (25-200 mg/L) ve temas süresi (1-120 dakika) gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Bütün adsorpsiyon deneyleri 160 rpm karıştırma hızında, mekanik çalkalayıcıda yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar sırasında 50 mL boya çözeltisi ve 0.0065 g adsorban (NaOH/pDHMF) kullanılmıştır. NaOH/pDHMF tarafından tutulmuş olan madde miktarı UV spektrofotometresiyle (Shimadzu UV-1800, Japonya.), Eşitlik 1 ve 2 kullanılarak 584 nm'de hesaplanmıştır (Mustafanejad vd., 2021).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$\%R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Burada  $C_o$  ve  $C_e$ , MV'nin başlangıç ve denge konsantrasyonlarını (mg/L), V, L olarak çözelti hacmini, m adsorban miktarını (g) göstermektedir.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

#### Karakterizasyon

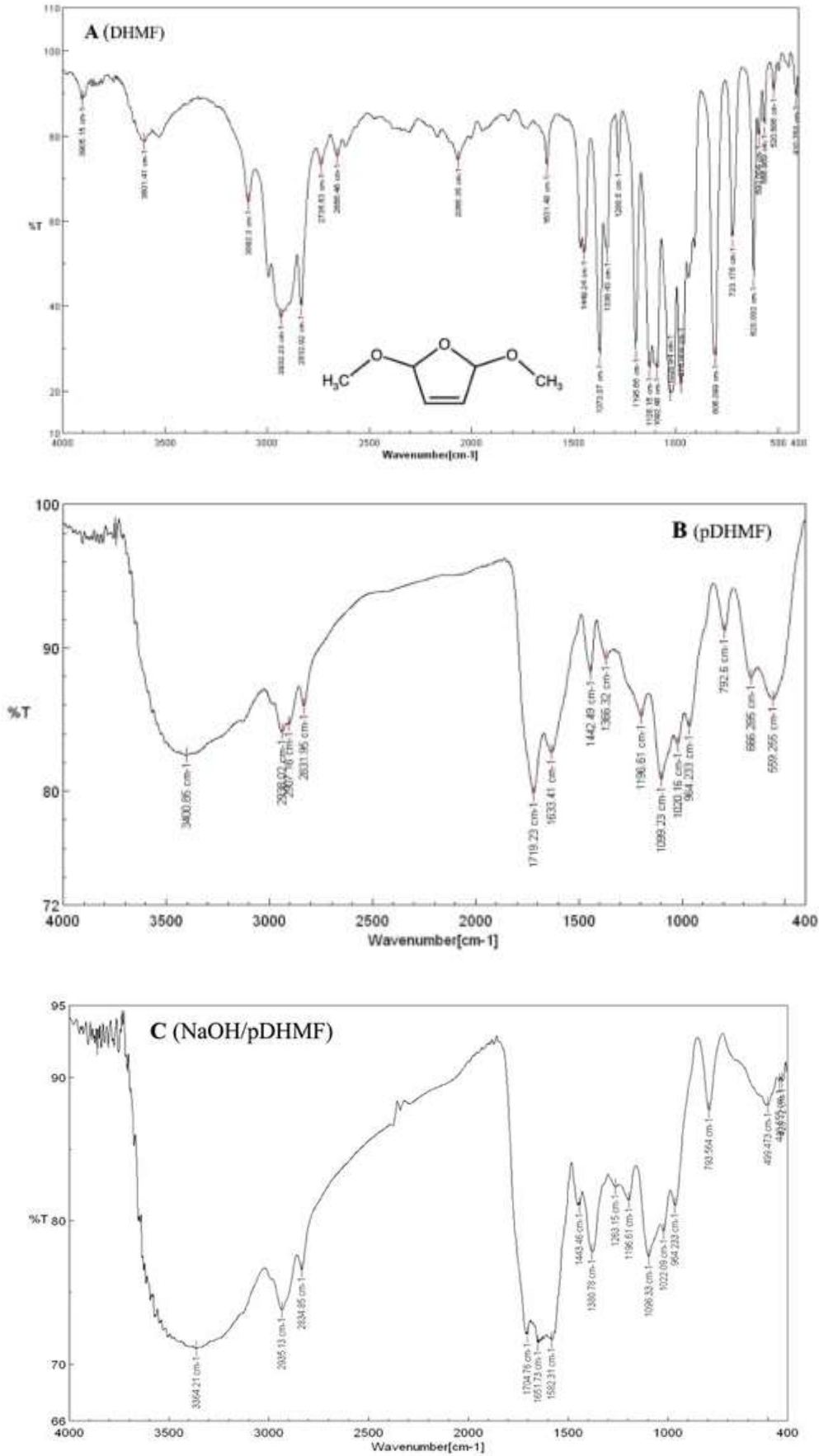
DHMF monomerinin (A), elde edilmiş olan polimerik reçinenin (pDHMF) (B) ve modifiye polimerin (NaOH/pDHMF) (C) yapı fonksiyonel grup analizleri FT-IR spektrofotometresiyle 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında yapılmış (Shimadzu IRTracer<sup>TM</sup>-100 Fourier Transform KızılÖtesi Spektrometresi) ve Şekil 2'de sunularak Çizelge 1'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

**Çizelge 1.** DHMF, pDHMF ve NaOH/pDHMF'in FT-IR spektrumu verilerin karşılaştırılması

Band türü	DHMF, $\text{cm}^{-1}$	pDHMF, $\text{cm}^{-1}$	NaOH/pDHMF, $\text{cm}^{-1}$
Karboksil grubunun C–O gerilme titreşimi	TE	1196	TE
C=C gerilme titreşimi	1630	1633	1651
C=O eğilme titreşimi	TE	1719	1704
–OH gerilme titreşimi	TE	3400	3364
Asimetrik karboksil grubunun, O=C–O <sup>-</sup> , gerilme titreşimi	TE	TE	1582
Simetrik karboksil grubunun, O=C–O <sup>-</sup> , gerilme titreşimi	TE	1366	1380
=C–H gerilimi	3092	TE	TE
Alifatik C–H'lar	2992-2830	2938-2831	2935-2834
Simetrik C–H ve –CH <sub>3</sub> bükülmesi	1449-1373	1442-1366	1443-1380
Furan halkasının düzlem içi gerilim-gerinim bandı	1280	TE	TE
O–CH <sub>3</sub> eterik bağı	1100	1099	1096

\*TE= Tespit edilemedi.

FT-IR spektrumları incelendiğinde DHMF'ye ait spektrumda 3092  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunan =C–H bandının ve 1280  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunan DHMF halkasının düzlem içi gerilim-gerinim bandının polimerde bulunmaması, polimerleşmenin halka açılması şeklinde gerçekleştiğinin kanıtı olarak gösterilebilir. DHMF spektrumunda görülmeyen, polimerlerin spektrumlarında 3400 ve 3364  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen –OH gerilme titreşim bandlarının varlığı polimerleşmenin başarılı şekilde gerçekleştiğini desteklemektedir. Ayrıca NaOH/pDHMF'in spektrumunda daha geniş olan –OH gerilme titreşim yüzey modifikasyonun başarılı şekilde gerçekleştirildiğinin diğer bir kanıtı olarak da göstermek mümkündür (Erduran, 2010, Bıykoğlu, 2011, Ciftci vd., 2012).

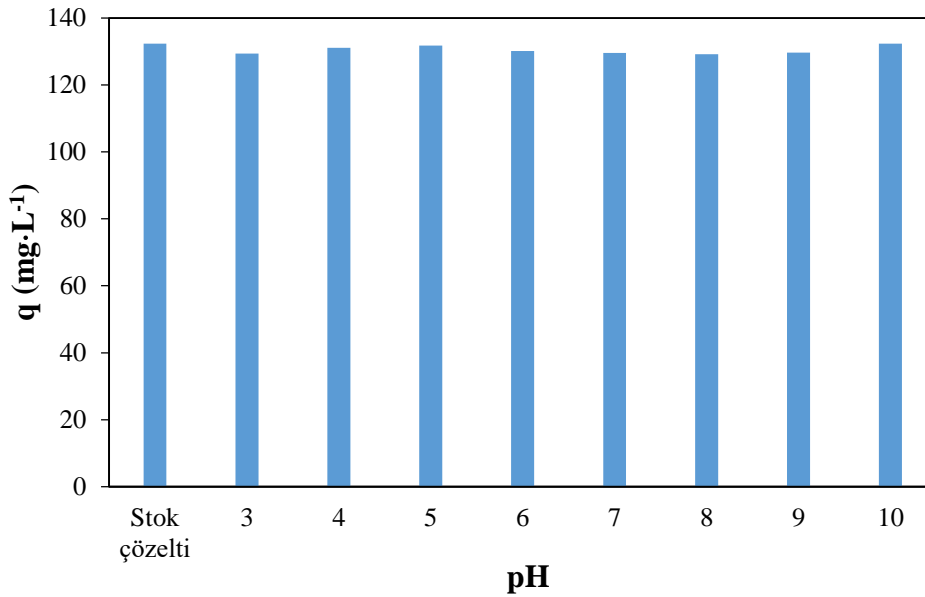


Şekil 2. A-DHMF, B-pDHMF ve C-NaOH/pDHMF'ye ait FT-IR spektrumları

## Adsorpsiyon Çalışmaları

### pH etkisi

Adsorpsiyon çözeltisinin pH'sı, adsorbanın ve boya moleküllerinin yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların kimyasal yapısını değiştiren, dolayısıyla adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Velarde vd., 2023, Alsawat, 2024). MV gibi bazik boyalar, üzerindeki pozitif yüklü gruplar dolayısıyla adsorpsiyon çözeltisinin bazik pH değerlerinde adsorban yüzeyinin kısmen negatif yüklü olmasından dolayı daha iyi adsorbe olurlar (Li vd., 2010). Bu yüzden pH'nın MV giderimine olan etkisini araştırmak amacıyla adsorpsiyon çözeltisinin pH değerleri 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ve 10 olarak ayarlanmıştır (HANNA, ABD). Ayrıca hazırlanmış olan stok boya çözeltisinin orijinal pH değerinde de adsorpsiyon incelenerek pH ile değişim incelenmiş ( $C_0=50$  mg/L,  $T=25$  °C,  $r=160$  rpm) ve Şekil 3'te sonuçlar gösterilmiştir. Şekil 3'ten de görüldüğü üzere boya gideriminin stok boya çözeltisinin orijinal pH'sı (6) da dahil olmak üzere bütün pH değerlerinde hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu da pH'nın 3'ten 10'a yükselmesinin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde bir etkisinin olmadığını göstermiş olup, elde edilen deneysel sonuçların da farklı çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir (Sadiku vd., 2022, Kooh vd., 2016, Lu vd., 2021). Bu sonuçlardan dolayı da daha sonraki çalışmalarda ortam pH'sı ayarlanmadan stok boya çözeltisinin orijinal pH değerinde çalışmalar yürütülmüştür. Q değerleri pH 3-10'da 129.36 mg/g ile 132.34 mg/g aralığında değişirken stok çözelti pH'sında 132.35 mg/g olarak bulunmuştur ve bu sonuçlardan dolayı da stok çözelti pH'sı olarak boya çözeltisinin kendisi kullanılmıştır.



Şekil 3. NaOH/pDHMF üzerine MV adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (pH 3–10 ve stok çözelti pH'sı, 50 mg/L boya konsantrasyonu, 25 °C, 160 rpm, 180 dakika)

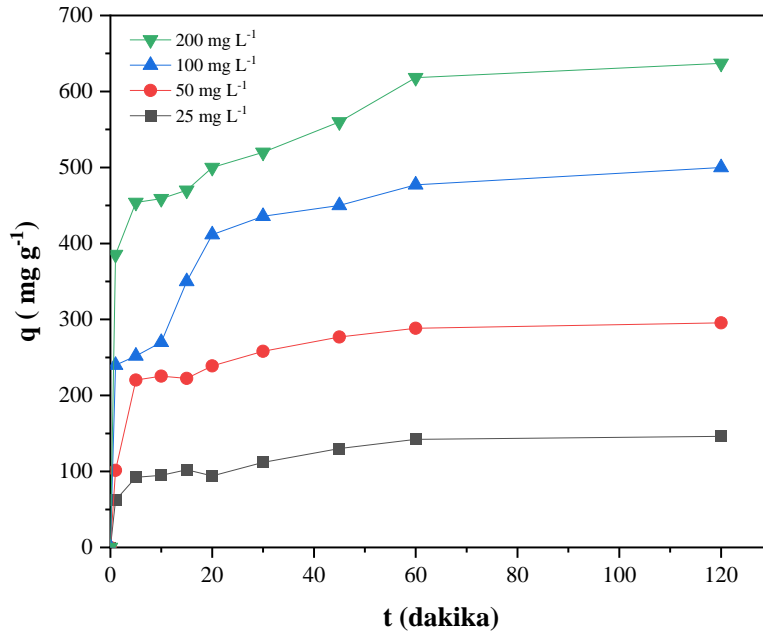
### Temas süresi etkisi ve başlangıç boya konsantrasyonu etkisi

Temas süresinin belirlenmesi, bir adsorpsiyon işleminin maksimum denge adsorpsiyon kapasitesinin, dolayısıyla kinetik parametrelerin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla oda sıcaklığında ve MV'nin başlangıç derişimleri 25-200 mg/L olacak şekilde çözeltinin orijinal pH değerinde, 6.5 mg NaOH/pDHMF ile toplam 50 mL hacimde 1-120 dakika arasında temas süresi ile çalışmalar yürütülmüştür. Adsorpsiyona temas süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun etkisi incelenerek sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir. Şekil 4'ten de görüldüğü gibi adsorplanan boya miktarının özellikle düşük derişimlerde (25 ve 50 mg/L) dengeye ulaşması 45 dakika gibi kısa sürede gerçekleşmiştir. Derişim arttırıldıkça (100 ve 200 mg/L) adsorpsiyonun 60 dakikada dengeye ulaştığı



belirlenmiştir. Başlangıçta adsorban yüzeyinde aktif bölgeler boş olduğundan adsorpsiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve zaman ilerledikçe adsorbandaki aktif bölgeler yavaş yavaş boya molekülleri tarafından doldurulmuş ve çözeltideki boya molekülleri ile adsorban yüzeyindeki boya molekülleri arasındaki itme kuvvetleri nedeniyle adsorpsiyon yavaşlamıştır. Ama sonuçlar incelendiği zaman 5 dakikada çözeltide bulunan boya moleküllerinin çoğunun adsorban yüzeyine adsorbe olduğu belirlenmiştir. 5 dakika içerisinde boya moleküllerinin 25 mg/L için yaklaşık %48'inin 200 mg/L içinse %31'inin adsorplandığı görülmektedir. Fakat adsorban yüzeyinin boya molekülleri tarafından dolması sonucu adsorpsiyonun daha sonra yavaşladığı, 25 mg/L boya derişiminde 45. dakikada ancak dengeye ulaşarak giderim %76 olmuştur, 200 mg/L içinse 60. dakikada %41 olmuştur. Bizim çalışmamıza benzer bir sonuç başka bir adsorpsiyon çalışmasında da rapor edilmiştir (Mustafanejad vd., 2021). Bu çalışmada adsorpsiyonun tam olarak dengeye ulaşılmasını sağlamak için en uygun temas süresi olarak 30 dakika belirlenmiştir (Musa vd., 2023).

Başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla birlikte kütle transferi ve boya moleküllerinin çözeltiden polimer yüzeyine transferi hızlanmıştır. Sonuç olarak, polimerler artan etkileşim veya çarpışma nedeniyle çok daha fazla boya molekülünü adsorbe ettiği sonucuna ulaşılmıştır. Şekil 4'ten de görüldüğü gibi NaOH/pDHMF'in adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon ortamındaki başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla büyük oranda artarak 25 mg/L'de 146.15 mg/g'a, 200 mg/L'de 637.04 mg/g'a ulaşmıştır. Başlangıç boya derişimindeki artışla birlikte artan adsorpsiyon kapasitesi NaOH/pDHMF'in, adsorpsiyon için yüzeyinde oldukça geniş bir aktif adsorpsiyon bölgesine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. NaOH/pDHMF üzerine MV adsorpsiyonuna sürenin ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi (stok çözelti pH'sı, 25 °C, 160 rpm)

### Adsorpsiyon kinetiği

Bir adsorpsiyon sürecinin mekanizması adsorpsiyon kinetiği ile belirlenir. Adsorpsiyon kinetiği verilerinin pH, zaman, sıcaklık ve başlangıç boya konsantrasyonu gibi parametreler açısından yorumlanması, adsorpsiyon mekanizması hakkında değerli bilgiler sağlar. Bu çalışmada, adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için birinci dereceden ve ikinci dereceden tepkime kinetiği modellerine

adsorpsiyon verileri uygulandı. Birinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli (Pathak vd., 2024) aşağıdaki denklemle verilmektedir (Eşitlik 3).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

Bu denklemde,  $q_e$  ve  $q_t$ ,  $t$  zamanında (mg/g cinsinden) dengede polimer üzerinde adsorbe edilen boya miktarıdır;  $k_1$  birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dak) ve  $t$  dakika cinsinden süredir. Boya adsorpsiyonu denklemine göre zamana karşı  $\ln(q_e - q_t)$  grafiği çizildi ve doğrunun kesim noktasından teorik  $q_e$  değeri, doğrunun eğiminden ise  $k_1$  adsorpsiyon hız sabiti belirlendi.

İkinci dereceden adsorpsiyon denklemi aşağıdaki şekilde verildi (Wang&Guo, 2023) (Eşitlik 4).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Buradaki  $k_2$  (g/mg·dak) ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir.  $t$ 'nin  $t/q_t$ 'ye karşı grafiği çizilerek teorik  $q_e$  değeri hem eğimden, hem de kesim noktasından, adsorpsiyon hız sabiti  $k_2$  doğrunun kesim noktasından belirlendi.

Birinci ve ikinci dereceden tepkime eşitliklerine uygulanarak elde edilen kinetik veriler Çizelge 2'de verilmektedir. Elde edilen doğrusal çizgilerin korelasyon katsayıları incelendiğinde boya adsorpsiyonunun ikinci dereceden reaksiyon kinetiğine ( $R^2 = 0.9949$ ) uyduğu görülmüştür. Benzer şekilde, ikinci dereceden hız denklemi grafiğinden hesaplanan  $q_e$  değeri (263.16 mg/g), deneysel olarak bulunan değere (258.00 mg/g) oldukça yakın bulunmuştur. Sharma vd., (2020) karboksimetil selüloz yapılı nano adsorban sentezleyerek MV adsorpsiyonunun ikinci derece reaksiyon kinetiğine uygun olduğunu bildirmişlerdir.

**Çizelge 2.** Başlangıç MV derişiminde NaOH/pDHMF için birinci ve ikinci dereceden adsorpsiyon hızı sabitlerinin ve hesaplanmış ve deneysel  $q_e$  değerlerinin karşılaştırılması

Boya konsantrasyonu (mg/L)	Birinci dereceden model		İkinci dereceden model				
	$q_e$ (mg/g)	$k_1$ (1/dak)	$q_e$ (hesaplanan) (mg/g)	$R^2$	$q_e$ (hesaplanan) (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg·dak)
50	258.00	0.1436	153.90	0.4303	263.16	0.9949	0.00328

### Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon sürecini ve dolayısıyla adsorban ve adsorbe edilen maddeler arasındaki etkileşimi açıklamak için adsorpsiyon izotermi oldukça önemlidir. Bu amaçla kullanılan adsorpsiyon denklemleri, adsorpsiyon sırasında adsorplanan maddenin sıvı ve katı fazlar arasındaki dağılımını açıklamaya yardımcı olur. MV boya moleküllerinin NaOH/pDHMF üzerindeki adsorpsiyon sonucu belirlenen değerler Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanarak adsorpsiyon kapasitesi ve uygun adsorpsiyon modeli belirlenmeye çalışılmıştır. Langmuir modeli, adsorpsiyonun homojen bir adsorban yüzeyinde tek tabaka halinde meydana geldiğini ifade ederken doğrusallaştırılmış denklemi aşağıdaki Eşitlik 5 ile ifade edilebilir (Langmuir, 1918).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

Burada  $C_e$  adsorpsiyon çözeltisindeki denge boya konsantrasyonu (mg/L),  $q_m$  monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve  $K_L$  Langmuir sabitidir (L/mg). Adsorpsiyon verilerinden çizilen  $C_e/q_e - C_e$  doğrusunun eğiminden Langmuir monomoleküler adsorpsiyon kapasitesi belirlenerek kayma noktasından Langmuir izoterm sabiti elde edilir.

Ayrıca, Langmuir izoterminin temel özelliklerini tanımlamak için  $R_L$  boyutsuz faktörü (Eşitlik 6) kullanılabilir.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (6)$$

Burada  $C_0$  adsorpsiyon çözeltisinin başlangıç konsantrasyonudur (mg/L).  $R_L$  değerine bağlı olarak adsorpsiyonun uygunluğu belirlenir. Adsorpsiyon süreci  $R_L > 1.0$  ise uygun değil,  $R_L = 1.0$  doğrusal,  $1 > R_L > 0$  ise uygun iken  $R_L = 0$  olduğunda tersinmezdir (Ahmed vd., 2020).

Freundlich izoterm modeli (Eşitlik 7), moleküllerin heterojen adsorban yüzeyinde çok tabakalı adsorpsiyonu olarak tanımlanan ve aşağıdaki denklem ile hesaplanan bir modeldir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

Burada  $K_F$  Freundlich sabitidir ve  $n$  heterojenlik faktörüdür (Serafin&Dziejarski, 2023).  $\ln C_e - \ln q_e$  grafiği çizilerek grafiğin eğimi ve kaymasından  $K_F$  ve  $n$  değerleri hesaplanmış olup Çizelge 3'te verilmiştir. Deneysel verilerden elde edilen sonuçlar, boya adsorpsiyonunun Freundlich izoterm modeliyle karşılaştırıldığında Langmuir izoterm modeline uygun olduğunu göstermiştir. MV için adsorpsiyon izoterm sonuçları, yüksek korelasyon katsayısı Langmuir izoterm modeline çok iyi bir uyum sağladığı belirlenmiştir ( $R^2 = 0.9987$ ). Deneysel olarak bulunan  $q_e$  değerinin (637.04 mg/g) hesaplanan değer ile (769.23 mg/g) çok yakın olmadığı halde  $R_L$  değerinin de 1 ile 0 arasında olması adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyumunu destekler niteliktedir (Alavinia vd., 2023).

**Çizelge 3.** MV'nin NaOH/pDHMF üzerine adsorpsiyonuna ait Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Model	Parametreler	Değerler
Langmuir	$K_L$ ( L/mg)	0.0498
	$q_m$ (mg/g )	769.23
	$R^2$	0.9946
	$R_L$	0.286
Freundlich	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> ·L <sup>1/n</sup> /g)	80.552
	$N=n$	2.15
	$R^2$	0.8784

## SONUÇ

Yapılmış olan çalışmada atık sulardan bazik bir boya olan MV'nin giderilmesi için NaOH ile modifiye edilmiş olan NaOH/pDHMF polimeri sentezlenmiş ve FT-IR spektroskopisi tekniği ile karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarının ardından sulu çözeltiden MV'nin giderilmesi için ortamın pH'sı, boya konsantrasyonu ve temas süresi parametreleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda maksimum adsorbe edilen MV değeri 637.04 mg·g (%40.1) olarak bulunmuş ve adsorpsiyonun 1. dakikasında, modifiye polimer tarafından tutulmuş olan MV miktarı 397,25 mg·g (%26) olarak belirlenmiştir. Bu da adsorpsiyonun 1. dakikasında çözeltide bulunan boya moleküllerinin yarısından daha fazlasının adsorplandığı anlamına gelmektedir. Bundan dolayı, pH ortamı olarak stok boya çözeltisinin hazırlanmış olduğu ortam tercih edilmiştir ve çözelti pH'sının adsorpsiyon sürecini etkilemeyip çalışmanın stok çözelti pH'sında yürütülmesi son derece önemli bir sonuç olarak karşımıza çıkmıştır. MV adsorpsiyonunun üzerindeki matematiksel modeller incelendiğinde deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon modeline uygun olduğu bulunmuş ve MV adsorpsiyonunun homojen bir tabakada ve özdeş bölgelerde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca tercih edilen boyanın da adsorpsiyon kinetiği olarak 2. derece kinetik modele uygun olduğu belirlenmiş ve kimyasal olarak meydana geldiği belirlenmiştir.

Bu çalışmada elde edilen yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip malzemenin endüstriyel atıklardan MV boyasının uzaklaştırılmasında kullanılma potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, NaOH/pDHMF'nin kolay bir şekilde elde edilebilmesi ve farklı pH'lardaki çözeltilerde bütünlüklerinin korunmasından dolayı büyük ölçekli uygulamalarda kullanılması açısından avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

### Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

### Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

### KAYNAKLAR

- Ahmed, M., Mashkoo, F., & Nasar, A. (2020). Development, characterization, and utilization of magnetized orange peel waste as a novel adsorbent for the confiscation of crystal violet dye from aqueous solution. *Groundwater for sustainable development*, 10, 100322.
- Akinterinwa, A., Oladele, E., Adebayo, A., & Adamu, M. (2024). Characterization of aqueous Pb<sup>2+</sup> adsorption onto cross-linked-carboxymethyl legume starch phosphate using FTIR and SEM-EDX. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(14), 16059-16073.
- Alavinia, S., Ghorbani-Vaghei, R., Asadabadi, S., & Atrian, A. (2023). Sodium alginate/diethyleneamine-triazine-sulfonamide nanocomposite for adsorptive removal of Pb (II) and methyl violet from aqueous solutions. *Materials Chemistry and Physics*, 293, 126915.
- Alsawat, M. (2024). Congo Red Dye Adsorption using CuSnO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub> Nanocomposites: Adsorption Data Interpretation by Statistical Modeling. *International Journal of Electrochemical Science*, 100611.
- Alsulaili, A., Elsayed, K., & Refaie, A. (2023). Utilization of agriculture waste materials as sustainable adsorbents for heavy metal removal: a comprehensive review. *Journal of Engineering Research*. Article in press.
- Ardelean, R., Popa, A., Visa, A., Dragan, E. S., & Davidescu, C. M. (2024). Synthesis, characterization and applications of poly (styrene-co-divinylbenzene) functionalized with aminophosphinic acid pendant groups as high-performance adsorbents for acetylsalicylic acid. *Polymer Bulletin*, 81(10), 8783-8809.
- Armour, M., Davies, A. G., Upadhyay, J., & Wassermann, A. (1967). Colored electrically conducting polymers from furan, pyrrole, and thiophene. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 5(7), 1527-1538.
- Bhattacharyya, R., & Ray, S. K. (2015). Removal of congo red and methyl violet from water using nano clay filled composite hydrogels of poly acrylic acid and polyethylene glycol. *Chemical engineering journal*, 260, 269-283.
- Bıyıkoğlu, M. (2011). Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın fonksiyonlandırılması ve fonksiyonlandırmaların mrtal iyonu adsorpsiyonu üzerine etkilerinin incelenmesi. Doktora Tezi. *Kırıkkale Üniversitesi*, Kırıkkale.
- Ciftci, H., Öktem, Z., & Testerci, H. N. (2012). Polymers from renewable resources: synthesis and characterization of poly (2, 5-dihydro-2, 5-dimethoxy furan). *Turkish Journal of Chemistry*, 36(2), 315-322.
- Dewi, R. S., Zaharani, L., Johan, M. R., & Khaligh, N. G. (2024). Synthesis and characterization of a new multifunctional aliphatic poly (amic acid): An efficient polymeric adsorbent for removing the heavy metal ions. *Journal of Molecular Structure*, 1318, 139210.
- Erduran, N. (2010). Poli(2,5-dihidro-2,5-dimetoksifuran)'ın modifikasyonu ve Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarını adsorplama özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi. *Kırıkkale Üniversitesi*, Kırıkkale.
- Faizal, A. N. M., Putra, N. R., & Zaini, M. A. A. (2023). Insight into the adsorptive mechanisms of methyl violet and reactive orange from water—A short review. *Particulate Science and Technology*, 41(5), 730-739.

- Faizal, A. N. M., Putra, N. R., Aziz, A. H. A., Agi, A., & Zaini, M. A. A. (2024). Giant mud crab shell biochar: A promising adsorbent for methyl violet removal in wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 141637.
- Felipe Melo Lima Gomes, B., Araujo, C. M. B. D., do Nascimento, B. F., Silva Santos, R. K. D., Freire, E. M. P. D. L., Da Motta Sobrinho, M. A., & Carvalho, M. N. (2023). Adsorption of Cd (II) ions and methyl violet dye by using an agar-graphene oxide nano-biocomposite. *Environmental Technology*, 1-12.
- Gandini, A., & M. Lacerda, T. (2022). Furan polymers: state of the art and perspectives. *Macromolecular Materials and Engineering*, 307(6), 2100902.
- González-Tejera, M. J., de la Blanca, E. S., & Carrillo, I. J. S. M. (2008). Polyfuran conducting polymers: Synthesis, properties, and applications. *Synthetic Metals*, 158(5), 165-189.
- Iroegbu, A. O. C., & Ray, S. S. (2024). On the chemistry of furfuryl alcohol polymerization: A review. *Journal of Polymer Science*, 62(6), 1044-1060.
- Kooh, M. R. R., Dahri, M. K., Lim, L. B., Lim, L. H., & Malik, O. A. (2016). Batch adsorption studies of the removal of methyl violet 2B by soya bean waste: isotherm, kinetics and artificial neural network modelling. *Environmental Earth Sciences*, 75, 1-14.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
- Li, P., Su, Y. J., Wang, Y., Liu, B., & Sun, L. M. (2010). Bioadsorption of methyl violet from aqueous solution onto Pu-erh tea powder. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 43-48.
- Liu, C., Bai, R., & San Ly, Q. (2008). Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: behaviors and mechanisms. *Water research*, 42(6-7), 1511-1522.
- Liu, Q., Liu, Y., Zhang, Z., Wang, X., & Shen, J. (2020). Adsorption of cationic dyes from aqueous solution using hydrophilic silica aerogel via ambient pressure drying. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(9), 2467-2473.
- Lu, Y. C., Kooh, M. R. R., Lim, L. B. L., & Priyantha, N. (2021). Effective and simple NaOH-modification method to remove methyl violet dye via Ipomoea aquatica roots. *Adsorption Science & Technology*, 2021, 5932222.
- Mahmoud, M. E., Nabil, G. M., Khalifa, M. A., El-Mallah, N. M., & Hassouba, H. M. (2019). Effective removal of crystal violet and methylene blue dyes from water by surface functionalized zirconium silicate nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 103009.
- Musa, S. A., Abdulhameed, A. S., Baharin, S. N. A., AlOthman, Z. A., Wilson, L. D., & Jawad, A. H. (2023). Coal-based activated carbon via microwave-assisted ZnCl<sub>2</sub> activation for methyl violet 2B dye removal: optimization, desirability function, and adsorption mechanism. *Minerals*, 13(3), 438.
- Mustafanejad, F., Sajjadi, N., Marandi, R., & Zaeimdar, M. (2021). Efficient removal of crystal violet by sulphonic-modified multi-walled carbon nano-tube and graphene oxide. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6(2), 30.
- Pan, B., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., & Zheng, S. (2009). Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), 19-29.
- Pathak, H. K., Seth, C. S., Chauhan, P. K., Dubey, G., Singh, G., Jain, D., ... & Khoo, K. S. (2024). Recent advancement of nano-biochar for the remediation of heavy metals and emerging contaminants: mechanism, adsorption kinetic model, plant growth and development. *Environmental Research*, 119136.
- Patra, G., Barnwal, R., Behera, S. K., & Meikap, B. C. (2018). Removal of dyes from aqueous solution by sorption with fly ash using a hydrocyclone. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5204-5211.
- Raj, A., Bethi, B., & Sonawane, S. H. (2018). Investigation of removal of crystal violet dye using novel hybrid technique involving hydrodynamic cavitation and hydrogel. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(4), 5311-5319.



- Sabna, V., Thampi, S. G., & Chandrakaran, S. (2016). Adsorption of crystal violet onto functionalised multi-walled carbon nanotubes: equilibrium and kinetic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 134, 390-397.
- Sadiku, M., Selimi, T., Berisha, A., Maloku, A., Mehmeti, V., Thaçi, V., & Hasani, N. (2022). Removal of methyl violet from aqueous solution by adsorption onto halloysite nanoclay: experiment and theory. *Toxics*, 10(8), 445.
- Saeed, M., Iqbal, M., Iqbal, M., Salman, S. M., & Afridi, S. (2021). Study of the Synthesis and Characterization of Poly (acrylic acid-co-acrylamide)-kaolinite Composite Reference to Adsorption of Cd and Pb from Aqueous Solutions. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 43(2).
- Serafin, J., & Dziejarski, B. (2023). Application of isotherms models and error functions in activated carbon CO<sub>2</sub> sorption processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 354, 112513.
- Sharma, G., Kumar, A., Sharma, S., Naushad, M., Ghfar, A. A., Al-Muhtaseb, A. A. H., ... & Stadler, F. J. (2020). Carboxymethyl cellulose structured nano-adsorbent for removal of methyl violet from aqueous solution: isotherm and kinetic analyses. *Cellulose*, 27, 3677-3691.
- Silva, V. C., Araújo, M. E. B., Rodrigues, A. M., Vitorino, M. D. B. C., Cartaxo, J. M., Menezes, R. R., & Neves, G. A. (2021). Adsorption behavior of crystal violet and congo red dyes on heat-treated brazilian palygorskite: *Kinetic, isothermal and thermodynamic studies*. *Materials*, 14(19), 5688.
- Thompson, J. D., Deshpande, P., & Yadav, O. (2022). Polyacrylamide polymers for the removal of heavy metals: A review. *International Journal of Advances in Engineering and Management*, 4 (9), 181-186.
- Tiwari, A. N., Tapadia, K., & Thakur, C. (2022). An enhanced method for the removal of methyl violet dye using magnetite nanoparticles as an adsorbent: Isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Water Science & Technology*, 86(4), 625-642.
- Tsyurupa, M. P., & Davankov, V. A. (2006). Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review. *Reactive and Functional Polymers*, 66(7), 768-779.
- Velarde, L., Nabavi, M. S., Escalera, E., Antti, M. L., & Akhtar, F. (2023). Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. *Chemosphere*, 328, 138508.
- Verma, S. P., Mallela, N. R., & Sarkar, B. (2020). An efficient removal of crystal violet from aqueous solution using rhamnolipid micellar solubilization followed by ultrafiltration and modeling of flux decline. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104443.
- Wang, J., & Guo, X. (2023). Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 53(21), 1837-1865.

**Atf İçin:** Reçber, Z. (2025). Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin *Diospyros Kaki L.* Kabuğuna Adsorpsiyonu: İzoterm ve Yapay Sinir Ağı Modellemesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 134-146.

**To Cite:** Reçber, Z. (2025). Adsorption of Methylene Blue From Aqueous Solutions onto *Diospyros Kaki L.*: Isotherm and Artificial Neuron Network Modeling. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 134-146.

## Metilen Mavisinin Sulu Çözeltilerden *Diospyros Kaki L.* Kabuğuna Adsorpsiyonu: İzoterm ve Yapay Sinir Ağı Modellemesi

Züleyha REÇBER<sup>1\*</sup>

### **Öne Çıkanlar:**

- Etkili ve ucuz adsorbent
- Giderim verimi tahmini
- Adsorpsiyon kapasitesi

### **Anahtar Kelimeler:**

- Adsorpsiyon,
- Boya giderimi,
- Yapay sinir ağı
- *Diospyros kaki L.*

### **ÖZET:**

Bu çalışmada; metilen mavisini boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi için *Diospyros kaki L.* kabuğunun adsorpsiyon potansiyeli incelenmiştir. Temas süresi, pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve karıştırma hızının boya giderim verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon 60 dakikada dengeye ulaşmıştır. Adsorbent miktarı arttıkça boya giderim verimi artarken adsorpsiyon kapasitesi düşmüştür. Başlangıç pH'sının sistem performansı üzerinde etkin bir parametre olduğu gözlemlenmiş ve en yüksek boya madde giderim verimi pH 8'de elde edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmış ve Freundlich izoterm modelinin deneysel verilere daha uygun olduğu tespit edilmiştir. 1 g/L adsorbent miktarı, 250 rpm karıştırma hızı, 100 mg/L başlangıç boya madde konsantrasyonu, 25 °C sıcaklık ve 6.68 pH'da 120 dakikalık temas süresinde %85.14'lük giderim verimine ulaşılmıştır. Sulu çözeltilerden metilen mavi giderimini tahmin etmek için yapay sinir ağı modeli geliştirilmiştir. Xgboost algoritması ile en küçük ortalama kare hata (MSE) ve en büyük belirleme katsayısı ( $R^2$ ) değerleri sırasıyla 6.99 ve 0.99969 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar *Diospyros kaki L.* kabuğunun metilen mavisini boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimi için etkili bir adsorbent olarak kullanılabilirliğini ve yapay sinir ağının makul bir tahmin performansı sağladığını, geliştirilen yapay sinir ağı modeline dayalı simülasyonlar, farklı koşullar altında renk giderim sürecinin davranışını tahmin edebileceğini göstermiştir.

## Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions onto *Diospyros Kaki L.* Bark: Isotherm and Artificial Neural Network Modeling

### **Highlights:**

- Effective and cheap adsorbent
- Removal efficiency prediction
- Adsorption capacity

### **Keywords:**

- Adsorption
- Dye removal
- Artificial neuron network
- *Diospyros kaki L.*

### **ABSTRACT:**

In this study; adsorption potential of *Diospyros kaki L.* bark for removal of methylene blue dye from aqueous solutions was investigated. The effects of contact time, pH, adsorbent amount, initial dye concentration, temperature and stirring speed on dye removal efficiency were investigated and optimized. Adsorption reached equilibrium in 60 minute. While dye removal efficiency increased as adsorbent amount increased, adsorption capacity decreased. It was observed that initial pH was an effective parameter on system performance and the highest dye removal efficiency was obtained at pH 10. Langmuir and freundlich isotherm models were used to determine the adsorption mechanism and it was found that the Freundlich model was more suitable for the experimental data. 85.14% removal efficiency was achieved at 1 g/L adsorbent amount, 250 rpm stirring speed, 100 mg/L initial dye concentration, 25 °C temperature and 6.8 pH in 120 min contact time. An artificial neural network model was developed to predict methylene blue removal from aqueous solution. The smallest mean square error (MSE) and the maximum coefficient of determination ( $R^2$ ) values were determined as 6.99 and 0.99969 by the Xgboost algorithm, respectively. The results showed that *Diospyros kaki L.* bark can be used as an effective adsorbent for methylene blue removal from aqueous solutions and the artificial neural network provided reasonable prediction performance, and simulations based on the developed artificial neural network model could predict the behavior of the color removal process under different conditions.

<sup>1</sup> Züleyha REÇBER ([Orcid ID: 0000-0003-2472-9077](https://orcid.org/0000-0003-2472-9077)), İğdır Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İğdır, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Züleyha REÇBER, e-mail: zuleyha.bingul@igdir.edu.tr

## GİRİŞ

Temiz içme suyuna erişim, daha sağlıklı bir yaşam sürdürmek için olmazsa olmaz gereklilikler arasındadır. Bununla birlikte, sanayileşme, hızlı nüfus artışı ve kentleşme tatlı su kaynaklarının çeşitli kirleticilerle kirlenmesine neden olmuştur. Tekstil, plastik, deri, kozmetik, baskı ve kağıt gibi endüstrilerde yaygın olarak kullanılan boyalar bu kirleticiler arasındadır (Wazir ve ark., 2020; Umesh ve ark., 2024). Boyama işlemi sırasında, çok miktarda boya ara maddesi üretilmekte ve büyük hacimlerde renkli atıksu oluşmaktadır. Bu atıksu doğrudan su kütlelerine deşarj edildiğinde büyük bir su kirliliği kaynağı haline gelmektedir. Su ortamlarında boyaların varlığı estetik sorunlara yol açmakla birlikte ışık geçirgenliğini, fotosentetik aktiviteyi ve çözünmüş oksijen miktarını da azaltmaktadır (Bingül, 2021). Karmaşık ve kararlı yapıya sahip olan çoğu boya molekülü toksik, mutajenik ve kanserojendir. Az miktarda bile olsa boyaların varlığı astım, cilt tahrişi ve alerjik reaksiyonlar gibi çeşitli sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Bhatti ve ark., 2020; Chikri ve ark., 2020). Metilen mavisini pamuk, ahşap ve ipek boyamada, beton ve harç kalite kontrol testlerinde kullanılan katyonik bir boyar maddedir. Kimya, biyoloji ve tıp alanlarında da çeşitli uygulamalara sahip olan metilen mavisini, insanlarda kusma, göz ve cilt yanması, methemoglobinemi, kalp atış hızının artması, ishal, şok, siyanoz, sarılık, anemi ve doku nekrozuna neden olmaktadır (Li ve ark., 2013; Javed ve ark., 2024).

Boya içeren atıksuların toksik etkilerini azaltmak için deşarj edilmeden önce arıtılması gerekmektedir. Boyaları sulu ortamlardan gidermek için fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal, fotokataliz, adsorpsiyon ve biyolojik arıtma teknikleri kullanılmaktadır (Azari ve ark., 2021). Bunlar arasında adsorpsiyon, basit ve uygun maliyetli olması, yeniden kullanılması kolay adsorbent seçenekleri sunması, zararlı yan ürün üretmemesi nedeniyle en etkili olanıdır (Saxena ve ark., 2020). Adsorpsiyon, sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı veya sıvı-katı arayüzü gibi iki fazın arayüzünde maddelerin birikmesini içeren bir kütle transfer sürecidir. Katı-sıvı sisteminde adsorpsiyon, çözüldüden çözünen maddelerin uzaklaştırılması ve katı yüzeyde birikmesiyle sonuçlanır (De Gisi ve ark., 2016).

Adsorpsiyonda verimli ve ekonomik adsorbentlerin kullanımı çok önemlidir. Ancak, çoğu adsorbent belirli nitelikler gerektirir ve karmaşık üretim prosedürleri, yüksek maliyetler, sınırlı adsorpsiyon kapasiteleri, uzun denge süreleri, tekrarlanabilirlik sorunları ve biyolojik olarak parçalanabilirlik gibi dezavantajlarla karşı karşıyadır. Bu nedenle, özellikle doğal kaynaklardan elde edilen çevre dostu ve sürdürülebilir adsorbentler teorik ve pratik öneme sahiptir (Li ve ark., 2024).

Cennet hurması olarak bilinen *Diospyros kaki* L., Akdeniz bölgesi gibi subtropikal iklim kuşaklarında yetişen bir meyvedir. Çekici rengi, görünümü ve besleyici özelliği nedeniyle Zeus meyvesi veya ilahi meyve olarak da adlandırılır. Yüksek antioksidan kapasitesi, antosiyanin ve fenol yoğunluğu, protein, karbonhidrat, mineral, askorbik asit, tanen, A ve E vitamini içeriği bakımından zengin olması hurma tüketiminin her geçen gün artmasına neden olmuştur. Hurma, çiğ olarak tüketilmesinin yanı sıra reçel, marmelat, nektar, jöle, et ürünleri, dondurma, salata ve içeceklerde de sıkça kullanılmaktadır. Tüketimi giderek yaygınlaşan ve işlevsel bir ürün haline gelen hurma kolesterol ve kan basıncını düşürme, bağışıklık sistemini güçlendirme, göz sağlığını destekleme, mide-bağırsak sisteminin çalışmasını düzenleme, yorgunluk, stres ve depresyona karşı etkili olma gibi insan sağlığı açısından önemli faydalara sahiptir (Yıldız ve ark., 2023).

Atıklar önemli bir çevre sorunudur ve bitkisel atıklar olarak tanımlanan ağaç, çiçek vb. atıklarda bu sorun içerisinde yer almaktadır. Birçok bitkide meyve-kabuk oranı %10-15 arasında olup Türkiye'de çöpe giden hurma kabuğunun yıllık ortalama 5 bin ton olduğu bildirilmiştir (Türkoğlu ve ark., 2023). Bu nedenle bitkisel atıkların adsorbent olarak kullanılması önemlidir. Böylece hem atıkların bertaraf sorunu çözülmekte hem de düşük maliyetli adsorbent elde edilmektedir.

Bir prosesin modellenmesi veya simülasyonu ile pratik deneyler yapmadan o prosesin nasıl davranacağı hakkında veri elde edilir. Bilim ve mühendislikte birçok işlem için modelleme uygulanmaktadır (Ghaedi ve Vafaei, 2017). Giderim verimi, adsorpsiyon süreçleri için önemli bir parametredir ancak zaman alıcı ve deneysel testler nedeniyle çoğu çalışma koşulu için mevcut değildir. Bu nedenle, birkaç değişken parametre kullanarak giderim verimini (%) tahmin etmek esastır (Ghaedi ve Vafaei, 2017). Girdi parametreleri ile çıktı arasındaki ilişkinin karmaşıklığı nedeniyle, adsorpsiyon proseslerinin, istatistiksel modeller kullanılarak modellenmesi zordur. Hesaplamalı zeka modelleri, doğrusal olmayan veya eksik veriler içeren karmaşık veri kümeleri için istatistiksel modellere kıyasla daha esneklerdir (Karlaftis ve Vlahogianni, 2011).

Yapay sinir ağları (YSA), biyolojik sinir işlemeden esinlenmekte, basitliği, sağlamlığı, güvenilirliği ve doğrusal olmayışı nedeniyle birçok karmaşık mühendislik sistemini çözmek ve modellemek için kullanılmaktadır (Reynel-Avila ve ark., 2022). Atıksu arıtım süreçlerinde, YSA tekniği, kirleticilerin ortadan kaldırılmasını simüle ederek, tahmin ederek, doğrularak ve etkinliğini garantileyerek optimize eden deneysel veriler kullanır. Deneysel veriler, bazı senaryolarda eğitim, test ve doğrulama olmak üzere üç bileşene ve diğer durumlarda eğitim ve test olmak üzere iki bölüme dağıtılır. Eğitim veri seti modeli oluşturmak için kullanılır, doğrulama veri seti modeli ince ayarlamak ve optimize etmek için kullanılır ve test veri seti tahmin aşamasında modelin performansını değerlendirmek için kullanılır. Doğruluk, deneysel ve tahmin edilen veriler arasındaki karşılaştırmalı analize dayanır. Modelin performansı, kök ortalama kare hatası (RMSE), belirleme katsayısı ( $R^2$ ), karesel hatanın integrali, verimlilik ve doğruluk gibi ölçütlerle değerlendirilmekte, deneysel veriler ile tahmin sonuçlarının kendi aralarında yakın bir uyum göstermesi beklenmektedir (İbrahim ve ark., 2024).

Adsorpsiyon proseslerinde, YSA'lar, verilerdeki karmaşık ilişkileri yakalamak için güçlü bir araç sunarak adsorpsiyon davranışlarının daha kesin tahminlerini mümkün kılar. Esneklikleri, çeşitli parametrelerin dahil edilmesine olanak tanır ve adsorpsiyon sürecinin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasına katkıda bulunur. YSA'nın deneysel verilerle bütünleştirilmesi, adsorpsiyon koşullarını optimize etmek ve atıksu arıtma verimliliğini artırmak için umut vaat etmesi nedeniyle organik boyaların adsorpsiyonunu modellemek için kullanımına yönelik artan bir ilgi bulunmaktadır (Çimen Mesutoğlu, 2024).

Bu çalışmanın amacı, katyonik bir boya olan metilen mavisinin sulu ortamlardan giderilmesi için *Diospyros kaki L.* kabuklarının adsorpsiyon potansiyelini değerlendirmektir. Çalışmada; temas süresi, pH, adsorbent miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, karıştırma hızı ve sıcaklık parametrelerinin metilen mavi adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar daha sonra operasyonel parametrelerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkilerini araştırmak için yapay sinir ağı (YSA) kullanılarak modellenmiştir.

## MATERYAL VE METOT

### Adsorbentin Hazırlanması

Çalışmada, adsorbent olarak *Diospyros kaki L.* kabukları kullanılmıştır. *Diospyros kaki L.* yerel manav ve marketlerden temin edilmiştir. *Diospyros kaki L.* kabukları soyulup renksiz bir süzüntü elde edilene kadar yıkanmış ve saf sudan geçirildikten sonra ilk olarak oda sıcaklığında daha sonra 24 saat boyunca 105 °C'de etüvde kurutulmuştur. Son aşamada, kurutulmuş *Diospyros kaki L.* kabukları öğütülerek çalışmada kullanılan adsorbent elde edilmiştir.

## Kimyasallar

Çalışmada, adsorbat olarak katyonik bir boya olan metilen mavisi (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Çözeltilerin pH ayarlaması 1 N HCl ve 1 N NaOH ile yapılmıştır. Deneylede kullanılan kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

## Deneysel Sistem

Adsorpsiyon denemeleri 250 mL'lik erlenlerde 100 mL boya çözeltisi ile manyetik karıştırıcıda kesikli olarak yürütülmüştür. Deneylelerin yürütüleceği deney düzeneği Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir. Çalışmada, temas süresi (0-240 dk), başlangıç boya konsantrasyonu (25-500 mg/L), pH (2-12), adsorbent miktarı (0.1-5 g/L), sıcaklık (25-55 °C) ve karıştırma hızının (50-500 rpm) giderim verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Numunelerin pH ölçümleri WTW Multi 3620 IDS SET C marka pH metre ile elektrometrik olarak TS EN ISO 10523 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Denemelerde belirli zaman aralıklarında alınan numuneler filtre kâğıdından süzöldükten sonra numunede adsorplanmadan kalan boya miktarları Cecil CE4002 marka spektrofotometrede 665 nm dalga boyunda analiz edilerek belirlenmiştir.



Şekil 1. Deney düzeneği

Metilen mavisinin sulu çözeltiden giderim yüzdesini hesaplamak için Eşitlik 1 ve *Diospyros kaki L.* kabuklarının adsorpsiyon kapasitesini hesaplamak için Eşitlik 2 kullanılmıştır (İrdemez ve ark., 2022).

$$\text{Giderim Verimi (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \quad (1)$$

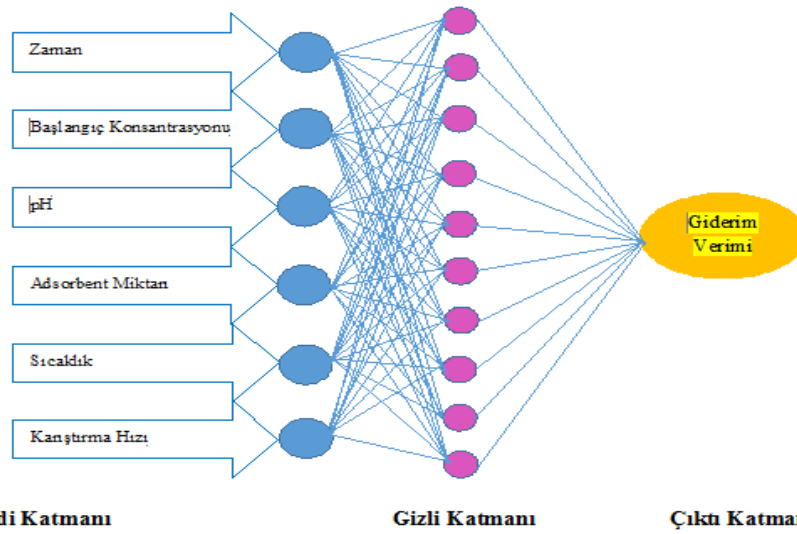
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Burada;  $C_0$  başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L),  $C_e$  denge anındaki boya konsantrasyonu (mg/L),  $q_e$  adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),  $m$  adsorbent miktarını (g) ve  $V$  çözelti hacmini (L) ifade etmektedir.

## *Diospyros kaki L.* Kabukları ile Metilen Mavi Adsorpsiyonunun YSA ile Modellenmesi

YSA modeli oluşturmanın başlangıcında kritik ilk adım topolojisinin optimizasyonudur. Bu optimizasyon, kesin ve etkili öğrenme ve tahmin için temel oluşturur. Şekil 2'de görüldüğü gibi *Diospyros kaki L.* kabukları ile metilen mavi boyar maddesinin adsorpsiyonu deneylerinde elde edilen verilerin YSA ile modellenmesinde girdi katmanında zaman, pH, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent miktarı, karıştırma hızı ve sıcaklık olmak üzere 6 değişken kullanılmışken çıktı katmanında giderim verimi tahmin edilmiştir. Veriler 29 deney setinden (%30'u test için %70'i eğitim için) oluşmaktadır. Modelleme için xgboosts algoritması ve derin öğrenme uygulanmıştır.



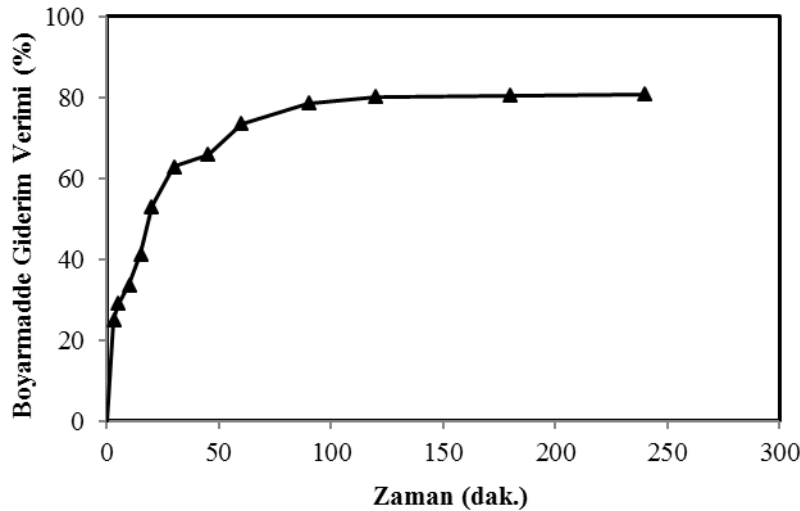


Şekil 2. *Diospyros kaki L.* kabuklarının metilen mavisi adsorpsiyonunda giriş/çıkış değişkenleri için sinir ağlarının şematik görünümü

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Temas Süresinin Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Metilen mavisinin giderim verimi üzerine temas süresinin etkisi, 0-240 dakika aralığında incelenmiştir. Denemeler 200 mg/L boyar madde konsantrasyonunda, 1 gr/L adsorbent miktarında ve çözeltinin doğal pH'sında (6.68) yürütülmüştür. Sıcaklık 25 °C'de ve karıştırma hızı 200 rpm'de sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



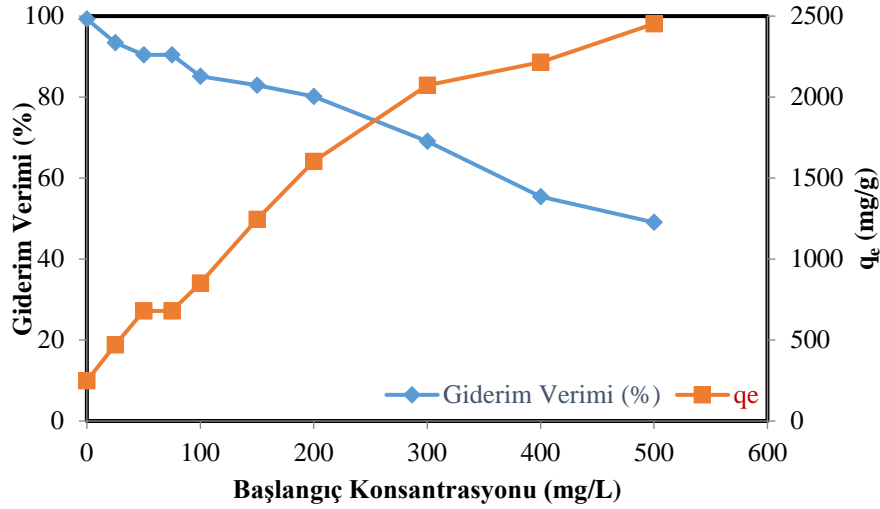
Şekil 3. Temas süresinin boya giderim verimi üzerindeki etkisi  
(C<sub>0</sub>: 200 mg/L, m: 1 gr/L, Karıştırma Hızı: 250 rpm, T: 25 °C, pH: 6.68)

Şekil 3'de metilen mavisinin *Diospyros kaki L.* kabuklarına adsorpsiyonun başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleştiği sonra dereceli olarak yavaşlayıp dengeye geldiği görülmektedir. Giderim verimi 30. dakikada %62.80 iken 60. dakikada %73.59 ve 240. dakikada %80.86'dır. Başlangıçta boya moleküllerinin hızlı adsorpsiyonunun nedeni, adsorbent yüzeyinde çok sayıda serbest aktif bölgelerin var olmasıdır (Saxeno ve ark., 2020). Temas süresinin artmasıyla boya giderim verimi dereceli olarak yavaşlamış ve aktif bölgelerin doygunluğa ulaşmasıyla sabit hale gelmiştir. Bu durum uzun temas sürelerinde adsorbentin aktif olmadığını bir göstergesidir (Bingul ve Adar, 2023).

### Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Başlangıç boya konsantrasyonunun giderim verimi üzerindeki etkisi, adsorbent yüzeyindeki mevcut aktif bölgeler ile kirletici konsantrasyonu arasındaki doğrudan ilişkiye bağlıdır. Çalışmada,

başlangıç boya konsantrasyonunun adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisini belirlemek için 25 ile 500 mg/L arasında değişen farklı metilen mavisi başlangıç konsantrasyonlarında denemeler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4’de grafiksel olarak verilmiştir.

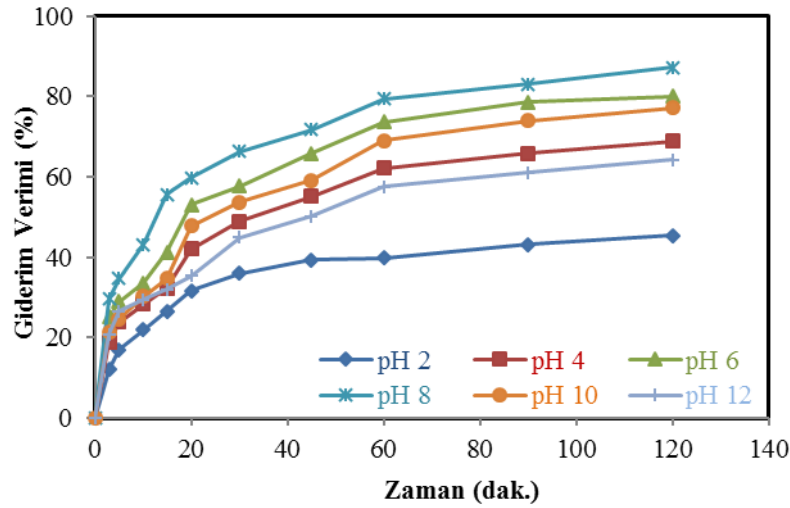


Şekil 4. Başlangıç boya konsantrasyonunun zamanın fonksiyonu olarak giderim verimi üzerindeki etkisi (m: 1 gr/L, T: 25 °C, Karıştırma Hızı: 250 rpm, pH: 6.68)

Şekil 4’de boya giderim veriminin, başlangıç boya konsantrasyonunun 25 mg/L’den 500 mg/L’ye artmasıyla %99.27’den %45.05’e düştüğü görülmektedir. Düşük başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında adsorbent yüzeyinde aktif bölge fazla olduğundan yüksek giderim verimi elde edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi süresince adsorbent miktarının değişmediği varsayılırsa, konsantrasyon arttıkça adsorbent yüzeyinin doygunluğu ve adsorplanan katmanlar ile kalan boya moleküller arasındaki olası itici kuvvet nedeniyle giderim verimi düşmüştür (Chikri ve ark., 2020). Ancak başlangıç boyar madde konsantrasyonu 25 mg/L’de adsorbe edilen boya miktarı 469.16 mg/g iken 500 mg/L’de bu miktar 2452.51 mg/g’a artmıştır. Adsorbe edilen boya miktarının konsantrasyondaki artışla artması, boyanın sulu ve katı fazlar arasındaki kütle transfer direncini aşmak için başlangıç konsantrasyonunun yarattığı yüksek itici güçten kaynaklanıyor olabilir (Ahmad ve ark., 2009).

#### Başlangıç pH’sının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

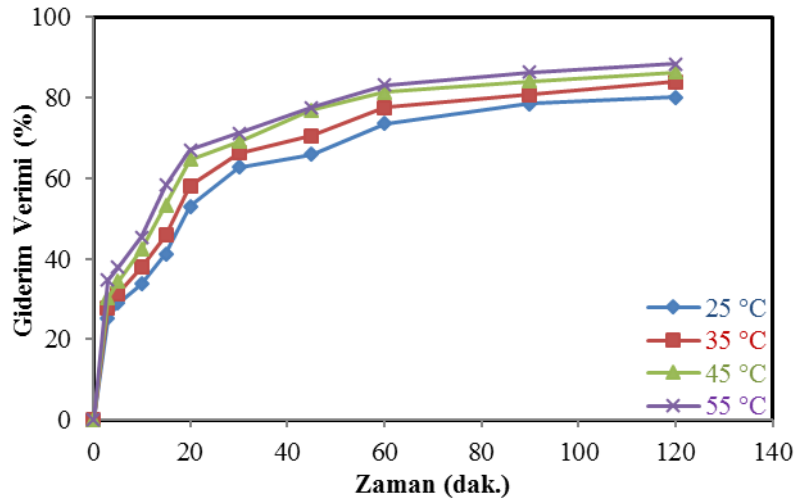
Başlangıç pH’sı, hem kirletici hem de adsorbent özelliği ve yapısı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir ve bu nedenle adsorpsiyon sürecini etkileyen önemli bir parametredir (Wang ve ark., 2020). Başlangıç pH’sının metilen mavisi adsorpsiyonu üzerindeki etkisi pH 2-12 aralığında 200 mg/L boyar madde konsantrasyonu ve 1 g/L adsorbent miktarı için 120 dakikalık temas süresinde incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5’de grafiksel olarak verilmiştir. Metilen mavisinin *Diospyros kaki L.* kabuklarına adsorpsiyonunda çözeltinin başlangıç pH’sı arttıkça giderim verimi artmıştır. Boya giderim verimi pH 2’de %45.36; pH 6’da %80.12 ve pH 10’da %77.22’dir. En yüksek giderim verimi pH 8’de %87.2 olarak elde edilmiştir. Düşük pH’larda, adsorbent üzerindeki pozitif yüklü yüzey alanı, elektrostatik itme nedeniyle katyonik boyaların adsorpsiyonunu desteklemez. Adsorpsiyon sisteminin pH’sı arttıkça, negatif yüklü alanların sayısı artarken pozitif yüklü alanların sayısı azalmaktadır. Bu negatif yüklü gruplar, elektrostatik kuvvetler aracılığıyla katyonik bir boya olan metilen mavisini kolayca çekmekte ve yüksek giderim verimine neden olmaktadır (El Bindary et al., 2022).



Şekil 5. Başlangıç pH'sının zamanın fonksiyonu olarak boya giderim verimi üzerindeki etkisi (C<sub>0</sub>: 200 mg/L, Karıştırma Hızı: 250 rpm, m: 1 gr/L, T: 25 °C)

### Sıcaklığın Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Sıcaklık, kirleticilerin sudaki çözünürlüğünü ve ayrışma derecesini ve dolayısıyla adsorpsiyon sürecini etkileyen önemli bir faktördür (Qian ve ark., 2017). Sıcaklığın metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi 25-55 °C aralığında incelenmiş ve elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 6'da verilmiştir.



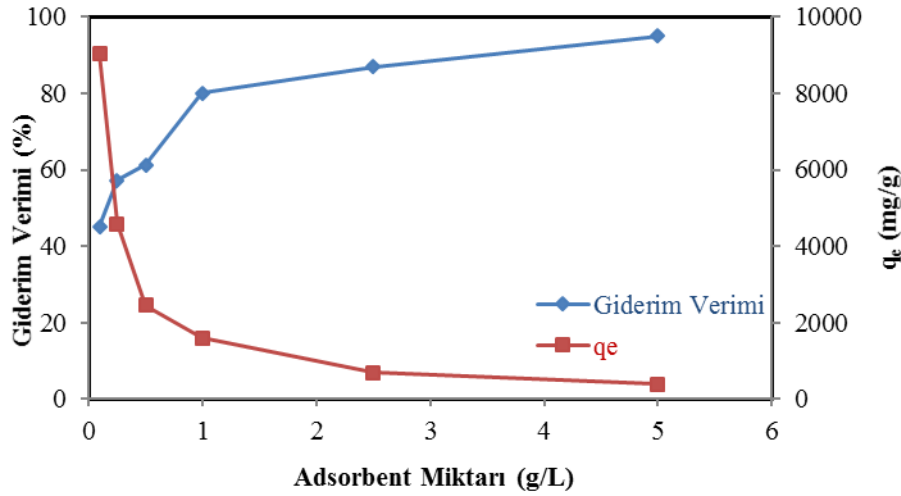
Şekil 6. Sıcaklığın zamanın fonksiyonu olarak boya giderim verimi üzerindeki etkisi (C<sub>0</sub>: 200 mg/L, Karıştırma Hızı: 250 rpm, m: 1 gr/L, pH: 6.68)

Şekil 6'da sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmektedir. 25 °C'de metilen mavi giderim verimi %78.57 iken sıcaklığın 55 °C'ye çıkarılması ile %88.47'e çıkmıştır. Bu durum sıcaklık arttıkça boya moleküllerinin adsorbent ile çarpışma ve difüzyon hızının artmasına bağlanabilir (Wang ve ark., 2020). Ancak 35 °C'den yüksek sıcaklıklarda sıcaklık arttıkça boyanın çözünürlüğü artmış, bu da çözünen madde ile çözücü arasındaki etkileşimin çözünen madde ile adsorbent arasındaki etkileşimden daha güçlü olmasına neden olmuş ve çözünenin adsorpsiyonunu daha zor hale getirmiştir (Bingül, 2021). Sıcaklık arttıkça boya giderim veriminin artan bir eğilim göstermesi adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir.

### Adsorbent Miktarının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Adsorbent miktarı, adsorbent adsorplama kapasitesini belirlediği için adsorpsiyon proseslerinde önemli bir işletme parametresidir. *Diospyros kaki* L. kabuk miktarının metilen mavisinin sulu

çözeltilerden giderim verimi üzerindeki etkisi 0.1-5 g/L arasında değişen 6 farklı adsorbent miktarı ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 7’de grafiksel olarak verilmiştir.

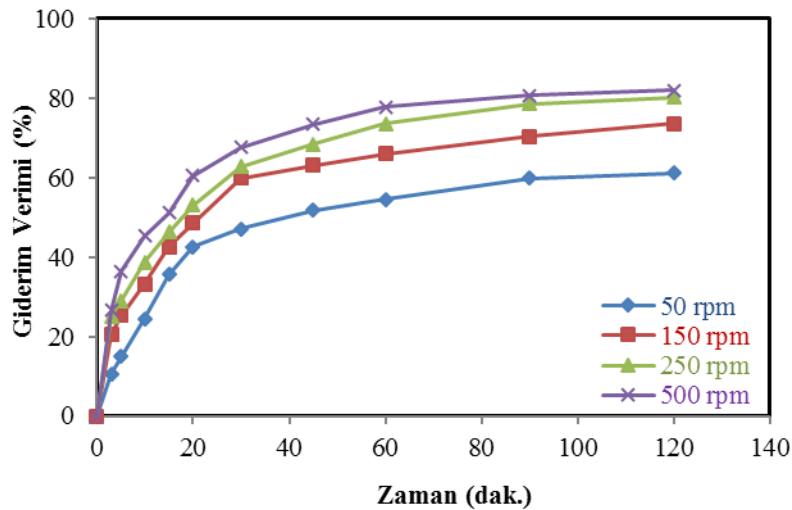


Şekil 7. Adsorbent miktarının zamanın fonksiyonu olarak boya giderim verimi üzerindeki etkisi (C<sub>0</sub>: 200 mg/L, Karıştırma Hızı: 250 rpm, T: 25°C, pH: 6.68)

Şekil 7’de metilen mavi giderim veriminin adsorbent miktarının 0.1 g/L’den 5 g/L’ye artmasıyla %45.13’den %95.06’ya arttığı görülmektedir. Adsorbent miktarı arttıkça boya giderim verimindeki artış, adsorpsiyon işlemi için adsorbent yüzey ve gözenek hacmindeki artıştan kaynaklanmaktadır (Kul, 2021). Bununla birlikte, adsorbent miktarının 0.1 g/L’den 5 g/L’ye çıkarılmasıyla adsorbe edilen metilen mavi boya miktarı 9027.35 mg/g’dan 380.29 mg/g’a düşmüştür. Denemelerde boya konsantrasyonu sabit olduğundan adsorbent miktarı arttıkça adsorplayacak alanda arttığından birim adsorbent başına adsorplanan boya miktarı azalmaktadır.

### Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Verimi Üzerindeki Etkisi

Karıştırma, adsorbent partikülleri ile adsorbat moleküllerinin çözeltide hareket etmesini sağlayarak çözünen maddenin çözeltideki dağılımını ve dış sınır filminin oluşumunu etkiler. Böylece adsorpsiyon sürecini hızlandırır (Rida ve ark., 2013). Bu nedenle, 50, 150, 250 ve 500 rpm karıştırma hızlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi 25 °C’de, 200 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda 120 dakikalık temas süresi için incelenmiş ve elde edilen veriler Şekil 8’de grafiksel olarak verilmiştir.



Şekil 8. Karıştırma hızının zamanın fonksiyonu olarak boya giderim verimi üzerindeki etkisi (C<sub>0</sub>: 200 mg/L, m: 1 gr/L, T: 25 °C, pH: 6.68)

Karıştırma hızı 50 rpm’den 250 rpm’ye çıkarken, boya giderme verimi %61.09’dan %80.12’ye yükselmiş ve 250 rpm’den yüksek karıştırma hızında giderim verimi çok fazla artmamıştır. Karıştırma

hızının artmasıyla adsorbent ile boya molekülü arasındaki etkileşimin artması ve adsorbent etrafında oluşan difüzyon tabakasının azalması nedeniyle giderim verimi artmıştır (Bingul ve ark., 2016; de Farias Silva et al., 2020; Saxena et al., 2020). Alam ve ark. (2022) tarafından yapılan çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

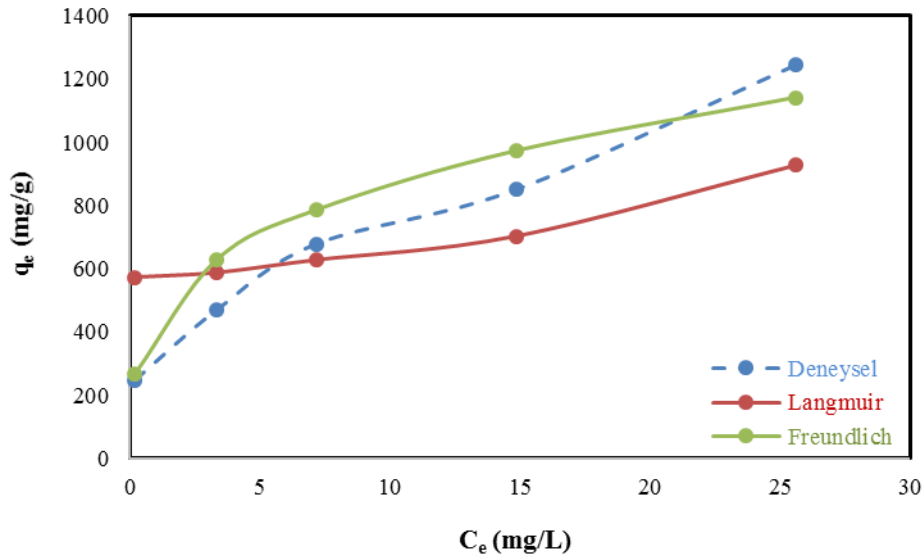
### Adsorpsiyon İzotermeleri

Denge ilişkilerinin genel adı olan adsorpsiyon izotermeleri, kirleticilerin adsorban malzemelerle nasıl etkileşime girdiğini açıkladığından, adsorpsiyon mekanizmasının optimizasyonu, yüzey özelliklerinin ve adsorbent kapasitelerinin belirlenmesi ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için önemlidir (Kyzas ve Bikiaris, 2017). Çalışmada, adsorpsiyonun izotermal davranışı Langmuir ve Freundlich modelleri kullanılarak tanımlanmış ve Şekil 9'da grafiksel olarak gösterilmiştir. Langmuir izoterm modeli Eşitlik 3, Freundlich izoterm modeli Eşitlik 4 ile elde edilmektedir (İrdemez ve ark. 2022).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L C_e} \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Burada;  $q_m$  maksimum adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),  $k_L$  Langmuir sabitini (L/mg),  $K_F$  Freundlich sabitini ve  $n$  heterojenlik faktörünü ifade etmektedir.



Şekil 9. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen sonuçların adsorpsiyon izoterm modellerine uygunluğu

Eşitlik (3) kullanılarak  $K_L$  ve  $q_m$  değerleri, Eşitlik (4) kullanılarak  $K_F$  ve  $n$  değerleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1'den deneysel verilerin Freundlich izotermine daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Freundlich izotermi, moleküllerin adsorpsiyon sırasında etkileşime girdiği heterojen sistemleri tanımlar.  $n$  heterojenliği ifade eden bir katsayıdır ve 1'den büyük olması, adsorpsiyon sürecinin fiziksel olduğunu gösterir (Musa ve ark., 2024).

Çizelge 1. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

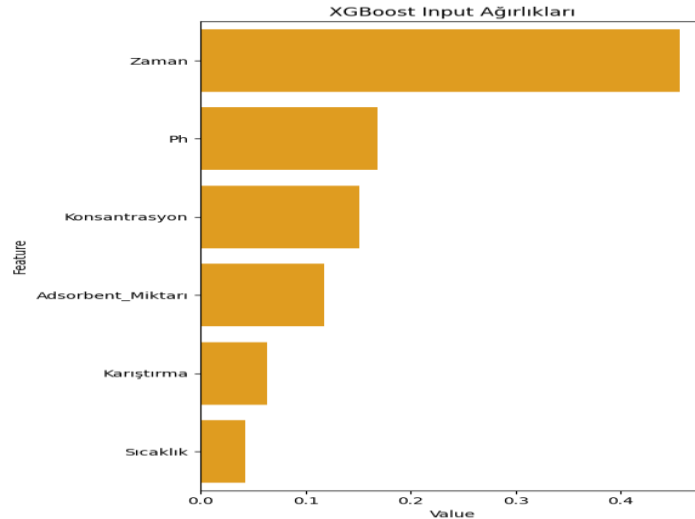
Parametreler	Langmuir			Freundlich	
	$q_m$ mg/g	$K_L$ L/mg	$R^2$	$n$	$K_F$ $R^2$
	263.158	1.086	0.88	3.41	110.357 0.971

### Yapay Sinir Ağı ile Modellenme

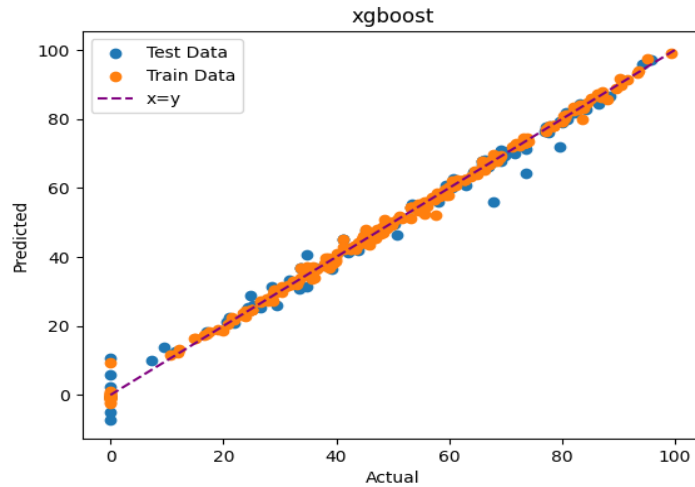
YSA'ları *Diospyros kaki L.* ile metilen mavi boyar maddesinin sulu çözeltiden giderimini modellemek için kullanılmıştır. *Diospyros kaki L.* adsorbanının adsorpsiyon kapasitesini tahmin etmek



için, sinir ağına laboratuvar ölçeğinde elde edilen toplam 319 veri noktasından oluşan deneysel veri seti verilmiştir. Verilerin %30 test için %70'i eğitim ve doğrulama için kullanılmıştır. Adsorbent miktarı, pH, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve temas süresi parametrelerine dayalı 6 nöron kullanılarak çıkış katmanında giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 11). Modelleme için derin öğrenme ve xgboost algoritmaları kullanılmış elde edilen veriler Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2'de görüldüğü gibi, en küçük MSE ve en büyük  $R^2$  değerleri xgboost algoritması ile elde edilmiştir. xgboost algoritması için MSE 6.99 ve  $R^2$  0.99969'dur (Şekil 12).



Şekil 11. xgboost algoritması için girdi ağırlıkları



Şekil 12. Deneysel verilere karşılık YSA ile tahmin edilen boya giderim yüzdeleri

Çizelge 2. Derin öğrenme ve xgboost algoritmaları için YSA modelinin performansını

Algoritma	MSE	$R^2$
xgboost	6.99	0.99044
Derin öğrenme	115.133	0.83739

## SONUÇ

Bu çalışmada *Diospyros kaki L.* kabuklarının adsorpsiyon kapasitesi ve sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde adsorbent olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Temas süresi, sıcaklık, karıştırma hızı, pH ve adsorbent miktarı arttıkça boya giderim etkinliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Sulu çözeltinin en yüksek boya giderimine sahip pH aralığının 8-12 olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte metilen mavi giderim verimi, başlangıç boya konsantrasyonunun artmasıyla azalmışken *Diospyros kaki L.* kabuklarının birim adsorbent başına adsorpladığı boya miktarı artmıştır. Sıcaklık arttıkça giderim

veriminin artması metilen mavi boyasının *Diospyros kaki L.* kabuklarına adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermiştir. Deneysel veriler Freundlich izotermi ile uyumlu olup  $n$  değerinin 1'den büyük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermiştir. *Diospyros kaki L.* kabuğu ile sulu çözeltiden metilen mavisini gideriminin tahmini için, en küçük MSE ve en büyük  $R^2$  değerleri xgboots algoritması için sırasıyla 6.99 ve 0.99969 olarak elde edilmiş ve xgboots algoritması en uygun eğitim algoritması olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar, *Diospyros kaki L.* kabuğunun sulu çözeltiden boya giderimi için düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılabilceğini ve YSA analizi, sulu çözeltiden boya adsorpsiyonunun verimli simülasyonunun ve tahmininin sinir ağı modellemesi yoluyla elde edilebileceğini ortaya koymuştur.

## KAYNAKLAR

- Ahmad A., Rafatullah M., Sulaiman O., Ibrahim M. H., and Hashim R. (2009) Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (1), 357–365,
- Alam, M. Z., Bari, M. N., & Kawsari, S. (2022). Statistical optimization of Methylene Blue dye removal from a synthetic textile wastewater using indigenous adsorbents. *Environmental and Sustainability Indicators*, 14, 100176.
- Azari, A., Nabizadeh, R., Mahvi, A. H., Nasser, S. (2023). Magnetic multi-walled carbon nanotubes-loaded alginate for treatment of industrial dye manufacturing effluent: adsorption modelling and process optimisation by central composite face-central design. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(7), 1509-1529.
- Bhatti, H. N., Safa, Y., Yakout, S. M., Shair, O.H., Iqbal, M., Nazir, A. (2020). Efficient removal of dyes using carboxymethyl cellulose/alginate/polyvinyl alcohol/rice husk composite: adsorption/desorption, kinetics and recycling studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 150, 861-870.
- Bingül, Z. (2021). The use of waste green tea leaves for crystal violet adsorption: kinetic, equilibrium and thermodynamics studies. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 11(4), 2645-2659.
- Bingul, Z., Adar, E. (2023). Usability of spent *Salvia officinalis* as a low-cost adsorbent in the removal of toxic dyes: waste assessment and circular economy. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(18), 6130-6145.
- Bingul, Z., Gurbuz, H., Aslan, A., Ercisli, S. (2016). Biosorption of zinc (ii) from aqueous solutions by nonliving lichen biomass of *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 15(12).
- Chikri, R., Elhadiri, N., Benchanaa, M., El Maguana, Y. (2020). Efficiency of sawdust as low-cost adsorbent for dyes removal. *Journal of Chemistry*, (1), 8813420.
- Çimen Mesutoğlu, Ö. (2024). The use of artificial neural network for modelling adsorption of Congo red onto activated hazelnut shell. *Environmental Monitoring and Assessment*, 196(7), 630.
- De Farias Silva, C. E., da Gama, B. M. V., da Silva Gonçalves, A. H., Medeiros, J. A., de Souza Abud, A. K. (2020). Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 32(6), 351-359.

- De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40.
- El-Bindary, M. A., El-Desouky, M. G., El-Bindary, A. A. (2022). Adsorption of industrial dye from aqueous solutions onto thermally treated green adsorbent: A complete batch system evaluation. *Journal of Molecular Liquids*, 346, 117082.
- Ghaedi, A. M., Vafaei, A. (2017). Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 245, 20-39.
- Ibrahim, M., Haider, A., Lim, J. W., Mainali, B., Aslam, M., Kumar, M., Shahid, M.K. (2024). Artificial neural network modeling for the prediction, estimation, and treatment of diverse wastewaters: A comprehensive review and future perspective. *Chemosphere*, 142860.
- İrdemez, Ş., Özyay, G., Torun, F. E., Kul, S., Bingül, Z. (2021). Comparison of bomaplex blue CR-L removal by adsorption using raw and activated pumpkin seed shells. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 29(2), 199-216.
- İrdemez, Ş., Yeşilyurt, D., Ekmekyapar Torun, F. (2022). Investigation of Manganese Ion Removal from Waters Using Sewage Sludge Ash. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol*, 41(9).
- Javed, A., Islam, M., Al-Ghamdi, Y. O., Iqbal, M., Aljohani, M., Sohni, S., Shah, S. S. A., Khan, S. A. (2024). Synthesis of oxidized carboxymethyl cellulose-chitosan and its composite films with SiC and SiC@ SiO<sub>2</sub> nanoparticles for methylene blue dye adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*, 256, 128363.
- Karlaftis, M. G., Vlahogianni, E. I. (2011). Statistical methods versus neural networks in transportation research: Differences, similarities and some insights. *Transportation Research Part C: Emerging Technologies*, 19(3), 387-399.
- Kul, S. (2021). Removal of Cu (II) from aqueous solutions using modified sewage sludge ash. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(12), 3795-3806.
- Kyzas, G.Z., Bikiaris, D.N., Mitropoulos, A.C. (2017). Chitosan adsorbents for dye removal: a review. *Polymer International*, 66(12), 1800-1811.
- Li, D., Sun, L., Yang, L., Liu, J., Shi, L., Zhuo, L., Ye T., Wang, S. (2024). Adsorption behavior and mechanism of modified *Pinus massoniana* pollen microcarriers for extremely efficient and rapid adsorption of cationic methylene blue dye. *Journal of Hazardous Materials*, 465, 133308.
- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L. (2013). Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(2), 361-368.
- Musa, M. A., Chowdhury, S., Biswas, S., Alam, S. N., Parvin, S., Sattar, M. A. (2024). Removal of aqueous methylene blue dye over *Vallisneria Natans* biosorbent using artificial neural network and statistical response surface methodology analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 393, 123624.
- Qian, J., Shen, M., Wang, P., Wang, C., Li, K., Liu, J., Lu, B., Tian, X. (2017). Perfluorooctane sulfonate adsorption on powder activated carbon: effect of phosphate (P) competition, pH, and temperature. *Chemosphere*, 182, 215-222.
- Reynel-Ávila, H. E., Aguayo-Villarreal, I. A., Diaz-Muñoz, L. L., Moreno-Pérez, J., Sánchez-Ruiz, F. J., Rojas-Mayorga, C. K., Mendoza-Castillo, D. I., Bonilla-Petriciolet, A. (2022). A review of the modeling of adsorption of organic and inorganic pollutants from water using artificial neural networks. *Adsorption Science & Technology*, 2022, 9384871.

- Rida, K., Bouraoui, S., Hadnine, S. (2013). Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Applied Clay Science*, 83, 99-105.
- Saxena, M., Sharma, N., Saxena, R. (2020). Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Surfaces and Interfaces*, 21, 100639.
- Teğın, İ., Demirel, M. F., Alacabey, İ., Yabalak, E. (2024). Investigation of the effectiveness of waste nut shell-based hydrochars in water treatment: a model study for the adsorption of methylene blue. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(9), 10399-10412.
- Türkoğlu, S., Kepekçi, R. A., Keskinan, O. (2023). *Diospyros kaki L.* kabukları sulu ekstraktı kullanılarak çinko oksit nanopartiküllerinin yeşil sentezi ve karakterizasyonu. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 38(3), 603-611.
- Umesh, A. S., Puttaiahgowda, Y. M., Thottathil, S. (2024). Enhanced adsorption: reviewing the potential of reinforcing polymers and hydrogels with nanomaterials for methylene blue dye removal. *Surfaces and Interfaces*, 104670.
- Wang, X., Chen, A., Chen, B., Wang, L. (2020). Adsorption of phenol and bisphenol A on river sediments: Effects of particle size, humic acid, pH and temperature. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 204, 111093.
- Wazir, M. B., Daud, M., Ali, F., Al-Harhi, M. A. (2020). Dendrimer assisted dye-removal: A critical review of adsorption and catalytic degradation for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113775.
- Yildiz, E., Yilmaz, A., Gurbuz, O., Alibas, I. (2024). Effect of drying methods and pre-treatments on bioactive potential of persimmon (*Diospyros kaki L.*). *Journal of Food Measurement and Characterization*, 18(3), 2014-2029.

**To Cite:** Derse, O. & Göçmen Polat, E. (2025). Municipal Solid Waste Landfill Site Selection: Integrating Multi-Criteria Decision-Making Methods and Mathematical Modelling - A Case Study. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 147-158.

## **Municipal Solid Waste Landfill Site Selection: Integrating Multi-Criteria Decision-Making Methods and Mathematical Modelling - A Case Study**

Onur DERSE<sup>1</sup>, Elifcan GÖÇMEN POLAT<sup>2</sup>

### **Highlights:**

- Landfilling of MSW has been addressed.
- Fuzzy-AHP is utilized to decide the weights.
- TOPSIS is conducted to rank the alternative landfill districts.

### **Keywords:**

- Landfilling of municipal solid waste
- MCDM
- Fuzzy-AHP
- TOPSIS
- Location selection

### **ABSTRACT:**

Increasing solid waste amount arisen from the urbanization and population growth is an inevitable outcome in many countries. Solid waste has become one of the serious environmental problems and peculiar solid waste pathways are required to prevent contamination of environment. The optimal planning of the waste management should comprise the operations such as minimization, collection, landfilling and recycling of the waste. Also, location selection for landfill of municipal solid waste (MSW) is an effective step even essential, due to growing area shortage for waste disposal. In this respect, landfilling of MSW has been addressed in Tunceli, Turkey using an integrated approach. The Fuzzy Analytical Hierarchy Process (Fuzzy-AHP), a multi-criteria decision-making (MCDM) method, is utilized to decide the weights of the environmental, technical, economic, and social criteria regarding uncertainty. Then, the Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution (TOPSIS) is conducted to rank the alternative landfill districts. Finally, the sub locations of selected district are mathematical modelled regarding transport cost, investment cost and demand with an integer linear programming model. The computational results indicate the proposed method effectiveness with a systematic approach by integrating MCDM and mathematical modelling.

<sup>1</sup>Onur DERSE ([Orcid ID: 0000-0002-4528-1999](https://orcid.org/0000-0002-4528-1999)), Tarsus University, Faculty of Engineering, Department of Industrial Engineering,

<sup>2</sup>Elifcan GÖÇMEN POLAT ([Orcid ID: 0000-0002-0316-281X](https://orcid.org/0000-0002-0316-281X)), Munzur University, Faculty of Engineering, Department of Industrial Engineering,

\*Corresponding Author: Elifcan GÖÇMEN POLAT, e-mail: elifcangocmen@munzur.edu.tr



## INTRODUCTION

Urbanization, living standards, population expansion bring about the waste generation in the world (Minghua et al., 2009). Some researchers address that the cause of the generated waste is income and size of the family (Sujauddin et al., 2008). Waste management is one of the most critical issues due to the increasing waste generated each year (Ghiani et al., 2014). Waste management operations are mainly not conducted optimally due to improper collecting and routing decisions (Hazra and Goel, 2009). Although waste management comprises the minimization, collecting, transferring, and recycling of the waste, most municipalities organize the only waste collection using door to door and mixed techniques (Seyring et al., 2016) and unsanitary landfilling (Tınmaz & Demir, 2006). Increasing MSW generated by population growth is especially great problem not only this municipality but also all the world (Alfaia et al., 2017). Municipalities are not able to deal with this increasing waste stream on city centres (Rathi, 2006). To handle with large waste amount and ensuring a clean environment is required for the optimal management of MSW (Rabbani et al., 2018). Although MSW management is getting attraction in recent years, the installation of the waste facilities requires financial supports. This is associated with the expensive collection processes and recycling systems. Thus, uncontrolled MSW is the main source of most issues in developing countries (Joshi & Ahmed, 2016). The proper MSW management minimizes the waste amount and related problems and maximizes the energy production (Yousefloo & Babazadeh, 2020). MSW management includes collecting, transfer, treatment, recovery, and disposal activities (Bertanza et al., 2018). Although waste collection is an important part of MSW network to minimize emissions and energy utilization (Jaunich et al., 2016; Mora et al., 2014), landfilling is one of the most well-known treatment techniques (Ayvaz-Cadaroglu et al., 2019). However, the lack of landfill can bring about undesired aspects for the environment, human health and thus, main challenge is to demonstrate the effectiveness of landfilling for a real case study.

The motivation of this study is to examine the generation and composition of MSW and improve the MSW system in Tunceli. According to Tunceli Province 2019 Environmental Report, there is no regular MSW landfilling facility in Tunceli. Solid waste storage area also brings about the different environmental pollution types and these pollutants cause the concern for human health. Leachates from this area mix with the city's river and streams and hurt the quality of the water sources, causing great reactions from the public, especially in the village next to the storage area. Besides, a suggestion by the following paper is the other motivation of this paper: Zamorano et al. (2008) address that environmental, socio-cultural, and economical factors and engineering methods should be handled for selecting the landfill locations. This paper provides the interactions between quantitative and qualitative criteria for the location selection of landfilling facilities. First, with the Fuzzy AHP method, the importance of environmental, economic, social, and technical criteria is evaluated in terms of MSW. Then, using Fuzzy AHP-based TOPSIS, the most optimal area is decided for landfilling. In the last step, sub-locations are mathematically modelled based on the distances, cost, and demand. The main contributions of the paper, to the best of our knowledge, it is the first paper to provide a Municipal Solid Waste Management (MSWM) approach regarding various criteria in an integrated manner. Besides, providing a combined MCDM and mathematical modelling approach is handled for the first time to locate a waste landfilling facility. In addition, real data used in the study demonstrates the effectiveness of the study. Waste amount has increased especially during the coronavirus pandemic in Tunceli. This pandemic boosts the wastes and affects the living standards and environment (Göçmen, 2020). The next years can handle with the waste amount increases regarding the environmental issues. This increase also brings about medical and environmental risks (Singh et al.,

2020). One of the critical aims in the context of waste management is where to establish the waste facility location for landfill. Most research studies examine the important metrics affecting waste management (Guerrero et al., 2013). In recent years, many researchers have been studied the location of the waste facilities. Higgs (2006), address the waste facility location using geographical information systems (GIS) and multi-criteria evaluation techniques. Darmian et al. (2020), address the optimization model to collect the MSW in Iran. A mathematical model of MSW transport system to minimize waste transportation time and cost is addressed (Monzambe et al., 2021). Polat (2021) investigates the medical waste treatment centre in Turkey using fuzzy modelling. Waste planning at the city level is examined regarding waste location and routing decisions. Most researchers address the waste collection using mathematical modelling (Valizadeh, 2020; Xue et al., 2015; Aliahmadi et al., 2020). In addition, a comprehensive MSW management is conducted utilizing the mathematical modelling approach by researchers (Lee et al., 2016; Ayvaz-Cavdaroglu et al., 2019; Asefi & Lim, 2017). Besides, mathematical modelling is also used for minimizing total cost (Salvia et al., 2002), maximizing the financial value (Münster & Meibom, 2011) and incorporating the optimal method in waste management (Rathi, 2007). MCDM is mainly used to solve MSWM problems (Singh, 2019). Selection of the optimal transportation firm is addressed using Fuzzy AHP-TOPSIS methodology in the waste management (Gumus, 2009) and decision making for solid waste management considering sustainable expansion is conducted using AHP based fuzzy TOPSIS (Pires et al., 2011). Ekmekçioğlu et al. (2010), use fuzzy AHP and TOPSIS to select site of MSW in Turkey. Demesouka et al. (2013) utilize the AHP and TOPSIS methods for MSW landfills. Bilgilioğlu et al. (2021) address the MSWM site using GIS and AHP. They evaluate the optimal sites using topographical, hydrological, geomorphological, infrastructural, and auxiliary criteria. Zarin et al. (2021) investigate the optimal solid waste landfill area using MCDM. Makonya & Msabi (2021) determine the optimal landfill sites using GIS based MCDM. The present work has some advantages comparing the preliminary papers in the literature (i) location selection for landfilling is handled considering the decision maker's assignments based on the experience and technical information (ii) the weights of environmental, economic, social, and technical criteria and ten sub criteria are obtained utilizing pairwise comparison via fuzzy-AHP method (iii) ranking of the candidate landfill locations are ensured via TOPSIS method.

## MATERIALS AND METHODS

In this study, the model developed with the FAHP based TOPSIS technique and mathematical programming model. The proposed approach is recommended by incorporating the performance metrics to the mathematical modelling (Derse & Göçmen, 2019). To evaluate these determined alternatives, the criteria for the identified alternative areas are created after a detailed literature review and expert opinions. Waters criteria are obtained from the Tunceli Province 2019 Environmental Report. It is stated that Flora is concentrated in Tunceli Center, Ovacık, Pülümür, Hozat and Nazımiye districts. The forests are concentrated in Tunceli Center, Ovacık, Pülümür, Hozat and Nazımiye districts. The fauna is concentrated in Munzur Valley and its surroundings and Pülümür Stream. Therefore, the regions where the fauna is concentrated are assumed to be Tunceli Center, Ovacık and Pülümür. Based on this information, biodiversity scoring is obtained. Total agricultural field data is obtained from Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Forestry, Tunceli Directorate of Provincial Agriculture and Forestry Population values are obtained from T. C. Tunceli Governorship. The amount of waste (taking into account the amount of collected medical waste) is obtained by the Tunceli Province 2019 Environmental Status Report Data and agro-ecological sub-regions of Tunceli province are obtained by Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Forestry, Tunceli Directorate

of Provincial Agriculture and Forestry. These values are entered into the system as soil and topography data. The determined criteria are categorized as environmental, economic, social, and technical:

**Environmental consideration:** Improper MSW management adversely affects the biodiversity. Landfill management has a critical role on biodiversity preservation (Weng et al., 2015). Biodiversity management efforts focus on the mitigate the MSW effects. Distance from water resources are the most sensitive criteria (Cheng & Thompson, 2016). The dominant field is agriculture in the region. Agricultural fields are degenerated with huge amount of MSW. As environmental criteria, water resources (Shariati et al., 2014), biodiversity (Kharat et al., 2016), and agricultural areas are determined.

**Social consideration:** Rapid growth of population bring about the increase of generated waste. The variability of MSW amount is highly affected with population (Gomez et al., 2008). Public acceptance is related with risk perceptions and trust (Liu et al., 2019). Thus, landfilling operations should ensure a proper benefit and risk rates. Public acceptance (Kharat et al., 2016) and population criteria were determined as social criteria.

**Technical consideration:** Soil and topography is important due to the spreading of wastes on soils cause the environmental risks. Waste-soil interactions should be balanced before the installation of the facility. Soil and topography (Kharat et al., 2016) and waste amount (Shariati et al., 2014) are determined as technical criteria.

**Economic consideration:** Critical economic sub criteria should be examined for a location selection problem. Waste landfill site is selected based on the lower land value and operation cost. Road network/access (Kharat et al., 2016), land value (Ali et al., 2021), operation &reclamation cost (Shariati et al., 2014) are determined as economic criteria.

### Fuzzy AHP

The AHP (Analytical Hierarchy Process) method was developed by Saaty (1980). The AHP method is based on ranking the alternatives by comparing them according to different criteria. The lack of AHP is to be unable to handle the uncertainty for the comparison. Therefore, the fuzzy AHP approach was developed using Zadeh's (1965) Fuzzy Set Theory to reduce the negative effects of classical AHP. In this study, the extended Fuzzy AHP method developed by Chang (1996) is used.

### TOPSIS

The TOPSIS, presented first by Hwang & Yoon (1981), ensures that the best alternative should be closest to the positive ideal solution and on the other hand the farthest from the negative ideal solution (Shukla et al., 2017). TOPSIS method consists of 6 steps. The steps of the TOPSIS method are discussed below (Ren et al., 2007).

#### Step 1: Creating the decision matrix (A) (Equation 1)

$$A' = [A'_{ij}]_{n \times m}, i = 1, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m \quad (1)$$

#### Step 2: Calculate the normalized decision matrix (Equation 2)

$$r_{ij} = \frac{a_{ij}}{\sqrt{\sum_{k=1}^m a_{kj}^2}} \quad (2)$$

#### Step 3: Creating a Weighted Decision Matrix

In this step, the weights of evaluation factors are decided so that the total of the weights is 1. These determined weights are expressed as  $w_j$ . After the weights are determined, each element of the normalized decision matrix ( $r_{ij}$ ) is multiplied by the weight of the relevant criterion ( $w_j$ ) and the  $V_{ij}$  matrix is formed.  $V_{ij}$  matrix is as in Equation 3.

$$V_{ij} = [w_j \cdot r_{ij}], i = 1, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m \quad (3)$$

Step 4: Determine the negative ideal (Equation 4) and positive ideal (Equation 5) solution from the matrix A.

$$A^- = \{(\min_i v_{ij} | j \in J), (\max_i v_{ij} | j \in J')\} \quad (4)$$

$$A^+ = \{(\max_i v_{ij} | j \in J), (\min_i v_{ij} | j \in J')\} \quad (5)$$

Step 5: Calculate the separation measures

The separation of each alternative by positive ideal is presented as (Equation 6) and the separation of each alternative by negative ideal is presented as (Equation 7):

$$S_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^m (v_{ij} - v_j^+)^2} \quad (6)$$

$$S_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^m (v_{ij} - v_j^-)^2} \quad (7)$$

Step 6: For each alternative, calculate the ratio  $C_i$  as Equation 8

$$C_i^* = \frac{S_i^-}{S_i^- + S_i^+} \quad (8)$$

Finally, the values obtained are organized and importance of the alternatives are determined.

### Mathematical Programming Model

The sub locations of selected district are mathematically modelled regarding transport cost, investment cost and demand. The selected district is obtained via FAHP based TOPSIS. Decision Variables,  $x_{ij}$  is binary decision variable indicating whether there is a move from locations to districts,  $y_j$  is binary decision variable whether the location is established.

#### Sets and Parameters

$i$	set of districts	$i = 1, \dots, I$
$j$	set of locations	$j = 1, \dots, J$
$a$	location capacity for landfill	
$ct$	transportation cost	
$inv$	investment cost	
$s_i$	waste amount of districts	
$d_{ij}$	distance between locations and districts	

#### Objective Function

In the mathematical programming model, the minimization of total of transportation cost and investment cost in Equation (1) are expressed in the objective function.

$z$  is the value of the objective function.

Minimum  $z$

$$\sum_i \sum_j d_{ij} * x_{ij} * ct + \sum_j y_j * inv \quad (1)$$

#### Constraints

Equation (2) expresses that all wastes can be collected. Equation (3) ensures that it is possible travelling between locations and districts where the establishment decision is realized. Equation (4) shows that an assignment must be conducted for each district and represents the potential that can be established. The decision variables in equation (5) are binary decision variables.

$$\sum_j y_j * a \geq s_i, \forall i \quad (2)$$

$$x_{ij} \leq y_j, \forall i, \forall j \quad (3)$$

$$\sum_j x_{ij} = 1, \forall i \tag{4}$$

$$x_{ij}, y_i \in \{0,1\} \tag{5}$$

**RESULTS AND DISCUSSIONS**

In this section, the solution steps of the problem are discussed in detail. First, the weighting of the sub-criteria using the FAHP approach, then the evaluation of the alternatives with the FAHP-based TOPSIS method, and finally the optimization of a site selection for the most suitable area with the integrated mathematical programming model and FAHP-based TOPSIS method are provided. Table 1 shows the comparison matrix of sub- criteria.

**Table 1.** Comparison matrix of sub-criteria

	<b>Waters</b>	<b>Biodiversity</b>	<b>Agricultural Field</b>	<b>Population</b>	<b>Public Acceptance</b>
Waters	(1, 1, 1)	(2, 3, 4)	(3, 4, 5)	(4, 5, 6)	(3, 4, 5)
Biodiversity	(1/4, 1/3, 1/2)	(1, 1, 1)	(5, 6, 7)	(3, 4, 5)	(3, 4, 5)
Agricultural Field	(1/5, 1/4, 1/3)	(1/7, 1/6, 1/5)	(1, 1, 1)	(1/4, 1/3, 1/2)	(1/4, 1/3, 1/2)
Population	(1/6, 1/5, 1/4)	(1/5, 1/4, 1/3)	(2, 3, 4)	(1, 1, 1)	(1/3, 1/2, 1)
Public Acceptance	(1/5, 1/4, 1/3)	(1/5, 1/4, 1/3)	(2, 3, 4)	(1, 2, 3)	(1, 1, 1)
Waste Amount	(1/7, 1/6, 1/5)	(1/5, 1/4, 1/3)	(3, 4, 5)	(1/3, 1/2, 1)	(1, 2, 3)
Soil and Topography	(1/5, 1/4, 1/3)	(1/5, 1/4, 1/3)	(3, 4, 5)	(1/5, 1/4, 1/3)	(1/4, 1/3, 1/2)
Road Network/ Access	(1/8, 1/7, 1/6)	(1/8, 1/7, 1/6)	(2, 3, 4)	(1/6, 1/5, 1/4)	(1/5, 1/4, 1/3)
Land Value	(1/6, 1/5, 1/4)	(1/8, 1/7, 1/6)	(1, 2, 3)	(1/4, 1/3, 1/2)	(1/3, 1/2, 1)
Operation & Reclamation Cost	(1/6, 1/5, 1/4)	(1/8, 1/7, 1/6)	(1, 2, 3)	(1/4, 1/3, 1/2)	(1/6, 1/5, 1/4)

**Table 1.** Comparison matrix of sub-criteria (continued)

	<b>Waste Amount</b>	<b>Soil and Topography</b>	<b>Road Network/ Access</b>	<b>Land Value</b>	<b>Operation &amp; Reclamation Cost</b>
Waters	(5, 6, 7)	(3, 4, 5)	(6, 7, 8)	(4, 5, 6)	(4, 5, 6)
Biodiversity	(3, 4, 5)	(3, 4, 5)	(6, 7, 8)	(6, 7, 8)	(6, 7, 8)
Agricultural Field	(1/5, 1/4, 1/3)	(1/5, 1/4, 1/3)	(1/4, 1/3, 1/2)	(1/3, 1/2, 1)	(1/3, 1/2, 1)
Population	(1, 2, 3)	(3, 4, 5)	(4, 5, 6)	(2, 3, 4)	(2, 3, 4)
Public Acceptance	(1/3, 1/2, 1)	(2, 3, 4)	(3, 4, 5)	(1, 2, 3)	(4, 5, 6)
Waste Amount	(1, 1, 1)	(1/4, 1/3, 1/2)	(2, 3, 4)	(1, 1, 1)	(2, 3, 4)
Soil and Topography	(2, 3, 4)	(1, 1, 1)	(2, 3, 4)	(2, 3, 4)	(2, 3, 4)
Road Network/ Access	(1/4, 1/3, 1/2)	(1/4, 1/3, 1/2)	(1, 1, 1)	(1, 2, 3)	(2, 3, 4)
Land Value	(1, 1, 1)	(1/4, 1/3, 1/2)	(1/3, 1/2, 1)	(1, 1, 1)	(2, 3, 4)
Operation & Reclamation Cost	(1/4, 1/3, 1/2)	(1/4, 1/3, 1/2)	(1/4, 1/3, 1/2)	(1/4, 1/3, 1/2)	(1, 1, 1)

The weights obtained by the FAHP are demonstrated in Table 2. The highest degree of importance is environmental criteria, social criteria, technical criteria, and economic criteria, respectively.

**Table 2.** Weighting of criteria and sub-criteria

<b>Criteria</b>	<b>Weight</b>	<b>Sub-criteria</b>	<b>Weight</b>
Environmental Consideration	0.5433	Waters	0.280052
		Biodiversity	0.236745
		Agricultural Field	0.026577
Social Consideration	0.2014	Population	0.101424
		Public Acceptance	0.099991
Technical Consideration	0.1446	Waste Amount	0.068132
		Soil and Topography	0.076424
Economic Consideration	0.1107	Road Network/Access	0.039265
		Land Value	0.043949
		Operation & Reclamation Cost	0.02744
Total	1	Total	1



Evaluation criteria and alternative locations are compiled to rank in the TOPSIS method and Table 3 demonstrates the comparison matrix of alternative regions' criteria.

**Table 3.** Comparison matrix of alternative regions' criteria

	Environmental Consideration			Social Consideration	
	Waters	Biodiversity	Agricultural Field	Population	Public Acceptance
Tunceli (province centre)	419.241	10	8700	49694	4
Çemişgezek	558.226	5	20200	8347	6
Hozat	34.27	8	7200	6891	7
Mazgirt	71.041	5	26400	8430	6
Nazımiye	9.234	8	4800	3599	8
Ovacık	6.146	10	8180	6998	7
Pertek	117.754	5	28600	11669	5
Pülümür	230.242	10	9100	3760	8

**Table 3.** Comparison matrix of alternative regions' criteria (continued)

	Technical Consideration		Economic Consideration		
	Waste Amount	Soil and Topography	Road Network/ Access	Land Value	Operation & Reclamation Cost
Tunceli (province centre)	53.976	361520	2	750	9000
Çemişgezek	1.635	361520	3	55	5500
Hozat	1.831	415920	5	290	7500
Mazgirt	0.834	361520	2	85	6000
Nazımiye	0.579	415920	2	400	8000
Ovacık	0.116	415920	3	190	7900
Pertek	1.275	361520	2	140	7000
Pülümür	0.754	415920	1	90	6100

With the application of the FAHP based TOPSIS method, the results of the alternatives. Tunceli (province center) is obtained as the most suitable regular MSW facility location ( $C^* 0.770399$ ). Development of a mathematical programming model is conducted using the results of the FAHP based TOPSIS technique. By the integrated mathematical programming model, the most suitable area ( $y_j$ ) are Aktuluk location, İsmet İnönü location and Moğultay location for site selection (Table 4).

**Table 4.** Result of  $y_j$  decision variable and  $x_{ij}$  decision variable

j	$y_j$	i	Aktuluk	İsmet İnönü	Moğultay
Atatürk location	0	Tunceli (province center)			1
Cumhuriyet location	0	Çemişgezek	1		
Moğultay location	1	Hozat	1		
Alibaba location	0	Mazgirt	1		
Aktuluk location	1	Nazımiye		1	
İsmet İnönü location	1	Ovacık			1
Esentepe location	0	Pertek	1		
Yeni location	0	Pülümür		1	

Optimal location planning for the MSW ensure many advantages such as sustainability, clean environment, human health, and recycling. This study deals with the interactions between quantitative and qualitative criteria for the location selection of landfilling facilities regarding the importance of environmental, economic, social, and technical criteria, the distances, cost, and demand. In this study, because of the ranking, the highest degree of importance is environmental criteria, social criteria, technical criteria, and economic criteria, respectively. According to Karasan et al. (2019), the highest degree of importance is social factors, environmental impacts, and economic conditions, respectively for the landfill site selection. Shariati et al. (2014), the highest degree of importance is environmental factors, technical factors, and economic conditions, respectively for the waste dump site selection. Both researchers provide similar rankings except the ranking of environmental and social factors. In

this paper, for considering alternative locations with evaluation criteria, the most suitable location is obtained as Tunceli (province center) using the fuzzy AHP-based TOPSIS method. By examining all sub locations of the Tunceli (province center) three locations are decided to install for the MSW facility. Also, the results are verified using the sensitivity analysis.

### Sensitivity Analysis

This section presents the proposed method effectiveness developing a sensitivity analysis of the proposed mathematical modelling. Sensitivity analysis is conducted to examine the changes in the objective function regarding the changes on the parameters, coefficients. In this section, the model results are examined by changes on the parameter  $a$ . The  $a$  parameter specifies the location capacity. Table 5 presents the effects of this parameter change on the results. Table also shows the results of  $x_{ij}$  decision variables when  $a$  parameter is 50, 100, 125, 150, 175 and 200.

**Table 5.** Change of  $x_{ij}$  decision variable

Change of $x_{ij}$ decision variable for a	a=50			a=100, a=125, a=150		a=175, a=200
	İsmet İnönü	Aktuluk	Moğultay	Aktuluk	Moğultay	İsmet İnönü
Tunceli (province center)			1		1	1
Çemişgezek		1		1		1
Hozat		1		1		1
Mazgirt		1		1		1
Nazımiye	1				1	1
Ovacık			1		1	1
Pertek		1		1		1
Pülümür	1				1	1
Change of $y_j$ decision variable		32035430			16035600	8040140

In this analysis, extra MSW facility is installed when location capacity for landfill is lower than the available capacity and this means extra financial source and investment cost. However, similar results are obtained in some different capacity scenarios. In addition, the use of distances, different costs and waste amounts within the mathematical programming model and the use of many real data increase the effectiveness of the study.

### CONCLUSION

Optimal waste management has a detrimental impact on sustainability and ecological balance all the world. Most of the preliminary papers address the waste treatment methods to mitigate the waste effects on environment. However, waste treatment technologies cannot be optimal due to financial resources. This paper seeks to prevent the negative impacts of the unregular storage of the waste. Landfilling of MSW is the most well-known method to dispose waste. Location selection is the first phase of a landfilling process. Integrated Fuzzy AHP and TOPSIS methods are utilized to decide the main locations for landfilling regarding some environmental, economic, social, and technical criteria. In this study, eight districts of Tunceli are considered in this first phase. The most important criteria in the model are environmental criteria, social criteria, technical criteria, and economic criteria, respectively. The most important sub criteria are obtained as the waters criteria. Following this criteria, biodiversity, population, public acceptance, soil and topography, waste amount, land value, road network/access and agricultural field criteria are obtained, respectively. Tunceli (province centre) is obtained as the most suitable regular solid waste facility location. By the mathematical programming model, the most suitable area is Aktuluk location, İsmet İnönü location and Moğultay location in the centre of the province. The computational results demonstrate the proposed method effectiveness developing a systematic approach by integrating MCDM and mathematical modelling. Limitations and directions for future research are also presented in this section. This study addresses the proposed

alternatives utilizing integrated method, in which generalizing the effectiveness of all alternatives is excluded. Besides, the study only examines the waste management at the city level. Third, this paper focuses the only location aspect of the waste system. Routing of the waste collection vehicles can be addressed in the future works. Finally, some other criteria to select the MSW landfill are included into the model such as soil depth, distance from rivers, drinking wells, wind direction (Eskandari et al., 2012); land prices, climatic condition (Beskese et al., 2015).

## ACKNOWLEDGEMENTS

The study did not receive any funding, and there is no conflict of interest. The authors thank to Tunceli Provincial Directorate of Environment and Urbanization for the data used in this study.

## Conflict of Interest

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

## Author's Contributions

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

## REFERENCES

- Alfaia, R. G. D. S. M., Costa, A. M., & Campos, J. C. (2017). Municipal solid waste in Brazil: A review. *Waste Management & Research*, 35(12), 1195-1209.
- Ali, S. A., Parvin, F., Al-Ansari, N., Pham, Q. B., Ahmad, A., Raj, M. S., & Thai, V. N. (2021). Sanitary landfill site selection by integrating AHP and FTOPSIS with GIS: a case study of Memari Municipality, India. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(6), 7528-7550.
- Aliahmadi, S. Z., Barzinpour, F., & Pishvaei, M. S. (2020). A fuzzy optimization approach to the capacitated node-routing problem for municipal solid waste collection with multiple tours: A case study. *Waste Management & Research*, 38(3), 279-290.
- Asefi, H., & Lim, S. (2017). A novel multi-dimensional modeling approach to integrated municipal solid waste management. *Journal of Cleaner Production*, 166, 1131-1143.
- Ayvaz-Cavdaroglu, N., Coban, A., & Firtina-Ertis, I. (2019). Municipal solid waste management via mathematical modeling: A case study in Istanbul, Turkey. *Journal Of Environmental Management*, 244, 362-369.
- Bertanza, G., Ziliani, E., & Menoni, L. (2018). Techno-economic performance indicators of municipal solid waste collection strategies. *Waste Management*, 74, 86-97.
- Beskese, A., Demir, H. H., Ozcan, H. K., & Okten, H. E. (2015). Landfill site selection using fuzzy AHP and fuzzy TOPSIS: a case study for Istanbul. *Environmental Earth Sciences*, 73(7), 3513-3521.
- Bilgilioglu, S. S., Gezgin, C., Orhan, O., & Karakus, P. (2021). A GIS-based multi-criteria decision-making method for the selection of potential municipal solid waste disposal sites in Mersin, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-17.
- Chang, D. Y., 1996. Applications of the Extent Analysis Method on Fuzzy AHP. *European Journal of Operational Research*, 95(3), 649-655.
- Cheng, C., & Thompson, R. G. (2016). Application of boolean logic and GIS for determining suitable locations for Temporary Disaster Waste Management Sites. *International Journal of Disaster Risk Reduction*, 20, 78-92.
- Darmian, S. M., Moazzeni, S., & Hvattum, L. M. (2020). Multi-objective sustainable location-districting for the collection of municipal solid waste: Two case studies. *Computers & Industrial Engineering*, 150, 106965.

- Demesouka, O. E., Vavatsikos, A. P., & Anagnostopoulos, K. P. (2013). Suitability analysis for siting MSW landfills and its multicriteria spatial decision support system: method, implementation, and case study. *Waste Management*, 33(5), 1190-1206.
- Derse, O., & Göçmen, E. (2019). Transportation mode choice using fault tree analysis and mathematical modeling approach. *Journal of Transportation Safety & Security*, 1-19.
- Ekmekçioğlu, M., Kaya, T., & Kahraman, C. (2010). Fuzzy multicriteria disposal method and site selection for municipal solid waste. *Waste Management*, 30(8-9), 1729-1736.
- Eskandari, M., Homaei, M., & Mahmodi, S. (2012). An integrated multi criteria approach for landfill siting in a conflicting environmental, economical and socio-cultural area. *Waste Management*, 32(8), 1528-1538.
- Ghiani, G., Laganà, D., Manni, E., Musmanno, R., & Vigo, D. (2014). Operations research in solid waste management: A survey of strategic and tactical issues. *Computers & Operations Research*, 44, 22-32.
- Gomez, G., Meneses, M., Ballinas, L., & Castells, F. (2008). Characterization of urban solid waste in Chihuahua, Mexico. *Waste Management*, 28(12), 2465-2471.
- Göçmen, E. (2020). Linear programming with fuzzy parameters for inventory routing problem in effective management of personal protective equipment: a case study of corona virus disease 2019. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-15.
- Gumus, A. T. (2009). Evaluation of hazardous waste transportation firms by using a two step fuzzy-AHP and TOPSIS methodology. *Expert systems with applications*, 36(2), 4067-4074.
- Hazra, T., & Goel, S. (2009). Solid waste management in Kolkata, India: Practices and challenges. *Waste Management*, 29(1), 470-478.
- Higgs, G. (2006). Integrating multi-criteria techniques with geographical information systems in waste facility location to enhance public participation. *Waste Management & Research*, 24(2), 105-117.
- Hwang, C. L., Yoon, P., (1981), Multiple Attribute Decision Making In: Lecture Notes in Economics and Mathematical Systems, Springer-Verlag-Berlin.
- Jaunich, M. K., Levis, J. W., DeCarolis, J. F., Gaston, E. V., Barlaz, M. A., Bartelt-Hunt, S. L., ... & Jaikumar, R. (2016). Characterization of municipal solid waste collection operations. *Resources, Conservation and Recycling*, 114, 92-102.
- Joshi, R., & Ahmed, S. (2016). Status and challenges of municipal solid waste management in India: A review. *Cogent Environmental Science*, 2(1), 1139434.
- Karasan, A., Ilbahar, E., & Kahraman, C. (2019). A novel pythagorean fuzzy AHP and its application to landfill site selection problem. *Soft Computing*, 23(21), 10953-10968.
- Kharat, M. G., Kamble, S. J., Raut, R. D., Kamble, S. S., & Dhume, S. M. (2016). Modeling landfill site selection using an integrated fuzzy MCDM approach. *Modeling Earth Systems and Environment*, 2(2), 53.
- Lee, C. K. M., Yeung, C. L., Xiong, Z. R., & Chung, S. H. (2016). A mathematical model for municipal solid waste management—A case study in Hong Kong. *Waste management*, 58, 430-441.
- Liu, Y., Ge, Y., Xia, B., Cui, C., Jiang, X., & Skitmore, M. (2019). Enhancing public acceptance towards waste-to-energy incineration projects: Lessons learned from a case study in China. *Sustainable Cities and Society*, 48, 101582.
- Makonyo, M., & Msabi, M. M. (2021). Potential landfill sites selection using GIS-based multi-criteria decision analysis in Dodoma capital city, central Tanzania. *GeoJournal*, 1-31.

- Minghua, Z., Xiumin, F., Rovetta, A., Qichang, H., Vicentini, F., Bingkai, L., ... & Yi, L. (2009). Municipal solid waste management in Pudong new area, China. *Waste Management*, 29(3), 1227-1233.
- Monzambe, G. M., Mpofu, K., & Daniyan, I. A. (2021). Optimal location of landfills and transfer stations for municipal solid waste in developing countries using non-linear programming. *Sustainable Futures*, 3, 100046.
- Mora, C., Manzini, R., Gamberi, M., & Cascini, A. (2014). Environmental and economic assessment for the optimal configuration of a sustainable solid waste collection system: a 'kerbside' case study. *Production Planning & Control*, 25(9), 737-761.
- Münster, M., & Meibom, P. (2011). Optimization of use of waste in the future energy system. *Energy*, 36(3), 1612-1622.
- Guerrero, L. A., Maas, G., & Hogland, W. (2013). Solid waste management challenges for cities in developing countries. *Waste Management*, 33(1), 220-232.
- Pires, A., Chang, N. B., & Martinho, G. (2011). An AHP-based fuzzy interval TOPSIS assessment for sustainable expansion of the solid waste management system in Setúbal Peninsula, Portugal. *Resources, Conservation and Recycling*, 56(1), 7-21.
- Polat, E. G. (2021). Medical waste management during coronavirus disease 2019 pandemic at the city level. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-12.
- Rabbani, M., Mokhtarzadeh, M., & Farrokhi-Asl, H. (2018). A new mathematical model for designing a municipal solid waste system considering environmentally issues. *International Journal of Supply and Operations Management*, 5(3), 234-255.
- Rathi, S. (2006). Alternative approaches for better municipal solid waste management in Mumbai, India. *Waste Management*, 26(10), 1192-1200.
- Rathi, S. (2007). Optimization model for integrated municipal solid waste management in Mumbai, India. *Environment and Development Economics*, 12(1), 105-121.
- Ren, L., Zhang, Y., Wang, Y., & Sun, Z. (2007). Comparative analysis of a novel M-TOPSIS method and TOPSIS. *Applied Mathematics Research eXpress*, 2007.
- Republic of Turkey Ministry of Agriculture and Forestry, Tunceli Directorate of Provincial Agriculture and Forestry, URL: <https://tunceli.tarimorman.gov.tr/pdf>.
- Saaty, T. L., 1980. *The Analytic Hierarchy Process: Planning, Priority Setting Resource Allocation*. McGraw-Hill, New York.
- Salvia, M., Cosmi, C., Macchiato, M., & Mangiamele, L. (2002). Waste management system optimisation for Southern Italy with MARKAL model. *Resources, Conservation and Recycling*, 34(2), 91-106.
- Seyring, N., Dollhofer, M., Weißenbacher, J., Bakas, I., & McKinnon, D. (2016). Assessment of collection schemes for packaging and other recyclable waste in European Union-28 Member States and capital cities. *Waste Management & Research*, 34(9), 947-956.
- Shariati, S., Yazdani-Chamzini, A., Salsani, A., & Tamošaitienė, J. (2014). Proposing a new model for waste dump site selection: Case study of Ayerma Phosphate Mine. *Engineering Economics*, 25(4), 410-419.
- Shukla, A., Agarwal, P., Rana, R. S., Purohit, R. (2017). Applications of TOPSIS Algorithm on Various Manufacturing Processes: A Review. *Materials Today: Proceedings*, 4(4), 5320-5329.
- Singh, A. (2019). Solid waste management through the applications of mathematical models. *Resources, Conservation and Recycling*, 151, 104503.



- Singh, N., Tang, Y., & Ogunseitani, O. A. (2020). Environmentally sustainable management of used personal protective equipment. *Environmental Science & Technology*, 54(14), 8500-8502.
- Sujauddin, M., Huda, S. M. S., & Hoque, A. R. (2008). Household solid waste characteristics and management in Chittagong, Bangladesh. *Waste Management*, 28(9), 1688-1695.
- Tunceli Governorship, URL: <http://www.tunceli.gov.tr/ilcelerimiz>, Accessed date: 30.10.2023
- Tunceli Province 2019 Environmental Report, Republic of Turkey, Tunceli Governorship, Provincial Directorate of Environment and Urban Management, URL:[https://webdosya.csb.gov.tr/db/ced\)/contents/2019\\_tuncel-\\_cdr-20200716125254.pdf](https://webdosya.csb.gov.tr/db/ced)/contents/2019_tuncel-_cdr-20200716125254.pdf)
- Valizadeh, J. (2020). A novel mathematical model for municipal waste collection and energy generation: case study of Kermanshah city. *Management of Environmental Quality: An International Journal*.
- Xue, W., Cao, K., & Li, W. (2015). Municipal solid waste collection optimization in Singapore. *Applied Geography*, 62, 182-190.
- Weng, Y. C., Fujiwara, T., Houg, H. J., Sun, C. H., Li, W. Y., & Kuo, Y. W. (2015). Management of landfill reclamation with regard to biodiversity preservation, global warming mitigation and landfill mining: Experiences from the Asia–Pacific region. *Journal of Cleaner Production*, 104, 364-373.
- Yousefloo, A., & Babazadeh, R. (2020). Designing an integrated municipal solid waste management network: A case study. *Journal of Cleaner Production*, 244, 118824.
- Tinmaz, E., & Demir, I. (2006). Research on solid waste management system: to improve existing situation in Corlu Town of Turkey. *Waste management*, 26(3), 307-314
- Zadeh, L. A., (1965). Information and Control. *Fuzzy Sets*, 8(3):338-353.
- Zamorano, M., Moleró, E., Hurtado, A., Grindlay, A., & Ramos, A. (2008). Evaluation of a municipal landfill site in Southern Spain with GIS-aided methodology. *Journal Of Hazardous Materials*, 160(2-3), 473-481.
- Zarin, R., Azmat, M., Naqvi, S. R., Saddique, Q., & Ullah, S. (2021). Landfill site selection by integrating fuzzy logic, AHP, and WLC method based on multi-criteria decision analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(16), 19726-19741.

**Atf İçin:** Güzel, E. Macit, M. Aytaçoğlu, D. ve Yavuz, M. (2025). (E)-2,4-di-tert-bütül-6-(((4-fenoksifenil)imino)metil)fenol Bileşiğinin Yapısal Karakterizasyonu ve Spektroskopik Çalışmaları. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 159-171.

**To Cite:** Güzel, E. Macit, M. Aytaçoğlu, D. & Yavuz, M. (2025). Structural Characterization and Spectroscopic Studies of (E)-2,4-di-tert-butyl-6-(((4-phenoxyphenyl)imino)methyl)phenol Compound. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 159-171.

**(E)-2,4-di-tert-bütül-6-(((4-fenoksifenil)imino)metil)fenol Bileşiğinin Yapısal Karakterizasyonu ve Spektroskopik Çalışmaları**

Enis GÜZEL<sup>1\*</sup>, Mustafa MACİT<sup>2</sup>, Didem AYTAÇOĞLU<sup>1</sup>, Metin YAVUZ<sup>1</sup>

**Öne Çıkanlar:**

- X-ışını karakterizasyonu
- IR karakterizasyonu
- NMR karakterizasyonu

**ÖZET:**

Schiff bazlı C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> bileşiğinin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için spektroskopik çalışmalar yapılmıştır. Bu kapsamda yapılan çalışmalar; X-ışını çalışması, IR çalışması, Uv-Vis çalışması, <sup>13</sup>C-NMR çalışması ve <sup>1</sup>H-NMR çalışmasını içermektedir. Bu çalışmada kullanılan yöntemler, yapısal karakterizasyonun belirlenmesinde kullanılan en etkili yöntemlerdir. Karakterizasyonu tamamlanan bileşiğin enol-imin formunda şekillendiği belirlenmiştir. X-ışını analizine göre birim hücre başına iki molekül düşmektedir. İncelenen bileşiğin benzen halkaları arasındaki düzlemler arasında bir açı olduğu gözlemlenmiştir. Bu bağlamda yapının düzlemsel olmadığı belirlenmiştir. Düzlemsel olmayan Schiff bazlı bileşiklerin ağırlıklı olarak termokromik özellik gösterdiği literatür verileri doğrultusunda kabul edilen bir durumdur. Sentezlenen bileşiğin oluşumunda yer alan atomların birbirleri ile olan etkileşim değerleri, bileşik yapısını tanımak ve baskın olan etkileşim çiftlerini belirlemek açısından önemlidir. Bu kapsamda bileşikte yer alan atomların etkileşim yüzdeleri Hirshfeld yüzey analizi yöntemi ile belirlenmiştir. Ek olarak, moleküler yüzey morfolojiside bu programdan yararlanılarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:**

- Kristalografi
- IR
- NMR
- Hirshfeld Yüzey Analizi

**Structural Characterization and Spectroscopic Studies of (E)-2,4-di-tert-butyl-6-(((4-phenoxyphenyl)imino)methyl)phenol Compound**

**Highlights:**

- X-Ray characterization
- IR characterization
- NMR characterization

**ABSTRACT:**

Spectroscopic studies were carried out to determine the structural properties of the Schiff base C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> compound. The studies carried out within this scope include X-ray diffraction, IR, Uv-Vis, <sup>13</sup>C-NMR and <sup>1</sup>H-NMR studies. The methods used in this study are the most effective methods used in determining structural characterization. It was determined that the compound whose characterization was completed was shaped in the enol-imine form. According to X-ray analysis, there are two molecules per unit cell. It was observed that there is an angle between the planes between the benzene rings of the investigated compound. In this context, it was determined that the structure was not planar. It is accepted in the literature that non-planar Schiff-based compounds mainly exhibit thermochromic properties. The interaction values of the atoms in the formation of the synthesized compound are important in terms of recognizing the compound structure and determining the dominant interaction pairs. In this context, the interaction percentages of the atoms in the compound were determined by the Hirshfeld surface analysis method. In addition, the molecular surface morphology was determined by using this program.

**Keywords:**

- Crystallography
- IR
- NMR
- Hirshfeld surface analysis

<sup>1</sup> Enis GÜZEL ([Orcid ID: 0000-0001-8068-2934](https://orcid.org/0000-0001-8068-2934)), Didem AYTAÇOĞLU ([Orcid ID: 0009-0009-6124-6999](https://orcid.org/0009-0009-6124-6999)), Metin YAVUZ ([Orcid ID: 0000-0002-1262-9135](https://orcid.org/0000-0002-1262-9135)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Samsun, Türkiye

<sup>2</sup> Mustafa MACİT ([Orcid ID: 0000-0001-6593-4291](https://orcid.org/0000-0001-6593-4291)), Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Enis GÜZEL, e-mail: enisguzel2@gmail.com

## GİRİŞ

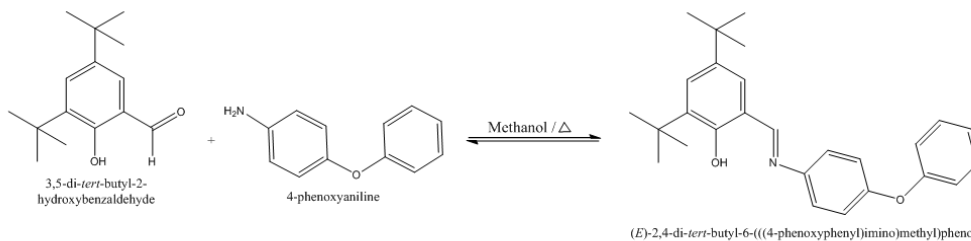
Schiff bazları, fiziksel ve kimyasal özellikleri ile dikkat çeken gruplardır ve uzun yıllardır güneş pilleri (Abdalahdi ve ark., 2021; Abdellah ve ark., 2021), boyar maddeler (Ibrahim ve ark., 2023), sensörler (Akbari ve ark., 2022) ve kendi kendine iyileşen polimerler (Bei ve ark., 2022; Wang ve ark., 2023) gibi alanlarda kullanılmışlardır. Aynı zamanda antikanser (Jain ve ark., 2023), antifungal (Amirthaganesan ve ark., 2022), antibakteriyel (Maia ve ark., 2022; Kaya ve ark., 2021), antimikrobiyal (Joseyphus ve ark., 2022), antioksidan (Yekhlef ve ark., 2023) özellikleri barındırmasından dolayı biyolojik aktivite açısından da incelenmişlerdir. Bu bileşikler genellikle aldehitler veya ketonlar ile aminler arasındaki etkileşim reaksiyonlarının ürünleridir. Genellikle özgün imin grupları ile bilinir ve başlangıç malzemelerini (aldehitler veya aminler) değiştirerek farklı fonksiyonel gruplarla çeşitlendirilirler (Süleymanoğlu ve ark., 2017; Şahin ve ark., 2015). Schiff bazlarında O, S, K, X gibi farklı atomların bulunması, imin ve hidroksil grupları ile birlikte H bağ merkezi sayısını artırır (Güzel ve ark., 2023). Termodinamik kararlılık ve biyolojik aktivitelerinde değişikliklere neden olur. *o*-hidroksi schiff bazı ligandları, enol-imin (hidrojen, oksijen atomuna bağlı) ve keto-amin formları (hidrojen, azot atomuna bağlı) ve zwitteriyonik formlar (hidrojen, azot atomu ve oksijen atomu tarafından ortalaşa kullanıldığı durum) arasındaki tipik hidrojen bağları ve tautomerizm nedeniyle 3 farklı gruba ayrılır (Kalecik ve ark., 2022).

$C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiği X-ışını kırınım yöntemi, UV-Vis, kızılötesi spektroskopisi yöntemi ve NMR yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir ve incelenen tüm deneysel yöntemler sonucunda enol-imin formunda şekillendi tespit edilmiştir. X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen üç boyutlu yapı, başlık bileşiğinin intra ve intermoleküler hidrojen bağlarını, kristal yapılarını (geometrik parametreler) ve kristal paketlenmenin anlaşılmasını sağlamıştır. Hirshfeld yüzey (HS) analizi, moleküller arası temasların doğasını, parmak izi çizimlerini ve moleküler yüzey konturlarını ( $d_{norm}$ ,  $d_i$  ve  $d_e$ ) ortaya koymaktadır.

## MATERYAL VE METOT

### (E)-2,4-di-tert-bütül-6-((4-fenoksifenil)imino)metilfenol Bileşiğinin Sentezi

(E)-2,4-di-tert-bütül-6-((4-fenoksifenil)imino)metilfenol ( $C_{27}H_{31}NO_2$ ) bileşiği metanol ortamı içerisinde (20 ml) 3,5-di-tert-bütül-2-hidroksibenzaldehit (46,8 mg, 0,2 mmol) ligandı ile (20 ml) 4-fenoksianilin (37,02 mg, 0,2 mmol) ligand karışımı geri soğutucu altında kaynatılarak hazırlandı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 4 saat karıştırıldı. İncelenen  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiği, bir metanol çözeltisinin (E.N: 373-375 K; Verim %76) yavaş buharlaştırılmasıyla elde edildi.



Şekil 1.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğine ait beklenen yapı

## Spektroskopik Ölçümler

Araştırma makalesi için sentezlenen  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğin kızılötesi spektrumunun (IR) oluşturulması Bruker Vertex-80v ve PerkinElmer Two spektrometresinden yararlanılarak sağlanmıştır. Spektrumun elde edilebilmesi için kristal yapı toz haline getirilmiş ve cihazda yer alan ilgili alana yerleştirilmiştir ve IR spektrumu  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında incelenmiştir. UV-Vis spektrumu, Unicam-UV200 UV-Visible spektrometresi ile kaydedilmiştir. Bileşik yapısının karakterizasyonu belirlemek için kullanılan diğer bir yöntem olan  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  yöntemleri, Bruker Avance III HD 400 MHz NMR cihazından yararlanılarak elde edilmiştir.

## X-Işını Kristalografi Çalışmaları

Araştırma makalesi için sentezlenen  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğin kırınım şiddetleri verileri Bruker D8 QUEST difraktometresi kullanılarak elde edilmiştir. Kırınım şiddet verileri, 296 kelvin olan oda sıcaklığında Molibden  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ) ışını olarak bilinen X-ışınından yararlanılarak kırınım verileri toplanmıştır. X-ışını yansımaları sonucunda oluşan veriler ve hücre iyileştirmeleri için X-AREA programından yararlanılmıştır. Veri indirgeme için X-RED32'den yararlanılmıştır. İncelenen bileşikten elde edilen veriler SHELXT-2014 (Sheldrick, 2015) programı yardımıyla direkt yöntemler kullanılarak çözülmüştür. Yapının arıtımı için WinGX (Farrugia, 2012) arayüz programı içinde yer alan SHELXL-2014 (Sheldrick, 2015)'den faydalanılarak en küçük kareler yöntemi ile arıtılmıştır. Moleküler yapının çözümünde tüm hidrojen atomları literatür verileri ile uyumlu olan değerlerde uygun pozisyonlara yerleştirilmiştir. İncelenen bileşikte, metil grubu için bağ uzunluğu  $0.96\text{ \AA}$ , aromatik CH için  $0.93\text{ \AA}$  olarak sabitlenmiştir.

## Kuramsal Hesaplamalar

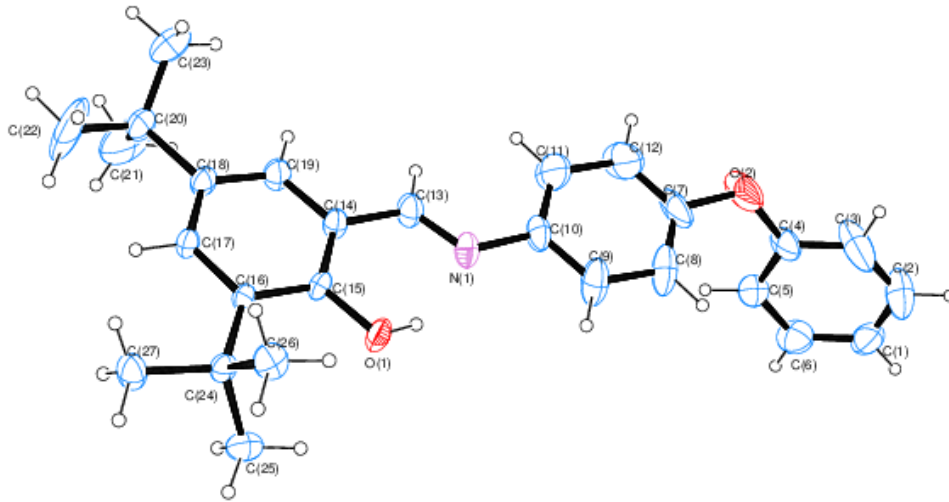
Crystal Explorer 3.1 programı kullanılarak, incelediğimiz  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğin yapısı için Hirshfeld yüzeyi oluşturuldu ve Hirshfeld yüzeyinden elde edilen veriler grafikleriyle görselleştirildi (Wolff ve ark., 2012). Bunun yanı sıra, moleküler yapının  $^{13}\text{C-NMR}$  ve  $^1\text{H-NMR}$  değerleri kuramsal olarak elde edildi ve rezonans durumları ve kimyasal kayma değerleri hakkında veriler çıkartıldı. Kuramsal hesaplamaların tamamı sorumlu yazar tarafından gerçekleştirilmiştir.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### Optimize Yapı

$C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin önemli görülen deneysel veri parametreleri Çizelge 1'de sunulmuştur. (E)-2,4-di-tert-bütül-6-(((4-fenoksifenil)imino)metil)fenol bileşiğinin X-ışını kırınımı sonucu elde edilen moleküler yapısı Şekil 2'de gösterilmiştir. Ayrıca, ilk defa sentezlenen bileşik için seçilmiş geometrik parametreler, spektroskopik yöntem verilerine dayanarak Çizelge 1'de listelenmiştir.

%25 olasılıklı olacak şekilde elde edilen ORTEP-III görünümü Şekil 1'de verilmektedir.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğin kristal yapısı içerisinde birim hücre başına 2 molekül düşmektedir. İncelenen  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiği  $P\bar{1}$  uzay grubunda Triklirik yapıda oluşmuştur.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin molekül şekillenimi, benzen halkaları arasındaki dihedral açıların yüksek açı değerlerine sahip olmasından dolayı düzlemsel değildir.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin içerisinde yer alan atom çiftleri arasından önemli görülen bağ uzunlukları ve türleri sırasıyla O1—H1, N1—C13, N1—C10, O1—C15, C4—O2, O2—C7, ve C1—C6 atom etkileşimleri için  $0.8200\text{ \AA}$ ,  $1.261(5)\text{ \AA}$ ,  $1.428(4)\text{ \AA}$ ,  $1.350(4)\text{ \AA}$ ,  $1.371(5)\text{ \AA}$ ,  $1.393(5)\text{ \AA}$ , ve  $1.388(2)\text{ \AA}$  olacak şekilde elde edildi.



Şekil 2.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğine ait Ortep III (%25 olasılıklı)

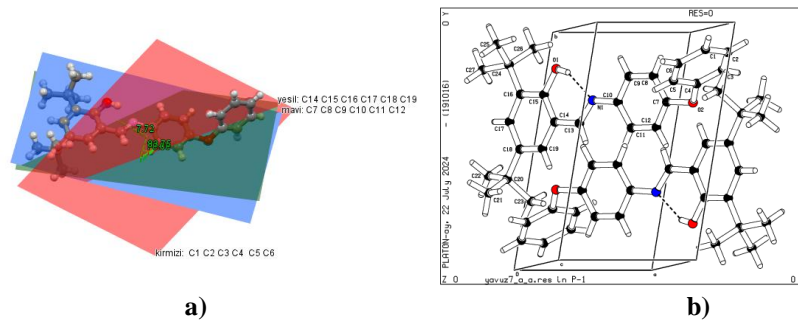
$C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin içinde yer alan üçlü atom grupları arasında oluşan bağ açıları ve türleri sırasıyla  $C15—O1—H1$ ,  $C17—C16—C15$ ,  $C4—O2—C7$ ,  $O1—C15—C14$  ve  $C17—C18—C20$  için  $109.5^\circ, 117.0 (3)^\circ$ ,  $120.5 (4)^\circ$ ,  $119.1 (3)^\circ$  ve  $121.9 (3)^\circ$  olacak şekilde elde edildi.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinde yer alan ve önemli görülen bazı geometrik bilgiler Çizelge 1’de verildi.

Çizelge 1.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin seçilmiş geometrik parametreleri

X-ışını kırınımı	Bağ uzunluğu (Å), Bağ açısı ( $^\circ$ ), Torsiyon açısı ( $^\circ$ )
$O1—H1$	0.8200
$N1—C13$	1.261 (5)
$N1—C10$	1.428 (4)
$O1—C15$	1.350 (4)
$C4—O2$	1.371 (5)
$O2—C7$	1.393 (5)
$C1—C6$	1.388 (2)
$C1—C2$	1.391 (2)
$C15—O1—H1$	109.5
$C17—C16—C15$	117.0 (3)
$C4—O2—C7$	120.5 (4)
$O1—C15—C14$	119.1 (3)
$C17—C18—C20$	121.9 (3)
$C19—C14—C13—N1$	177.5 (4)
$N1—C10—C11—C12$	178.9 (6)
$O1—C15—C14—C19$	-179.9 (3)

Şekil 3 a) da  $C1-C6$  halkası (R1) 1. düzlemi temsil eder ve  $C7-C12$  halkası (R2) 2. düzlemi temsil eder,  $C14-C19$  halkası (R3) 3. düzlemi temsil eder. R1-R2, R1-R3 ve R2-R3 halkaları arasındaki dihedral açıları sırasıyla  $76.06^\circ$ ,  $83.75^\circ$  ve  $7.72^\circ$  olarak hesaplanmıştır.





Şekil 3. a)  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinde düzlemlerin yönelimi, b)  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin paket diyagramı

$C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin birim hücre içindeki yerleşimi Şekil 3.b)'de verilmiştir.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğine ait iyileştirme parametreleri ve kristal verileri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğine ait kristal verileri ve iyileştirme parametreleri

CCDC numarası	2391535
Kapalı formül	$C_{27}H_{31}NO_2$
Ağırlığı (a.k.b.)	401,53
Sistem	Triklinik
Uzay grubu	$P\bar{1}$
a(Å), b(Å), c(Å)	6,1661 (5), 10,7767 (11), 18,1685 (16)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	87,561(4), 83,703 (3), 80,739(3)
Birim hücrenin hacim değeri (Å <sup>3</sup> )	1183,99 (19)
Birim hücre içerisindeki molekül sayısı (Z)	2
Hesaplanmış yoğunluk (Mgm <sup>-3</sup> )	1.126
F <sub>000</sub>	432
Çizgisel soğurum katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	0.07
Kullanılan X-ışını	MoK $\alpha$
Dalgaboyu (Å)	$\lambda = 0.71073$
Sıcaklık (K)	296
R <sub>int</sub>	0.045
Difraktometre	Bruker D8 QUEST
Kullanılan programlar	SHELXT-2014, SHELXL-2014, WinGx
h, k, l aralığı	-7→7, -12→12, -21→21
$\theta_{min}$ , $\theta_{max}$ aralığı (°)	2,2- 27,1
Parametre sayısı	79
R [F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )]	0.105
wR(F <sup>2</sup> )	0.311
S	1.05
$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ (e/Å <sup>3</sup> )	0.67 -0.44

$C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin moleküler yapısı, O-H...N tipinde molekül içerisindeki hidrojen bağları ile enol-imin formunda kararlı bir kristal yapıda şekillenmiştir. Moleküler yapının hidrojen bağ geometri verileri Çizelge 3'de belirtilmiştir. O1—H1 bağ uzunluğunda serbest bağlanma yöntemi kullanılamamıştır. Çünkü, sentezlenen  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin X-ışını difraktometresi için küçük bir hacimde oluşması kırınım verilerinin yüksek kalitede alınmasına engel olmuştur. Bu durum O1—H1 bağ uzunluğunda sınırlandırma yönteminin kullanılmasına sebep olmuştur.

Çizelge 3.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin bağ geometri bilgileri (Å, °)

D-H ... A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
O1—H1...N1	0.82	1.87	2.594 (4)	147
C12—H12...O2 <sup>i</sup>	0,93	2,59	3,512 (9)	169

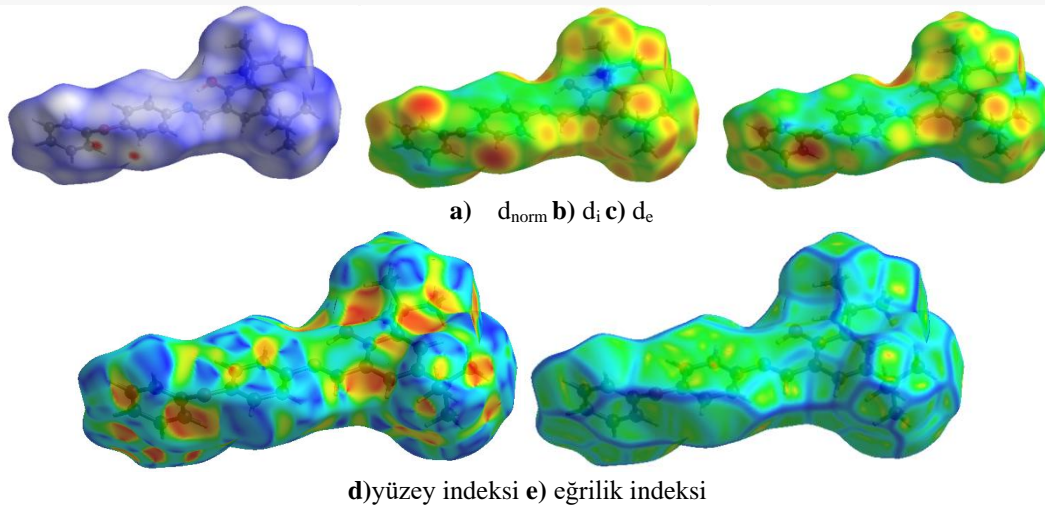
Simetri kodu: (i) -x+2, -y+1, -z+1

### Hirshfeld Parmak İzi ve Yüzey Analizi

Bileşikteki atomlar arasındaki etkileşimlerin meydana getirdikleri etkiler ve bunun sonucunda oluşan elektrofilitik ve nükleofilitik özellikler, moleküler yapının elektron alma ya da verme eğilimleri üzerinde etkilidir. Bu elektrostatik etkileşimlerin yüzeysel yapı üzerindeki etkileri incelenirken bağlanma noktalarının görsel bir yapıya dönüştürülmesi incelemeleri daha etkili hale getirmektedir. (Güzel ve ark., 2023). Bağlanma noktalarının belirlenmesi ve atomlar arasındaki etkileşimleri incelemek için kullanılan en yaygın yöntemlerden bir tanesi de Hirshfeld yüzey analizi yöntemidir. Bu yöntem yardımıyla moleküler yapı içerisinde bulunan atomların etkileşim yüzdeleri hesaplanabilmektedir. Bu durum araştırmacıya yapının içerisindeki bulunan atomların ne kadar aktif olduğu konusunda da bilgi vermektedir. Bu analiz yönteminde kullanılan parametrelerden  $d_e$  sembolü yüzeye en yakın dış çekirdek uzaklığını,  $d_i$  sembolü yüzey içerisindeki en yakın çekirdek uzaklığını,  $d_{norm}$  sembolü ise normalize edilmiş temas mesafesini açıklamakta kullanılan gösterimlerdir  $d_{norm}$  parametresi, 1 eşitliğinde yer alan parametrelere göre hesaplanmaktadır (Demircioğlu ve ark., 2019).

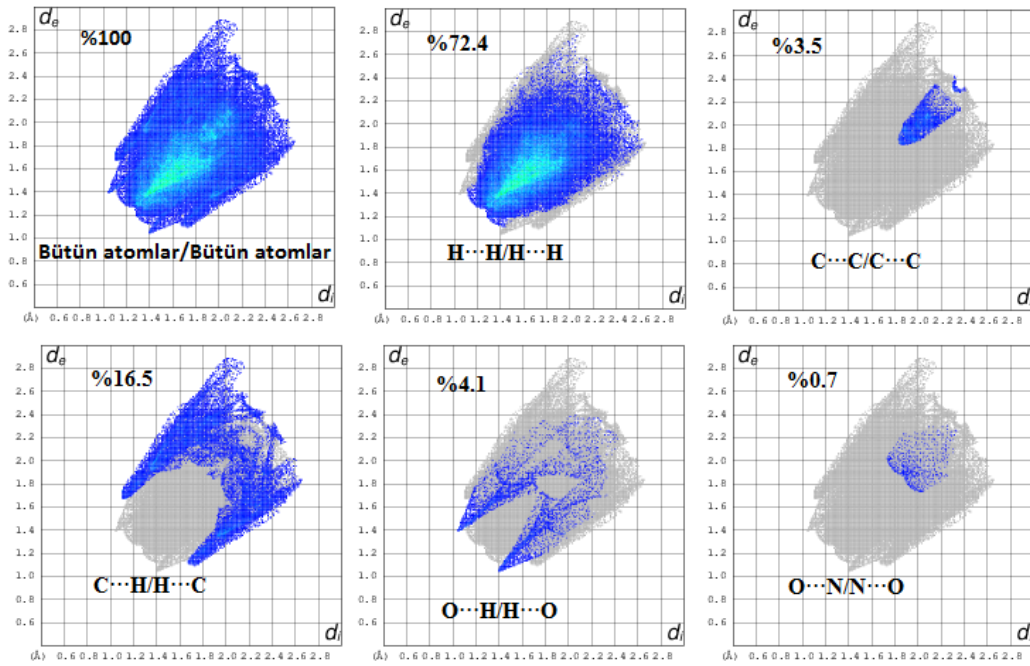
$$d_{norm} = \frac{d_i - d_i^{rdw}}{d_i^{rdw}} + \frac{d_e - d_e^{rdw}}{d_e^{rdw}} \quad (1)$$

Denklem 1'deki eşitlik, moleküler yapı içerisindeki atomların arasında yer alan hidrojen bağlarının belirlenmesi için önemli bir ön bilgi sağlar.  $d_{norm}$  niceliği kırmızı, beyaz ve mavi olmak üzere üç renkle ifade edilir. Kırmızı noktaların varlığı, güçlü etkileşimlerin olduğunu işaret eder. Mavi renk, zayıf etkileşimleri temsil etmek için kullanılmaktadır. Beyaz renk, Van der Waals yarıçaplarının toplamına nispeten yakın mesafeler beyaz renkle temsil edilir. Şekil 4'te  $d_{norm}$ ,  $d_i$ ,  $d_e$ , yüzey indeksi ve eğrilik indeksinin görselleri sunulmuştur. Bu parametrelere ait sayısal değer aralıkları şu şekildedir.  $d_{norm}$ : -0.1186 ile 1.5038 arasında,  $d_e$ : 1.0473 ile 2.6557 arasında,  $d_i$ : 1.0471 ile 2.9099 arasında, eğrilik indeksi: -4 ile 4 arasında ve şekil indeksi: -1 ile 1 arasında elde edilmiştir. Bu veriler, moleküler yapıdaki atomlar arası etkileşimleri ve yüzey özelliklerini anlamak için önemli bilgiler sağlamaktadır.



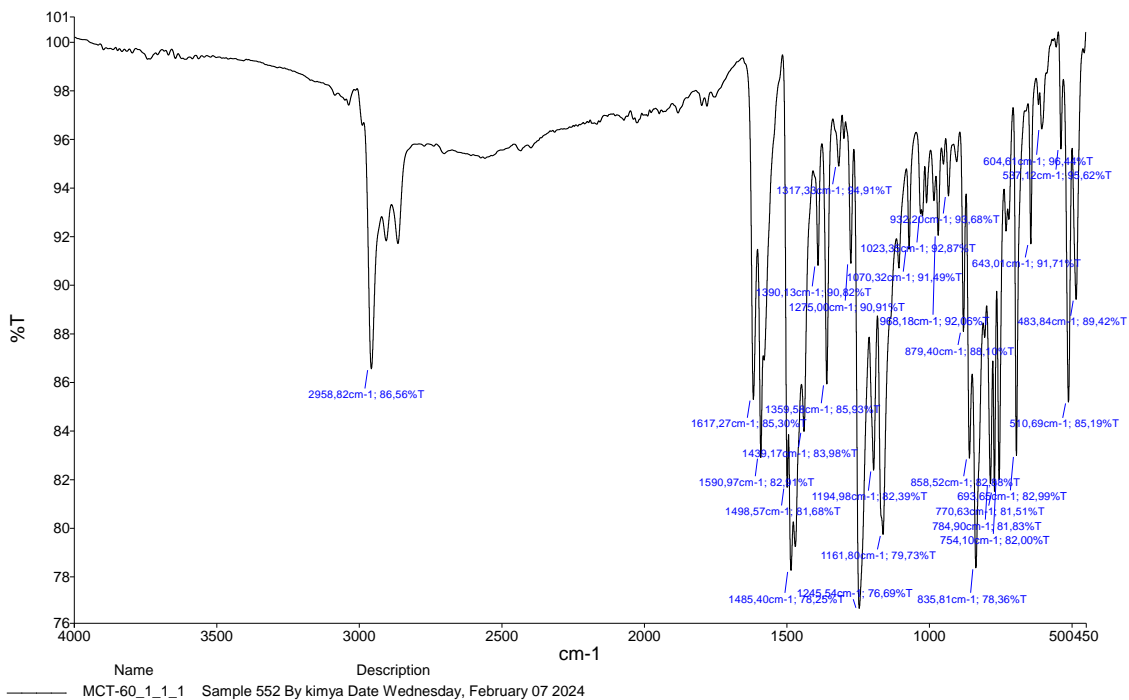
Şekil 4.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğine ait Hirshfeld yüzey analizi gösterimleri

Atomların bir birleri ile olan etkileşimlerinin gösterimleri 2-boyutlu olarak Şekil 5'de yer alan parmak izi haritasında verilmiştir.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiği içerisinde yer alan atomların HS'ne ait önemli görülen katkıları tüm hidrojen atomları arasında %72.4, tüm Oksijen-Hidrojen atomları arasında %4.1, tüm Karbon-Hidrojen atomları arasında %16.5, tüm Karbon-Karbon atomları arasında %3.5 ve tüm Oksijen-Azot atomları arasında %0.7 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğine ait  $d_{norm}$  ile haritalandırılmış atom etkileşim oranları

### IR Çalışmaları

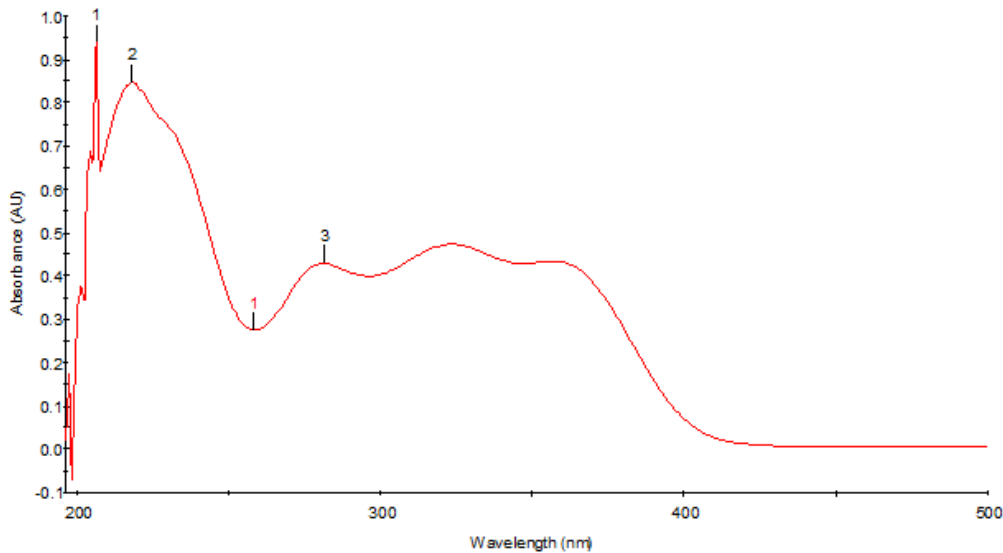
Kızılötesi spektroskopisi (IR) yapı karakterizasyonunda kullanılan yaygın yöntemlerden bir tanesidir. Schiff bazlı bileşiklerden elde edilen spektrumlarda  $1600\text{ cm}^{-1}$  ile  $1690\text{ cm}^{-1}$  aralığında var olan pik değerleri imin grubuna ait pik değerleridir. Spektrumda var olan  $1617\text{ cm}^{-1}$  pik değeri var olan literatür bilgisini desteklemekte ve bu pik değerinin imin grubuna ait olduğunu göstermektedir (Gumus ve ark., 2024). Oksijen atomu ile hidrojen atomu arasında gerçekleşen titreşim değeri  $3300\text{ cm}^{-1}$  civarında olduğu belirlenmiştir. Bileşik yapısında var olan aromatik tek bağ karbon-karbon etkileşim pikleri  $1359\text{ cm}^{-1}$  ile  $1485\text{ cm}^{-1}$  aralığında yer alan piklere atfedilmiştir. Aromatik olmayan karbon-hidrojen piki  $2958\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir

Şekil 6.  $C_{27}H_{31}NO_2$  bileşiğinin kızılötesi spektrumu

Ek olarak, tek bağ karbon-oksijen piki  $1275\text{ cm}^{-1}$  değerinde atfedilmiştir. Bileşik için çift bağ karbon-karbon etkileşiminin  $1590\text{ cm}^{-1}$  değerinde pik verdiği belirlenmiştir. İncelenen bileşiğe ait deneysel IR grafiği Şekil 6'da verilmiştir. IR spektrumundan elde edilen  $\text{C}=\text{N}$  pik değeri moleküler yapının enol-imin formunda şekillendiğini desteklemektedir (Çoruh ve ark., 2003).

### Uv-Vis Çalışmaları

Yapı karakterizasyonunda yaygın kullanılan yöntemlerden bir diğeri ise UV-Vis spektroskopisidir. Schiff bazı olarak sentezlenmiş olan bileşik yapısının deneysel olarak elektronik geçişleri  $217\text{ nm}$ ,  $224\text{ nm}$  ve  $275\text{ nm}$  aralığında gerçekleşmiştir.  $350\text{ nm}$ - $400\text{ nm}$  değerinin altında gerçekleşen elektronik geçişler yapının enol-imin formunda oluştuğunu göstermektedir (Suhta ve ark., 2024). Dolayısıyla incelenen bileşik yapısında başka bir formla karşılaşılması beklenmemiştir. Deneysel UV-Vis spektrumu Şekil 7'de verilmiştir. UV-Vis spektrumunda yer alan  $217\text{ nm}$  piki, mor ötesi soğurma olarak aromatik halkalara bağlı  $\pi\rightarrow\pi^*$  elektronik geçişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Spektrumda  $275\text{ nm}$  gözlenen değerin  $-\text{C}-\text{O}-$  gruplarından gelen  $n\rightarrow\pi^*$  katkısı olduğu düşünülmektedir. UV-Vis analizinden elde edilen sonuçlara göre  $400\text{ nm}$  üzerinde elektronik geçiş gözlenmemesi moleküler yapının enol-imin formunda şekillendiğini desteklemektedir.



Şekil 7.  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiğine ait UV-Vis spektrumu

### $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopisi

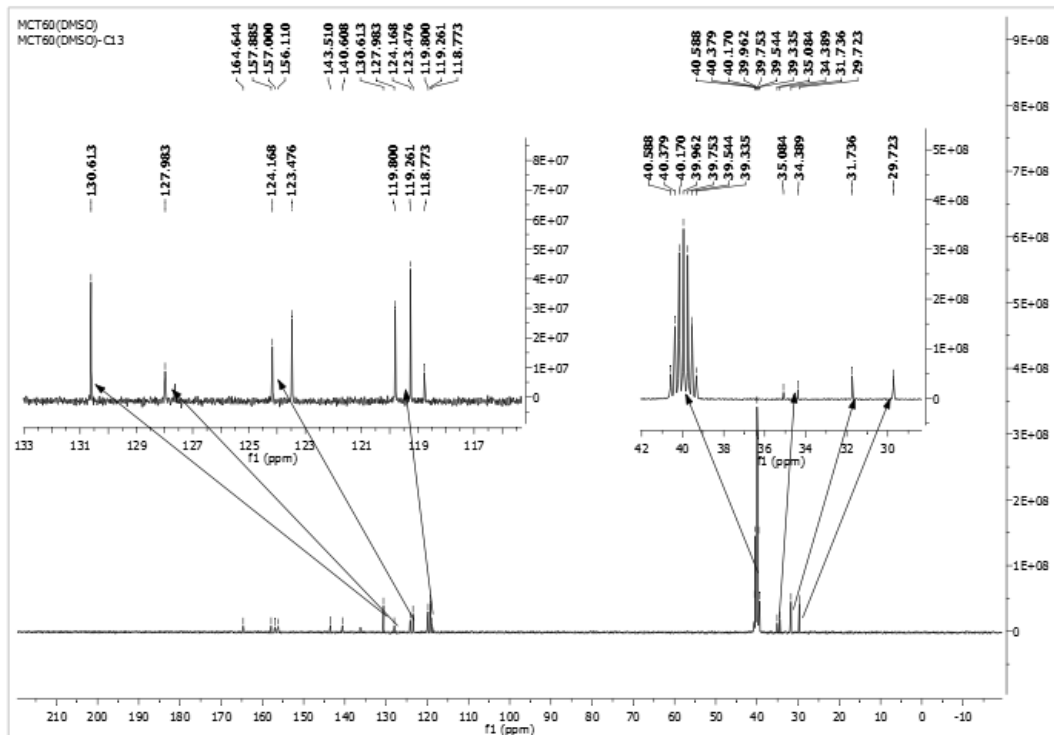
Moleküler yapının optimize edilmiş sonuçları incelendiğinde, benzen halkasının varlığı  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda da doğrulanmaktadır. Spektrumda  $120\text{ ppm}$  civarında gözlenen sinyaller benzen halkasına ait karbon atomlarını işaret etmektedir. Şekil 8'de  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiğinin deneysel spektrumu yer almaktadır. Çizelge 5'te sunulan deneysel ve kuramsal değerler arasında, birim hücrede bulunan diğer moleküler yapıyla olan etkileşime bağlı olarak küçük farklılıklar görülmektedir. Buna rağmen, deneysel ve kuramsal hesaplamalar genel olarak birbiriyle uyumludur.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda sağ tarafta gözlenen yedili pik,  $\text{DMSO}_6$  çözücüsüne aittir.  $^{13}\text{C}$ -NMR 'da genelde aromatik halka yapılarında karbon pik değerleri genellikle  $\delta\ 30\text{--}70\text{ ppm}$  arasında bir değeri alması beklenir (Kılıç Cıkla ve ark., 2016). Fakat bu durum bileşik içerisinde yer alan atom gruplarına, ortam değerlerine ve tercih edilen çözücü türüne bağlı olarak değişebilir.  $^{13}\text{C}$ -NMR 'da benzen halkalarının içerisinde yer alan C atomlarına ait kimyasal kayma değerlerinin  $\delta\ 95\text{--}165\text{ ppm}$  aralığında olması, literatür ile uyumlu sonuçlar elde edildiğini göstermektedir (Allah ve ark., 2024). Bu veriler, incelenen bileşiğin

yapısal özelliklerini ve NMR spektroskopisi ile elde edilen sonuçların güvenilirliğini desteklemektedir."

**Çizelge 5.**  $^{13}\text{C}$ -NMR yöntemi için karşılaştırmalı değerler

Parametre	Deneysel ppm	Kuramsalppm	Parametre	Deneysel ppm	Kuramsal ppm
C1	123.47	121.8	C15	123.47	123.7
C2	123.47	128.4	C16	140.60	138.4
C3	119.26	118.9	C17	127.98	128.3
C4	157.88	157.0	C18	130.61	137.7
C5	118.77	118.9	C19	156.11	153.7
C6	127.98	128.4	C20	34.38	34.4
C7	157.0	155.5	C21	31.73	31.6
C8	-	116.6	C22	31.73	31.6
C9	119.8	120.8	C23	31.73	31.6
C10	143.11	145.1	C24	35.08	34.5
C11	119.80	120.8	C25	29.73	31.3
C12	-	116.6	C26	29.73	31.3
C13	164.64	160.0	C27	29.73	31.3
C14	-	117.7			

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiği için yapılan  $^{13}\text{C}$ -NMR çalışmaları sonucunda yapı içerisinde 27 tane C atomu olduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 8.**  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiğinin X-ışını verilerine göre 3 adet aromatik benzen halkasına sahip olduğu görülmektedir. Deneysel olarak  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 8'de gösterilmektedir.

### $^1\text{H}$ -NMR Çalışmaları

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiğinin X-ışını kırınım verilerinden yararlanılarak oluşturulan molekül geometri yapısı içerisinde 31 adet hidrojen atomu olduğu gözlenmektedir. Benzen halkasına bağlı hidrojenler, 7.26 ppm değerinde rezonansa ulaştığı bilinmektedir. Ancak benzen halkalarına bağlı olan diğer

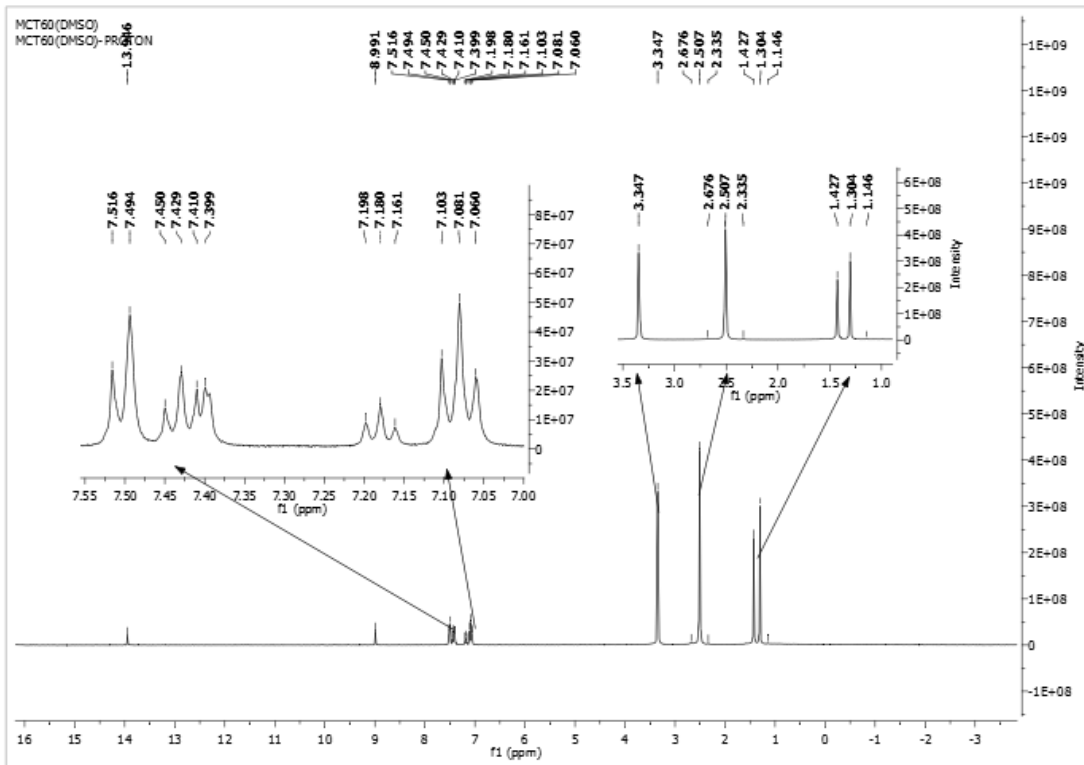


grupların elektron itici ve çekici özelliklerine bağlı olarak benzen yapısına bağlı aromatik hidrojen atomlarının kayma değerleri genellikle  $\delta$  6.0-8.5 ppm arasında gözlenmektedir (Ersanlı ve ark., 2012).

**Çizelge 6.**  $^1\text{H-NMR}$  deneysel spektrumundan elde edilen değerlerin kuramsal değerler ile karşılaştırılması

Parametre	Deneysel ppm	Teorik ppm	Parametre	Deneysel ppm	Teorik ppm
H1	3.34	5.84	H19	7.51	7.52
H1A	7.18	7.18	H21 <sub>ABC</sub>	1.42	1.40
H2	7.42	7.42	H22 <sub>ABC</sub>	1.42	1.40
H3	7.08	7.06	H23 <sub>ABC</sub>	1.42	1.40
H5	7.10	7.06	H25 <sub>ABC</sub>	1.30	1.35
H6	7.41	7.42	H26 <sub>ABC</sub>	1.30	1.35
H8	7.16	6.95	H27 <sub>ABC</sub>	1.30	1.35
H9	7.72	7.35	H13	8.99	8.88
H11	7.39	7.35	H17	7.19	7.23
H12	7.06	6.95			

Deneysel  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 9'da verilmektedir. Yapılan deneysel analizlerde DMSO çözücüsü kullanılmıştır. Kuramsal hesaplamalar sonucunda elde edilen veriler Çizelge 6'da verilmektedir. Kuramsal ve deneysel  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarına bakıldığında iyi bir uyum olduğu görülmektedir.



Şekil 9. Moleküler yapının  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

## SONUÇ

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  kapalı formuna sahip olan bileşik, sentez kısmında belirtilen iki adet ligandın metanol ortamı içerisinde karıştırılmasıyla elde edildi ve literatüre bu yeni bileşik kazandırıldı. İncelenen bileşik yapısında bulundurduğu metil grubu sayesinde ilaç sanayisinde kullanım alanına sahip olduğu düşünülmektedir.

$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{NO}_2$  bileşiğinde önemli görülen ve moleküler yapının hangi gruba ait olduğunu gösteren iki atom arasındaki bağ uzunluğu değerleri sırasıyla O1—H1, N1—C13, N1—C10, O1—C15, C4—

O2, O2—C7, ve C1—C6 atom etkileşimleri için 0.8200 Å, 1.261 (5) Å, 1.428 (4) Å, 1.350 (4) Å, 1.371 (5) Å, 1.393 (5) Å, ve 1.388 (2) Å olarak elde edilmiştir ve bu durum bileşik yapısının enol-imin formunda şekillendiğini göstermektedir. Başlık bileşiğinin hidrojen bağ geometrisi O1—H1•••N1 şeklinde oluşmuş ve bu durum da moleküler yapının enol-imin formunda şekillendiğini göstermiştir. Bileşiğinin bağ açıları sırasıyla C15—O1—H1, C17—C16—C15, C4—O2—C7, O1—C15—C14 ve C17—C18—C20 için 109.5°, 117.0 (3)°, 120.5 (4)°, 119.1 (3)° ve 121.9 (3)° olarak hesaplanmıştır ve elde edilen veriler literatür verileri ile uyumludur. R1-R2, R1-R3 ve R2-R3 halkaları arasındaki dihedral açıları sırasıyla 76.06°, 83.75° ve 7.72° olarak elde edilmiş ve moleküler yapının düzlemsel olmadığı sonucuna varılmıştır. Moleküler yapının düzlemsel olmaması yapının termokromik özellik göstereceğini literatür verilerine dayanarak göstermektedir.

HS analizi sonucunda elde edilen Hirshfeld yüzeylerine ( $d_{\text{norm}}$ ,  $d_e$  ve  $d_i$ ) ait değerler sıralı olarak -0.1186 ile 1.5038, 1.0473 ile 2.6557 ve 1.0471 ile 2.9099 olarak, eğrilik endeksi ve şekil endeksi ise sırasıyla -4 ile 4 ve -1 ile 1 arasında elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bileşik yapısının elektron verme eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca  $C_{27}H_{31}NO_2$  molekülü içerisinde yer alan atomların HS'ne ait önemli görülen katkıları tüm hidrojen atomları arasında %72.4, tüm Oksijen-Hidrojen atomları arasında %4.1, tüm Karbon-Hidrojen atomları arasında %16.5, tüm Karbon-Karbon atomları arasında %3.5 ve tüm oksijen-azot atomları arasında %0.7 olarak hesaplanmıştır.

IR spektrumunda  $1617 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenen imin piki moleküler yapının enol-imin formunda şekillendiğini göstermektedir. Uv-Vis çalışmaları sonucunda 400 nm'den yüksek elektronik geçişler gözlenmemesi moleküler yapının enol-imin formunda oluştuğunu belirtmektedir.

Yapılan  $^{13}\text{C-NMR}$  ve  $^1\text{H-NMR}$  çalışmaları deneysel ve teorik hesaplamalar karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar moleküler yapının enol-imin formunu desteklemekte ve literatür verileri ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

## TEŞEKKÜR

Yazarlarımıza katkılarından dolayı teşekkür ederiz. Proje desteği alınmamıştır.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Abdalahi, S.M., Al-Baitai, A.Y., and Al-Zubaidi, H.A. (2021). Synthesis and Characterization of 2,3-Diaminomaleonitrile Derivatives by One-Pot Schiff Base Reaction and Their Application in Dye Synthesized Solar Cells. *Indonesian Journal of Chemistry*, 21(2): p. 443-451.
- Abdellah, I.M., Yildirim, E., and El-Shafei, A. (2021). Low-cost novel X-shaped hole transport materials for efficient perovskite solar cells: Molecular modelling of the core and schiff base effects on photovoltaic and photophysical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 296.
- Akbari, Z., Montazerzohori, M., Bruno, G., Moulae, K., and Neri, G. (2022). Development of a novel electrochemical nitrite sensor based on Zn-Schiff base complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 36(4), e6610.

- Allah, A. E. M. A., Temel, E., Guerrab, W., Nchioua, I., Mague, J. T., Talbaoui, A., ... & Ramli, Y. (2024). 3-Allyl-2-(allylthio)-5, 5-diphenyl-3, 5-dihydro-4H-imidazol-4-one: Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure, computational investigations, antibacterial activity and ADMET studies. *Journal of Molecular Structure*, 1312, 138572.
- Amirthaganesan, K., Vadivel, T., Dhamodaran, M., and Chandraboss, V. L. (2022). In vitro antifungal studies of ruthenium (III) complex derived from chitosan Schiff bases. *Materials Today: Proceedings*, 60, 1716-1720.
- Bei, Y., Ma, Y., Song, F., Kou, Z., Hu, L., Bo, C., ... and Zhou, Y. (2022). Recent progress of biomass based self-healing polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(16), 51977.
- Çoruh, U, Ustabas, R, Yılmaz, I, Yavuz, M. (2003). 4,5-Dicyano-1,2bis (2-dimethylaminoethylsulfanyl) benzene. *Acta Crystallographica*, E59: 8.
- Demircioğlu, Z, Ersanli, C. C, Kaya, Kantar, G, Sasmaz, S. (2019). Spectroscopic, Hirshfeld Surface, X-ray Diffraction Methodologies and local & Global Chemical Activity Calculations of 5-(2-methoxy-4-(prop-1-en-1-yl) phenoxy) pyrazine-2,3-dicarbonitrile, *Journal of Molecular Structure*, 25-37.
- Ersanli, C. C., Kantar, G. K., & Şaşmaz, S. (2017). Crystallographic, spectroscopic (FTIR and NMR) and quantum computational calculation studies on bis (2-methoxy-4-((E)-prop-1-enyl) phenyl) oxalate. *Journal of Molecular Structure*, 1143, 318-327.
- Farrugia, L.J. (2012). WinGX and ORTEP for Windows: an Update, *Journal of Applied Crystallography*, 45, 849-854.
- Gumus, S., Guner, H., Meral, S., & Agar, A. A. (2024). Experimental and theoretical comparison of the vibrational and NMR spectra of novel 6-6'-(1E-1'E)-(Propane-1, 3Diylbis (Azanylydene)) Bis (Phenylmethylidene)) Bis (3-Octyloxy) Phenol), NBO and molecular docking studies. *Journal of Molecular Structure*, 1299, 136949.
- Güzel, E., Macit, M., Ergüzeloğlu, E., & Yavuz, M. (2023). 3, 5-Di-Tert-Bütil-2-Hidroksibenzaldehit Bileşiğinin Kimyasal Aktivite ve Spektroskopik Çalışmaları. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(1), 285-297.
- Ibrahim, S. M., Saeed, A. M., Abd Elmoneam, W. R., and Mostafa, M. A. (2023). Synthesis and characterization of new Schiff base bearing bis (pyrano [3, 2-c] quinolinone): Efficient cationic dye adsorption from aqueous solution. *Journal of Molecular Structure*, 1284, 135364.
- Jain, S., Rana, M., Sultana, R., Mehandi, R., and Rahisuddin. (2023). Schiff base metal complexes as antimicrobial and anticancer agents. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 43(7), 6351-6406.
- Joseyphus, R. S., Reshma, R., Arish, D., and Elumalai, V. (2022). Antimicrobial, photocatalytic action and molecular docking studies of imidazole-based Schiff base complexes. *Results in Chemistry*, 4, 100583.
- Kalecik, S., Güzel, E., Doğan, O. E., Açar, E., ve Yavuz, M. (2022). (E)-4-bromo-5-floro-2-(((4-fenilamino) fenil) imino) metil) fenol Bileşiğinin Kimyasal Aktivite ve Spektroskopik Çalışmaları. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 12(2), 821-840.
- Kaya, S., Erkan, S., and Karakaş, D. (2021). Computational investigation of molecular structures, spectroscopic properties and antitumor-antibacterial activities of some Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 244, 118829.
- Kılıç Cıkla, I, Güveli, Ş., Yavuz, M, Bal-Demirci, T, Ülküseven, B. (2016). 5-Methyl-2-hydroxy-acetophenone-thiosemicarbazone and its nickel(II) Complex: Crystallographic, spectroscopic (IR,NMR and IV) and DFT studies. *Polyhedron*, 105: 104-114.

- Maia, D. O., Santos, V. F., Barbosa, C. R., Fróes, Y. N., Muniz, D. F., Santos, A. L., ... and Teixeira, C. S. (2022). Nickel (II) chloride Schiff base complex: Synthesis, characterization, toxicity, antibacterial and leishmanicidal activity. *Chemico-Biological Interactions*, 351, 109714.
- Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71(1), 3-8.
- Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 71(1), 3-8.
- Suhta, A., Meral, S., Alaman Açar, A., Sütay, B., Vazquez Lopez, E. M., & Çoruh, U. (2024). Synthesis and characterization of tetradentate benzophenone derivative Schiff base and properties in different lyotropic media. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768(2), 114-131.
- Süleymanoğlu, N., Ustabaş, R., Direkel, Ş., Alpaslan, Y. B., and Ünver, Y. (2017). 1, 2, 4-triazole derivative with Schiff base; thiol-thione tautomerism, DFT study and antileishmanial activity. *Journal of Molecular Structure*, 1150, 82-87.
- Şahin, Z. S., Şenöz, H., Tezcan, H., and Büyükgüngör, O. (2015). Synthesis, spectral analysis, structural elucidation and quantum chemical studies of (E)-methyl-4-[(2-phenylhydrazono) methyl] benzoate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 143, 91-100.
- Wang, Z., Tang, P., Chen, S., Xing, Y., Yin, C., Feng, J., and Jiang, F. (2023). Fully biobased sustainable elastomers derived from chitin, lignin, and plant oil via grafting strategy and Schiff-base chemistry. *Carbohydrate Polymers*, 305, 120577.
- Wolff, S.K., Grimwood, D.J., McKinnon, J.J., Jayatilaka, D, Spackman, M.A. (2012). *CrystalExplorer 3.1*, University of Western Australia, Perth, Australia.
- Yekhlif, R., Benghanem, F., Foudia, M., Keraghel, S., Ghedjati, S., Toukal, L., and Akhtar, M. S. (2023). Synthesis, Spectroscopic and Thermal Characterization and Antioxidant Activities of Three Schiff Bases Derived from Aminophenol. *International Journal of Heat and Technology*, 41(2).

## Use of Vibration Spectroscopy in the Diagnosis of Gynaecological Tumours and Determination of Treatment Efficacy

Yılmaz ŞAHİN

### Highlights:

- Gynaecological tumors
- Radiotherapy efficacy
- Vibration spectroscopy

### Keywords:

- Gynaecological tumours
- Radiotherapy
- Treatment efficacy
- Vibration spectroscopy

### ABSTRACT:

The aim of this study was to investigate the efficacy of radiotherapy in patients with gynecologic diagnosis and radiotherapy indications using vibrational spectroscopy as an alternative method to standard methods. Vibration spectroscopy is a non-invasive and sensitive technique for the diagnosis of gynecologic tumors and determination of treatment efficacy. This method analyzes biochemical components by examining the characteristic vibrational frequencies of molecules and includes techniques such as Raman spectroscopy and infrared (IR) spectroscopy. Raman spectroscopy analyzes protein, lipid and nucleic acid contents, with the capacity to identify biomolecular changes in cancerous tissues, while FTIR spectroscopy detects changes at the cellular level. Raman spectroscopy clearly revealed biochemical differences between cancerous and normal tissues. Significant changes in protein and lipid content were observed in cancerous tissues. CA-125 and HE-4 biomarker levels showed significant differences between before and after treatment. There was a strong correlation between spectroscopic data and biomarker levels. FTIR spectra were effective in identifying changes at the cellular level. Changes were detected in the FTIR spectra of cancer cells, especially in phospholipid and nucleic acid content. In conclusion, vibrational spectroscopy plays an important role as an alternative method to standard methods in the diagnosis of gynecologic tumors and determination of treatment efficacy, and its widespread use in clinical practice contributes significantly to successful outcomes in the management of gynecologic cancers.

<sup>1</sup> Yılmaz ŞAHİN ([Orcid ID: 0000-0003-2998-8879](https://orcid.org/0000-0003-2998-8879)), Ataturk University, Health Services Vocational School, Department of Therapy and Rehabilitation, Erzurum, Türkiye

\*Corresponding Author: Yılmaz ŞAHİN, e-mail: yilmazsahin86@gmail.com



## INTRODUCTION

Gynecological tumors are a significant health problem affecting women's health, and early diagnosis and treatment can significantly improve patient outcomes. In addition to traditional diagnostic methods, their potential role in the diagnosis and treatment of gynecological tumors has gained importance with the development of innovative approaches such as molecular spectroscopy techniques in recent years. In gynecological tumors, when determining the treatment method, it is necessary to know the characteristics of the tumor as well as the form and routes of spread. The International Federation of Gynecology and Obstetrics (FIGO) staging system is used, which is a clinical pathological staging system based mainly on the size of the tumor and its spread within the pelvis (GÜL et al. 2024). Vibrational spectroscopy is also a technique that has recently become widely used in biomedical sample analysis (Chan and Kazarian 2016). Due to various factors, diagnosing gynecological tumors and determining treatment efficacy are pretty complicated. These difficulties arise from the biological diversity of tumors, the vagueness of symptoms, the limitations of diagnostic methods, and the challenges in monitoring response to treatment. Biological diversity is assessed in terms of different histopathological types and genetic and molecular heterogeneity. Different Histopathological Types: Gynecological tumors include a wide variety of histopathological subtypes. For example, cervical, ovarian, and endometrial cancers each exhibit different biological behaviors and require different treatment approaches (Siegel RL, Miller KD 2016). This diversity complicates the diagnostic process, as specific diagnostic tests and protocols are required for each tumor type. Genetic and Molecular Heterogeneity: Even within the same tumor type, there can be significant differences in different patients at the genetic and molecular levels. This heterogeneity makes it difficult to predict treatment responses and develop individualized treatment approaches. Late development of apparent symptoms Gynecological cancers, especially ovarian cancer, often progresses without showing obvious symptoms. Therefore, most cases are diagnosed in advanced stages, making diagnosis and treatment planning difficult (Siegel, Naishadham, and Jemal 2012). In conditions such as ovarian cancer, symptoms are often vague and can be confused with gastrointestinal disorders, preventing early diagnosis (Goff et al. n.d.). The late onset and vagueness of symptoms can lead to patients delaying their visit to the doctor, increasing the likelihood that the cancer will be advanced when diagnosed and limiting treatment options (Siegel et al. 2011). On the other hand, imaging methods (ultrasound, CT, MRI) used in the diagnosis of gynecological tumors may sometimes be insufficient to detect small sizes or tumor spread. In particular, small tumors or metastases may be difficult to identify (Timmerman et al. 2010). In the treatment response phase, gynecological tumors may develop resistance to treatments such as chemotherapy and radiotherapy. This resistance may be due to changes in the tumor's genetic structure or mutations that occur during treatment. When resistance develops, monitoring treatment effectiveness and identifying new treatment strategies becomes difficult. For all these reasons, Raman spectroscopy and FTIR can be used as an alternative to traditional methods to monitor changes in the biochemical composition of tumors during treatment due to their advantages, such as noninvasiveness, short response time, no radiation exposure, high accuracy rate, and the ability to work with small-scale samples.

### Vibrational Spectroscopy and Techniques

Vibrational spectroscopy is a powerful tool for enabling molecular-level analyses of biological samples. Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy are among the techniques used to characterize gynecological tumors and detect pathological changes (Jones et al. 2019; Smith, Wright,

and Ashton 2016). Vibration spectroscopy is a non-invasive method that causes minimal patient discomfort and provides early diagnosis due to its high sensitivity. The study by Wilson et al. demonstrated the effectiveness of non-invasive Raman spectroscopy in diagnosing endometrial cancer (Wilson, Jermyn, and Leblond 2018). Therefore, vibrational spectroscopy, especially in clinical applications, saves time with its rapid data acquisition capacity and contributes to more effective treatment process management. At this stage, FTIR and Raman spectroscopy are the most critical spectroscopic techniques used in this field.

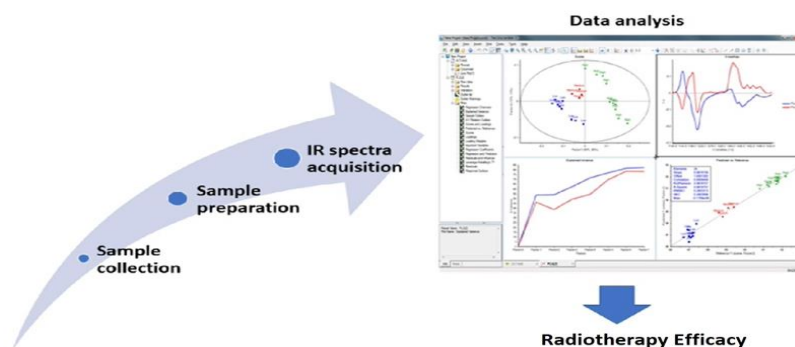
### FTIR spectroscopy and clinical applications

FTIR spectroscopy is a method used to understand the biochemical content of tumor tissue. For example, it may provide potential for early diagnosis of gynecologic malignancies such as cervical cancer and determination of the risk of recurrence after surgery. We evaluated the sensitivity and specificity of FTIR spectroscopy in diagnosing endometrial cancer and showed that spectral signatures obtained with this technique can be used as disease markers (Baker et al. 2008). Raman Spectroscopy and Clinical Applications.

A study by Raman spectroscopy has significant potential for characterizing gynecological tumors at the cellular level revealed that Raman spectroscopy is an effective tool to study the molecular structure of cervical cancer cells and monitor disease progression after treatment (Birtoiu et al. 2016). This method can be used in clinical applications such as evaluating surgical margins and determining the risk of recurrence after surgery. Smith et al. distinguished cancerous from healthy tissues by examining protein and lipid profiles in ovarian cancer cells (Hage et al. 2019).

### MATERIALS AND METHODS

Before the study, biopsies are taken from tumor tissues of patients diagnosed with gynecological cancer before and after radiotherapy. In addition, healthy control tissues can be collected. Afterward, the tissue samples are stored appropriately and prepared for analysis. This usually involves preparing tissue slices and drying the samples. In the second stage, Raman and FT-IR spectroscopy analyses are performed on the tissue samples taken as spectroscopic analysis and the obtained spectra are recorded. The obtained spectra are then analyzed to determine biochemical changes. Changes in protein, lipid and DNA molecules after radiotherapy are examined. After these procedures, the spectra obtained before and after radiotherapy are compared. Biomarkers that respond to treatment are identified. The obtained data are analyzed using statistical methods, and the effectiveness of radiotherapy is evaluated. What we have said is visualized in Figure 1.



**Figure 1.** Schematic Representation of the Stages of Determining Treatment Effectiveness  
Treatment Efficacy in Gynecological Tumors

Determining the effectiveness of treatment for gynecological tumors is a complex process for various reasons and requires a multidisciplinary approach. This process includes choosing the proper treatment methods, monitoring the response to treatment, and making necessary adjustments. Surgery, chemotherapy, radiotherapy, and immunotherapy play a significant role in monitoring these responses. In addition, imaging techniques, biomarker monitoring, and genetic testing are other methods used in treatment effectiveness. Imaging, especially Computed Tomography (CT) and Magnetic Resonance Imaging (MRI), evaluates tumor size and spread before and after treatment. Imaging results allow direct observation of treatment response (Sala et al. 2010). On the other hand, CA-125 and HE-4, which we know as cancer markers, are biochemical tests used in both diagnosis and treatment effectiveness in ovarian cancer. CA-125, especially CA-125 used in ovarian cancer, is a common biomarker for monitoring treatment response. A decrease in CA-125 levels during treatment indicates a response to treatment (Bast, Hennessy, and Mills 2009). HE4 is another biomarker used in ovarian cancer and provides higher accuracy in diagnosis and treatment monitoring when used in conjunction with CA-125 (Moore et al. 2008). These have disadvantages as they involve both radiation exposure and invasive techniques.

## RESULTS AND DISCUSSION

IR spectroscopy's non-invasive nature and rapid data generation capacity can potentially improve early diagnosis tactics. Ferguson et al. conducted a comparative study of IR spectroscopy for the classification of malignant tissues, including gynecological malignancies (Ferguson et al. 2022). Yang and colleagues created an in vitro 3D model to investigate the mechanism of lung cancer cell metastasis. They detected cell invasion by FTIR technique (Yang et al. 2005). In addition to ovarian cancer, the application of FTIR using tissue samples to assess response to chemotherapy in other cancers, such as breast cancer, has been described by Depciuch et al. (Depciuch et al. 2016). In addition to monitoring cell growth and drug responses in MCF-7 breast cancer cells through FTIR spectroscopy, subcellular differentiation and organelle localization can also be performed using spectral features (Clède, Policar, and Sandt 2014). Tian et al. used FTIR spectroscopy to identify lymph node metastasis during surgery and found the sensitivity, specificity, and accuracy to be 94.7%, 90.1%, and 91.3%, respectively (Tian et al. 2015). Smolina et al. showed in their study by FTIR spectroscopy that there is a strong correlation with the gene expression mode in various breast cancer cell lines (Smolina and Goormaghtigh 2018). All these studies have shown that Raman and FTIR spectroscopy are effective tools in the diagnosis of gynecological tumors and in monitoring the effectiveness of treatment. Raman Spectroscopy revealed the biochemical differences between cancerous and normal tissues. Significant changes were observed in protein and lipid contents in cancerous tissues. FTIR spectra were influential in determining changes at the cellular level. Changes were detected in the FTIR spectra of cancerous cells, especially in phospholipid and nucleic acid contents. Regarding biomarker changes, CA-125 and HE-4 biomarker levels showed significant differences between pre-and post-treatment. A strong correlation was found between spectroscopic data and biomarker levels. In the Treatment Response Monitoring phase, Raman spectroscopy allowed real-time monitoring of biochemical changes during the treatment process. FTIR spectroscopy was influential in determining residual disease after treatment.

## CONCLUSION

Vibrational spectroscopy, especially Raman and FTIR, plays a vital role in examining the chemical changes and structural properties of biomolecules in cancer diagnosis and determining the

effectiveness of radiotherapy. It can detect molecular changes occurring in cancerous tissues with high sensitivity. It is minimally invasive compared to traditional invasive methods such as biopsy. Raman spectroscopy, in particular, can collect data from living tissue without contact. This is a less traumatic diagnostic method for patients. It allows results to be obtained quickly, allowing rapid diagnosis and treatment. When determining treatment efficacy in radiotherapy, vibrational spectroscopy can monitor biochemical changes caused by radiotherapy and evaluate cellular responses to show the treatment's effectiveness. This method can also help create personalized treatment plans by examining each patient's biochemical profile. This can increase the effectiveness of treatments, especially radiotherapy. In conclusion, vibrational spectroscopy will contribute significantly to the literature due to the following alternatives; Development of early diagnosis methods, monitoring of treatment efficacy, understanding of tissue and tumor heterogeneity, increasing interest in non-invasive and rapid diagnosis technologies, biomarker discovery and tumor classification.

### Conflict of Interest

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

### REFERENCES

- Baker, M. J., E. Gazi, M. D. Brown, J. H. Shanks, P. Gardner, and N. W. Clarke. 2008. "FTIR-Based Spectroscopic Analysis in the Identification of Clinically Aggressive Prostate Cancer." *British Journal of Cancer* 99(11):1859–66. doi: 10.1038/sj.bjc.6604753.
- Bast, Robert C., Bryan Hennessy, and Gordon B. Mills. 2009. "The Biology of Ovarian Cancer: New Opportunities for Translation." *Nature Reviews Cancer* 9(6):415–28. doi: 10.1038/nrc2644.
- Birtoiu, I. A., C. Rizea, D. Togoe, R. M. Munteanu, C. Micsa, M. I. Rusu, M. Tautan, L. Braic, L. O. Scoicaru, A. Parau, N. D. Becherescu-Barbu, M. V. Udrea, A. Tonetto, R. Notonier, and C. E. A. Grigorescu. 2016. "Diagnosing Clean Margins through Raman Spectroscopy in Human and Animal Mammary Tumour Surgery: A Short Review." *Interface Focus* 6(6). doi: 10.1098/RSFS.2016.0067.
- Chan, and Sergei G. Kazarian. 2016. "Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared (ATR-FTIR) Imaging of Tissues and Live Cells." *Chemical Society Reviews* 45(7):1850–64. doi: 10.1039/C5CS00515A.
- Clède, Sylvain, Clotilde Policar, and Christophe Sandt. 2014. "Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectromicroscopy to Identify Cell Organelles: Correlation with Fluorescence Staining in MCF-7 Breast Cancer Cells." *Applied Spectroscopy* 68(1):113–17. doi: 10.1366/13-07139.
- Depciuch, Joanna, Ewa Kaznowska, Izabela Zawlik, Renata Wojnarowska, Marian Cholewa, Philip Heraud, and Józef Cebulski. 2016. "Application of Raman Spectroscopy and Infrared Spectroscopy in the Identification of Breast Cancer." *Applied Spectroscopy* 70(2):251–63. doi: 10.1177/0003702815620127.
- Ferguson, Dougal, Alex Henderson, Elizabeth F. McInnes, Rob Lind, Jan Wildenhain, and Peter Gardner. 2022. "Infrared Micro-Spectroscopy Coupled with Multivariate and Machine Learning Techniques for Cancer Classification in Tissue: A Comparison of Classification Method, Performance, and Pre-Processing Technique." *Analyst* 147(16):3709–22. doi: 10.1039/D2AN00775D.
- Goff, Barbara A., Lynn Mandel, Howard G. Muntz, and Cindy H. Melancon. n.d. "Ovarian Carcinoma Diagnosis Results of a National Ovarian Cancer Survey." doi: 10.1002/1097-0142(20001115)89:10.

- GÜL, Osman Vefa, Hamit BAŞARAN, Mursel DUZOVA, and Gökçen İNAN. 2024. “Dosimetric Comparison of Inverse Planning Simulated Annealing and Manual Optimization for Intracavitary Cervix Brachytherapy.” *Genel Tıp Dergisi* 34(1):109–13. doi: 10.54005/geneltip.1375470.
- Hage, Charles-Henri, Pierre Leclerc, Marc Fabert, Sylvia M. Bardet, Julien Brevier, Guillaume Ducourthial, Tigran Mansuryan, Aymeric Leray, Alexandre Kudlinski, and Frédéric Louradour. 2019. “A Readily Usable Two-photon Fluorescence Lifetime Microendoscope.” *Journal of Biophotonics* 12(5). doi: 10.1002/jbio.201800276.
- Jones, Robin R., David C. Hooper, Liwu Zhang, Daniel Wolverson, and Ventsislav K. Valev. 2019. “Raman Techniques: Fundamentals and Frontiers.” *Nanoscale Research Letters* 14(1).
- Moore, Richard G., Amy K. Brown, M. Craig Miller, Steven Skates, W. Jeffrey Allard, Thorsten Verch, Margaret Steinhoff, Geralyn Messerlian, Paul DiSilvestro, C. O. Granai, and Robert C. Bast. 2008. “The Use of Multiple Novel Tumor Biomarkers for the Detection of Ovarian Carcinoma in Patients with a Pelvic Mass.” *Gynecologic Oncology* 108(2):402–8. doi: 10.1016/j.ygyno.2007.10.017.
- Sala, Evis, Andrea Rockall, Deepa Rangarajan, and Rahel A. Kubik-Huch. 2010. “The Role of Dynamic Contrast-Enhanced and Diffusion Weighted Magnetic Resonance Imaging in the Female Pelvis.” *European Journal of Radiology* 76(3):367–85. doi: 10.1016/J.EJRAD.2010.01.026.
- Siegel RL, Miller KD, Jemal A. 2016. “No Cancer Statistics, 2016.” *CA Cancer J Clin* (66(1)):7–30.
- Siegel, Rebecca, Deepa Naishadham, and Ahmedin Jemal. 2012. “Cancer Statistics, 2012.” *CA: A Cancer Journal for Clinicians* 62(1):10–29. doi: 10.3322/CAAC.20138.
- Siegel, Rebecca, Elizabeth Ward, Otis Brawley, and Ahmedin Jemal. 2011. “Cancer Statistics, 2011.” *CA: A Cancer Journal for Clinicians* 61(4):212–36. doi: 10.3322/CAAC.20121.
- Smith, Rachael, Karen L. Wright, and Lorna Ashton. 2016. “Raman Spectroscopy: An Evolving Technique for Live Cell Studies.” *Analyst* 141(12):3590–3600. doi: 10.1039/c6an00152a.
- Smolina, Margarita, and Erik Goormaghtigh. 2018. “Gene Expression Data and FTIR Spectra Provide a Similar Phenotypic Description of Breast Cancer Cell Lines in 2D and 3D Cultures.” *Analyst* 143(11):2520–30. doi: 10.1039/C8AN00145F.
- Tian, P., W. Zhang, H. Zhao, Y. Lei, L. Cui, Y. Zhang, and Z. Xu. 2015. “Intraoperative Detection of Sentinel Lymph Node Metastases in Breast Carcinoma by Fourier Transform Infrared Spectroscopy.” *The British Journal of Surgery* 102(11):1372–79. doi: 10.1002/BJS.9882.
- Timmerman, Dirk, Lieveke Ameye, Daniela Fischerova, Elisabeth Epstein, Gian Benedetto Melis, Stefano Guerriero, Caroline Van Holsbeke, Luca Savelli, Robert Fruscio, Andrea Alberto Lissoni, Antonia Carla Testa, Joan Veldman, Ignace Vergote, Sabine Van Huffel, Tom Bourne, and Lil Valentin. 2010. “Simple Ultrasound Rules to Distinguish between Benign and Malignant Adnexal Masses before Surgery: Prospective Validation by IOTA Group.” *BMJ* 341(7788):94. doi: 10.1136/BMJ.C6839.
- Wilson, Brian C., Michael Jermyn, and Frédéric Leblond. 2018. “Challenges and Opportunities in Clinical Translation of Biomedical Optical Spectroscopy and Imaging.” <https://doi.org/10.1117/1.JBO.23.3.030901> 23(3):030901. doi: 10.1117/1.JBO.23.3.030901.
- Yang, Ying, Josep Sulé-Suso, Ganesh D. Sockalingum, Gregory Kegelaer, Michel Manfait, and Alicia J. El Haj. 2005. “Study of Tumor Cell Invasion by Fourier Transform Infrared Microspectroscopy.” *Biopolymers* 78(6):311–17. doi: 10.1002/BIP.20297.



## Textural Monitoring of Ripening Process of Hayward Kiwi Stored with Apple and Quince

Mehmet Murat KARAOĞLU<sup>1\*</sup>, Aslihan HANOĞLU<sup>1</sup>

### Highlights:

- Storage process with apple is a quite good method in the natural and fast ripening process of kiwi.
- Storage process with quince can be preferred for demands in which the current ripeness level of kiwi is desired to be kept.
- Storage process at room temperature and increase in storage time led to decreases in textural parameters.

### ABSTRACT:

The possibility of using apple and quince in the natural ripening process of climacteric kiwi fruit, which takes a long time to ripen due to a low ethylene release level after harvest, was investigated. Kiwi samples were stored separately, accompanied by apple and quince at different storage temperatures (4°C and 20°C) and periods (15, 30 and 45 days) and examined in terms of textural properties. It was determined that storage process accompanied by apple decreased firmness, chewiness and gumminess values of kiwi samples. In contrast, the storage process accompanied by quince did not exhibit a significant decreasing effect on these values. Storage process at room temperature and increase in storage time led to decreases in textural parameters in general. The penetration force (137.25-1722.33 g) and penetration work values (352.40-6453.45 g.s) of samples mainly changed depending on firmness. A similar tendency was also observed in relaxation time (8.40-124.83 s), maximum force (1.05-77.50 N) and minimum force values (0.41-50.07 N). As a result, it has been determined that storage process accompanied by apple is a quite good option in the natural, fast and accessible ripening process of kiwi and provides approximately 28% general reduction in fruit firmness. Storage treatment accompanied by quince can be recommended for demands in which the current ripeness level of kiwi is desired to be kept. In addition, it has been concluded that in cases in which rapid ripening is required, the choosing of storage process at room conditions will be more suitable due to its ripening-promoting effect.

### Keywords:

- Kiwi
- Natural ripening
- Ethylene
- Textural properties
- Apple
- Quince

<sup>1</sup> Mehmet Murat KARAOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-9919-8824](#)), Aslihan HANOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-4772-5944](#)), Atatürk University, Faculty of Agriculture, Department of Food Engineering, Erzurum, Turkey

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Mehmet Murat KARAOĞLU, e-mail: mmurat@atauni.edu.tr

## INTRODUCTION

A prevalent method of fruit classification categorizes them based on their capacity to produce and respond to ethylene during the ripening process. In this regard, they are classified into two main groups: climacteric and non-climacteric fruits (Chen et al., 2018). Climacteric fruits continue to ripen by entering a climacteric phase, which is a critical process for ripening of climacteric fruits and characterized by increased respiration rate and ethylene release, after harvest. Therefore, they are harvested green and hard, to be ripened with ethylene gas near consumption to minimize losses. In contrast, non-climacteric fruits do not show postharvest ripening, there is no characteristic increase in respiration rate and ethylene production is at very low levels (Abhishek et al., 2016).

Kiwi (*Actinidia* spp.) is a fruit with typical climacteric characteristics (Lim et al., 2017). Kiwi, a deciduous, perennial, temperate climate fruit belonging to the Actinidiaceae family, has more than 70 species (Tilahun et al., 2020). One of the most well-known varieties is Hayward kiwi (*Actinidia deliciosa*), which can be grown on various conditions (Park et al., 2013). Kiwi, which is one of the popular fruits today, has biologically active components that are significantly beneficial to human health, such as polyphenols, carotenoids and ascorbic acid, dietary fibers and minerals etc. and its consumption has increased considerably recently due to its high nutritive value and medical benefits (Park et al., 2013; Vasile Scăteanu et al., 2019).

On commercial terms, kiwi fruits are harvested in a physiologically mature, yet unripe phase and kept in storage environment with low temperature (0°C) (Tilahun et al., 2020). At this stage, the firmness of kiwi, which is the main parameter determining the ripening degree, is quite high and ethylene production is at minimum level, implying that it takes long to ripen (Lim et al., 2017), during which uneven ripening, weight loss and drying may occur (Abhishek et al., 2016). Both these risks and consumers' desire to buy kiwi at a ripeness that is ready to be eaten direct the food industry to apply artificial ripening procedures such as exogenous ethylene treatment (Tilahun et al., 2020). It has long been known that ethylene is a trigger and regulator of ripening process in the climacteric fruits (Yang and Lim, 2017). Ripening is a complex process, in which various physiological and biochemical changes such as ethylene production, pigment accumulation, production of volatile components and phenolic compounds, softening etc., occur through actions of enzymes and transcriptional reprogramming of genes, which are involved in the sucrose, starch, amino acid, methionine and cysteine metabolisms, phenylpropanoid biosynthesis, hormone signal transduction and photosynthesis (Tilahun et al., 2020; Choi et al., 2023). One of the most important physiological processes of kiwi ripening after harvest is softening (Yang and Lim, 2017). It is mainly caused by the modifications in cell wall due to the degradation of cell walls and starch. As a key prompter, ethylene coordinates the expression of some celluler metabolic enzymes containing pectolytic enzymes that cause tissue softening by degrading the pectic compounds (Choi et al., 2023). It also directs the expression of genes account for transformation of starch to sugars, increasing respiratory rate, autocatalytic production of ethylene, carotene synthesis and chlorophyll degradation (Abhishek et al., 2016). Etyhlene triggers a transcriptional cascade regulating the expression of many of genes included in aroma, flavor and color properties (Atkinson et al., 2011). Furthermore, ethylene initiates and coordinates intricate biochemical and genetic changes during climacteric ripening, thereby providing a biochemical basis to stimulate fruit ripening (Albert et al., 2011).

In studies conducted to date, the effects of artificial ethylene treatments on the physicochemical, sensorial, fluorometric and genetic properties of Hayward kiwi have been investigated (Ciardiello et al., 2009; Albert et al., 2011; Koutsoflini et al., 2013; Park et al., 2013; Park et al., 2016; Zoffoli et al.,

2016; Shin et al., 2020; Choi et al., 2022; Choi et al., 2023), while natural ripening methods are quite limited (Bostan et al., 2019). However, contrary to these treatments used both in literature and in practice, consumers are demanding naturally grown fruits rather than artificial ripening practices due to health and environmental concerns (Park et al., 2016). In addition, it is expressed that the cost and availability problems of ethylene used worldwide lead producers to apply the treatments, which are extremely harmful to health, such as calcium carbide, which contains harmful components like arsenic and phosphorous (Abhishek et al., 2016). On the other hand, in present studies, the changes in textural properties, except for firmness, depending on exogenous ethylene treatment, have not been investigated sufficiently. Conversely, textural properties are recognized as the paramount sensory quality parameters for fruits, significantly influencing both shelf life and consumer preference (Ciacciulli et al., 2018). Even if a food product is of excellent microbiological, physical and chemical quality, it may not be desirable in sensory terms (Ertaş and Doğruer, 2010). In these contexts, in this study, the possibility of using apple and quince fruits, as ethylene sources, in the healthy, low-cost and accessible ripening process of kiwi that takes a long time to ripen due to the low levels of ethylene production after harvest and the effects of different storage temperatures on ripening process were investigated. The ripening process was monitored through textural analyses and the changes that occur in the textural properties of the fruit during this process were examined.

## MATERIALS AND METHODS

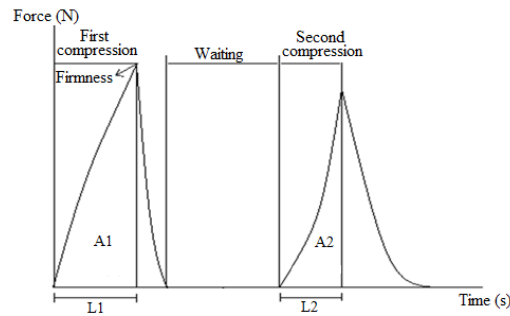
### Materials

Uniform size, medium weight (90-130g) and undamaged kiwi fruits (*Actinidia deliciosa*) (cv. 'Hayward'), which are characterized by distinctive features such as a weight of about 120 g, larger and more cylindrical shape than an egg and greenish-brown skin coated with the hairs (Jaeger and Harker, 2005), were obtained from the local market in Erzurum. The primary criterion for selecting kiwi fruits was that they were unripe. This condition was confirmed by measuring their firmness as being over 40 N, which is the average firmness value of an unripe kiwi after harvest (Lim et al., 2017). Similarly, uniform and undamaged apple (*Starking delicious*) and quince (*Cydonia oblonga* Miller) samples were obtained from the local market. They were purchased directly after harvest through consultation with producers. After the obtained fruits were brought to the laboratory, they were divided into six batches. The first two groups contained only 5 kiwi fruits, the second two groups contained 5 kiwi and 5 apple fruits and the third two groups contained 5 kiwi and 5 quince samples were placed in tightly sealed, double-layered polyethylene bags. Then, one bag from each group was stored at room temperature (20°C), and the other bag was stored in the refrigerator (4°C) for 15, 30 and 45 days, which are the period and storage temperatures most commonly used in practice. The samples analyzed without any storage were accepted as control sample. The experiments were conducted in two replications and three parallels.

### Methods

#### Texture Profile Analysis (TPA)

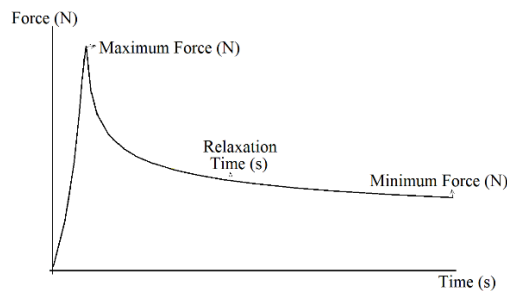
Whole kiwi samples were placed horizontally in the measuring area of the texture analyzer (TA.XTplus, Stable Micro Systems Ltd, Godalming, Surrey, U.K.) equipped with a cylindrical aluminum probe (50 mm) (P/50). In the TPA test, 1mm/s pre-test and test speed, 2mm/s post-test speed, 15% compression ratio and 10 g trigger force were used. As demonstrated in Figure 1, firmness (N), cohesiveness (A2/A1), elasticity (L2/L1), chewiness (firmness x cohesiveness x elasticity) (N) and gumminess values (firmness x cohesiveness) (N) were calculated from the obtained curve.



**Figure 1.** A typical texture profile analysis curve and determining the parameters

### Stress Relaxation Test

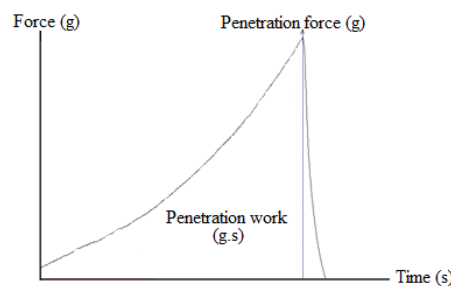
The stress relaxation test was carried out on whole kiwi samples in horizontal position with the texture analyzer (TA.XTplus, Stable Micro Systems Ltd, Godalming, Surrey, U.K.) equipped with a cylindrical aluminum probe (50 mm) (P/50) under the following conditions: pre-test speed: 1 mm/s, test speed: 0.50 mm/s, holding time: 200 s, distance: 3 mm, trigger force: 10 g. As demonstrated in Figure 2, relaxation time (s) (time required for the maximum force to decrease to itself 66.72 %), maximum force (N) and minimum force (N) values were calculated from the obtained curve.



**Figure 2.** A typical stress relaxation test curve and determining the parameters

### Penetration Test

The penetration test was made on whole kiwi samples in horizontal position with the texture analyzer (TA.XTplus, Stable Micro Systems Ltd, Godalming, Surrey, U.K.) equipped with a cylindrical aluminum probe (2 mm) (P/2) under conditions: 2 mm/s pre-test speed, 1 mm/s test speed, 10 g trigger force, 20 mm penetration distance. As demonstrated in Figure 3, penetration force (g) and penetration work (g.s) values of the samples were calculated from the obtained curve.



**Figure 3.** A typical penetration test curve and determining the parameters

### Statistical Analysis

Data were analyzed using analysis of variance with IBM® SPSS Statistics software version 22.0.0.0. Significant means of the main sources of variation were compared using the Duncan's Multiple Range Test. The relationship between textural properties of kiwi samples was assessed using Pearson's Correlation Test. The results were expressed as mean  $\pm$  standard error (SE).

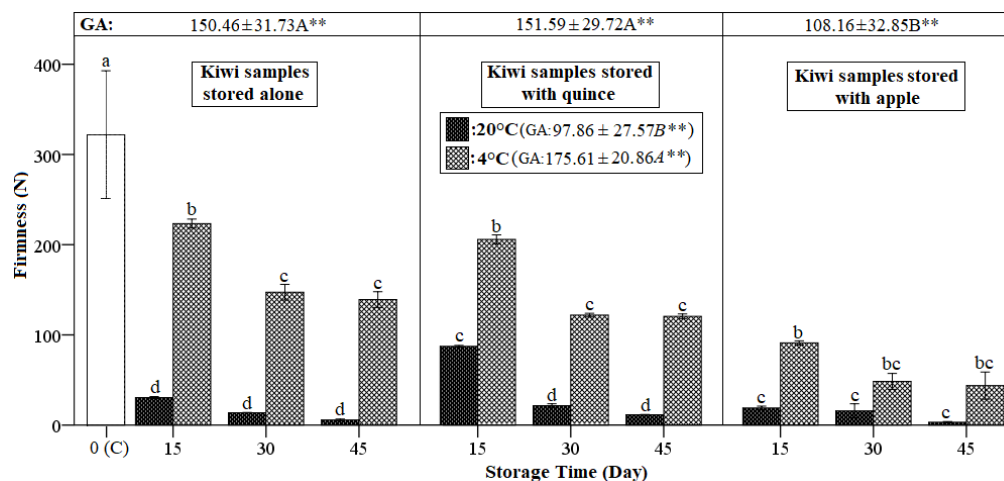
## RESULTS AND DISCUSSION

### Results of Texture Profile Analysis

Texture is the functional and sensory manifestation of surface, mechanical and structural properties of a foodstuff determined via senses of touch, hearing, vision and kinesthetics (Szczeniak, 2002). The textural properties of a foodstuff are one of the main indicators that determine its acceptance by consumers (Llull et al., 2002). They determine the quality level and type of a product (Ertaş and Doğruer, 2010). As with many food items, textural properties are also one of the most critical quality parameters for fruits especially considering shelf life and consumer choice (Ciacciulli et al., 2018) and even small deflection from expected textural properties may lead to product rejection (Goulao et al., 2010). The effect of different treatments, storage temperatures and periods on the kiwi's firmness value, which is an appropriate parameter to determine ripeness of kiwi (Bostan et al., 2019), is given in Figure 4. It was determined that in all stored samples, the firmness values decreased as a result of the ripening process. Softening, i.e. loss of firmness, is one of most important physiological processes that occurs during kiwi ripening (Yang and Lim, 2017). It is governed by the actions of enzymes and genes (Tilahun et al., 2020; Choi et al., 2023). Textural properties in fruits are fundamentally associated with structural composition of cell wall and middle lamella (Gokul Nath et al., 2023) and exposed to the various modifications due to the degradation of cell walls during the ripening process. In the course of ripening, ethylene, which can be produced autocatalytically or applied exogenously, triggers the expression of some celluler metabolic enzymes containing polygalacturonase, pectin methyl esterase, xyloglucan hydrolase/transglucosylase, expansin and pectate lyase. By the effect of these enzymes, pectic galactose side chains loss, hemicellulose and pectin undergo depolymerization and intercellular adhesion decreases, eventually leading to the softening in texture. Another factor in the cell wall structural composition change that causes fruit softening is the degradation of starch (Choi et al., 2023). Ethylene also contributes to softening by promoting the expression of genes account for transformation of starch to sugar (Abhishek et al., 2016), which sugar accumulation is one of the most obvious indicators that kiwi is ripe for eating (Bostan et al., 2019). As it can be seen from the general effect of the treatment type on the firmness values in Figure 4, kiwi samples stored alone (150.46 N) and with quince (151.59 N) exhibited statistically similar and higher firmness values than the samples stored with apple (108.16 N). That is, contrary to expectations, storage process with quince did not cause the kiwi to soften; on the contrary, although it was not statistically significant, the samples stored with quince were firmer than the samples stored alone in general. The increase in the firmness of kiwi samples stored with quince raises the possibility that quince may have also absorbed the ethylene produced at minimum levels by kiwi in addition to using ethylene produced endogenously and autocatalytically by itself. It is known that quince is ordinarily a climacteric fruit (Carmen et al., 2015). However, ethylene production rate of quince is low for probably reasons such as insufficient amount of 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid oxidase, which is involved in ethylene biosynthesis of quince, or amount of 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid synthase and/or 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid activity or level (Tuna Gunes and Koksall, 2005), which may have led it to act as an ethylene receiver rather than an ethylene transmitter. On the other side, the significant decreases in the firmness values of the samples stored with apple can be associated with the fact that apple is a fruit with a very high ethylene production capacity (Wray French, 2013; Navarro Martínez et al., 2021), which firmness-reducing effect of ethylene has already been mentioned earlier. In a similar study conducted by Gandhi et al. (2016) in which apple, pear, tomato and calcium carbide were used to ripen banana, apple was



particularly recommended in terms of the natural and faster ripening process. As it can be seen from the general effect of storage temperature presented in Figure 4, kiwi samples stored at room temperature had statistically lower firmness values than the samples stored in the refrigerator. This can be attributed to the fact that the samples stored at room temperature release more ethylene. Honda et al., (2014) reported that a hotter environment increases ethylene production of apple during ripening process. Similarly, it is stated that the for quinces, the best ripening temperature is 20°C (Carmen et al., 2015). In addition, it is known that most of enzymes operate at 30-70°C optimally (Uragami et al., 2013) and lower temperatures decrease enzyme activity due to insufficient activation energy (Moy and Nkongolo, 2022). Therefore, it is thought that the fact that the enzymes triggered by ethylene and softening the tissue by changing the cell wall composition are less active at refrigerator temperature, may have also contributed to the higher firmness values in the samples stored in the refrigerator. With regard to the storage time variable, there was no significant statistical difference between the samples stored in the refrigerator for 30 and 45 days and between those stored at room temperature with quince for 30 and 45 days. In addition, there was no statistically significant change in the firmness values of kiwi samples stored alone at room temperature depending on storage time. A similar tendency was also observed in the samples stored with apple at room temperature. Along with all these, increasing the storage time resulted in a general decrease in the firmness values of the samples depending on the continuation of the ripening process.

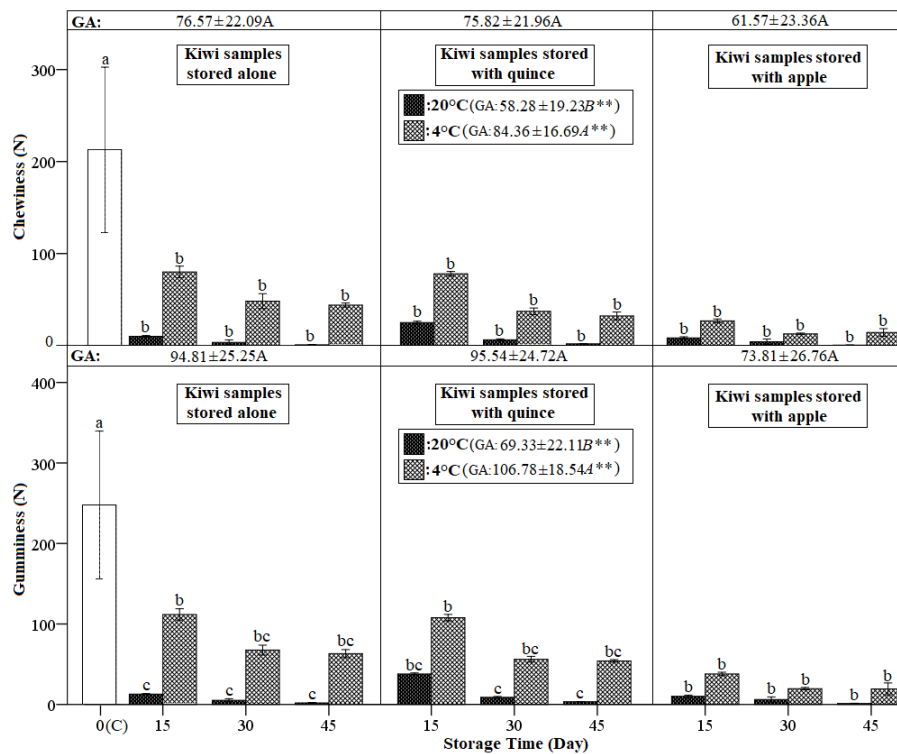


**Figure 4.** The firmness values of kiwi samples stored under different conditions

(Each treatment group was compared within itself) (C:Control (for all treatment groups), GA:General average)

As it is seen in Figure 5, in all stored samples, chewiness and gumminess values decreased compared to the control sample. In general, kiwi samples stored alone and with quince exhibited higher chewiness and gumminess values than the samples stored with apple, but it was not statistically significant. Kiwi samples stored in the refrigerator had statistically higher chewiness and gumminess values than the samples stored at room temperature. It was determined that as the storage time increased, the chewiness and gumminess values of the samples generally decreased. However, no significant statistical differences occurred in general, especially in the chewiness values. Chewiness refers to the total work (energy) needed for the act of chewing to decrease the consistency of a solid food into a form that can be swallowed. It is a mathematical inference derived from the firmness, cohesiveness and elasticity parameters (Pandey et al., 2014). Gumminess refers to the energy needed to turn a semi-solid food into a form that can be swallowed. Similarly, gumminess is also a formulation output obtained using the firmness and cohesiveness parameters (Hwang et al., 2012). That is, both parameters are characterized by the basic textural properties from which they are

obtained, specifically by firmness. As a matter of fact, the higher firmness values imply the higher chewiness values (Zaini et al., 2020). Likewise, the higher gumminess values result from higher firmness values (Chandra and Shamasundar, 2015). Therefore, the change trend in the chewiness and gumminess values of the kiwi samples depending on the applied treatment, storage temperature and period variables can be explained by the changes in the firmness values, which their tendencies were similar (Figure 4). Supportively, significant interrelations were determined between the firmness and chewiness values ( $r = 0.967$ ) ( $p < 0.01$ ), firmness and gumminess values ( $r = 0.980$ ) ( $p < 0.01$ ) and chewiness and gumminess values ( $r = 0.998$ ) ( $p < 0.01$ ) (Figure 8).



**Figure 5.** The chewiness and gumminess values of kiwi samples stored under different conditions (Each treatment group was compared within itself) (C:Control (for all treatment groups), GA:General average)

As it is seen in Table 1, in all stored samples, cohesiveness values decreased compared to the control sample. Although it was not statistically significant, kiwi samples stored with quince exhibited higher cohesiveness values. In general, kiwi samples stored in the refrigerator had statistically higher cohesiveness values than the samples stored at room temperature. Cohesiveness values generally decreased as the storage time increased in all treatment groups. Cohesiveness expresses the strength of the internal links forming the body of the food (Bourouis et al., 2023). It indicates how the material resist a second deformation compared its resistance to the first deformation (Cortez-Trejo et al., 2023) and is mainly related the intramolecular attractions and inner viscosity (Lanza et al., 2023). Higher cohesiveness properties imply that food has a more compact structure and denser texture (Laili and Sofyan, 2024). Pectin substances, main components of structural constituent found in cell wall and middle lamella, are mainly responsible for fruit cohesiveness (Maringgal et al., 2020) and it is highly connected to the changes that occur in microstructural properties of fruit in the course of ripening process (Bianchi et al., 2016). During ripening, the cell wall components, which are responsible for the cohesiveness of the fruit, undergo enzymatic degradations (Massiot et al., 1988). As previously mentioned in the firmness section, cell wall degrading pectolytic enzymes such as pectin methyl esterase, pectate lyase, polygalacturonase etc., whose expression is activated by ethylene, cause that pectic galactose side chains loss and hemicellulose and pectin undergo depolymerization (Choi et al.,

2023). As a result of depolymerization and solubilization of polysaccharides, intercellular rupture occurs, cohesive pectin matrix losses and eventually cohesiveness decreases (Bianchi et al., 2016). For these reasons, it is thought that storage process at room temperature, where ethylene release is estimated to be higher as detailed earlier, reduced cohesiveness further. In addition, the general decreases in cohesiveness values of samples depending on the increasing the storage time can be also attributed to the continuity of the mentioned effects with the continuation of ripening. As a solution-oriented approach, Maringgal et al., (2020) stated that calcium may preserve and strengthen cell wall structure of fruits through mechanisms such as decreasing the activity of enzymes that degrade the cell wall, holding the cell together and creating calcium pectate complexes. Finally, Lázaro and De Lorenzo (2015) reported that as the weakening of cohesion forces directly affects the firmness property, a linear correlation between firmness and cohesiveness values may be expected (Bianchi et al., 2016). The mentioned relationship was also detected in our study ( $r = 0.932$ ) ( $p < 0.01$ ) (Figure 8). The decreases in these values were already due to similar reasons, meaning that a linear relationship was naturally expected.

**Table 1.** The cohesiveness and elasticity values of kiwi samples (Mean  $\pm$  SE)<sup>a</sup>

Storage Temperature	Storage Time (Day)	Cohesiveness			Elasticity		
		Treatment/Storage Type			Treatment/Storage Type		
		Alone	With quince	With apple	Alone	With quince	With apple
20°C	Control	0.77 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>	0.77 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>	0.77 $\pm$ 0.06 <sup>a</sup>	0.86 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup>	0.86 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup>	0.86 $\pm$ 0.03 <sup>a</sup>
	15	0.43 $\pm$ 0.01 <sup>bc</sup>	0.44 $\pm$ 0.01 <sup>bc</sup>	0.54 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	0.78 $\pm$ 0.01 <sup>ab</sup>	0.66 $\pm$ 0.01 <sup>bc</sup>	0.82 $\pm$ 0.01 <sup>ab</sup>
	30	0.39 $\pm$ 0.07 <sup>bc</sup>	0.42 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	0.40 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	0.64 $\pm$ 0.14 <sup>bc</sup>	0.70 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	0.66 $\pm$ 0.06 <sup>c</sup>
	45	0.33 $\pm$ 0.03 <sup>c</sup>	0.31 $\pm$ 0.01 <sup>d</sup>	0.37 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	0.48 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	0.55 $\pm$ 0.01 <sup>d</sup>	0.40 $\pm$ 0.01 <sup>d</sup>
	GA		0.49 $\pm$ 0.04 <sup>B**</sup>			0.69 $\pm$ 0.03 <sup>B**</sup>	
4°C	15	0.50 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	0.53 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>	0.42 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	0.72 $\pm$ 0.01 <sup>ab</sup>	0.73 $\pm$ 0.03 <sup>b</sup>	0.71 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>
	30	0.46 $\pm$ 0.01 <sup>bc</sup>	0.46 $\pm$ 0.01 <sup>bc</sup>	0.41 $\pm$ 0.02 <sup>c</sup>	0.72 $\pm$ 0.03 <sup>ab</sup>	0.66 $\pm$ 0.01 <sup>bc</sup>	0.65 $\pm$ 0.00 <sup>c</sup>
	45	0.46 $\pm$ 0.01 <sup>bc</sup>	0.45 $\pm$ 0.01 <sup>bc</sup>	0.44 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	0.70 $\pm$ 0.01 <sup>ab</sup>	0.60 $\pm$ 0.05 <sup>cd</sup>	0.74 $\pm$ 0.03 <sup>bc</sup>
	GA		0.53 $\pm$ 0.03 <sup>A**</sup>			0.73 $\pm$ 0.02 <sup>A**</sup>	
	GA	0.51 $\pm$ 0.04 <sup>A</sup>	0.52 $\pm$ 0.04 <sup>A</sup>	0.51 $\pm$ 0.04 <sup>A</sup>	0.72 $\pm$ 0.03 <sup>A</sup>	0.70 $\pm$ 0.03 <sup>A</sup>	0.71 $\pm$ 0.04 <sup>A</sup>

<sup>a</sup> Means with different small letters and means with different uppercase letter are statistically different ( $p < 0.05$ )

\*\* $P < 0.01$ , GA.: General Average (Each treatment group was compared within itself)

As it is seen in Table 1, in stored samples, elasticity values decreased compared to the control sample in general. The treatment type did not affect the elasticity values of the samples statistically significantly. In general, kiwi samples stored in the refrigerator had statistically higher elasticity values than the samples stored at room temperature. Depending on the storage time variable, kiwi samples stored alone in the refrigerator were not affected statistically significantly. While the elasticity values of the samples stored with quince at room temperature first increased and then decreased again, the opposite effect was observed in the samples stored with apples in the refrigerator. With all of these, when the general effect of the storage time on the elasticity values of the samples was examined, it was determined that the elasticity values of the samples generally decreased due to the increase in the storage time compared to the initial levels. Elasticity property of fruit tissues exhibits changes as a function of ripening process (Dakogol et al., 2015). Decrease in the elasticity property is mostly connected to the tissue breakdown (Rico Rodríguez et al., 2015). During ripening process, solubilization and depolymerization of pectin and depolymerization of starch result in increase in the osmotic pressure and decrease in the cell swelling, leading to the disintegration of middle layer cells and cell wall. However, a high elasticity is generally associated to the presence of good cellular

adhesion and structural integrity (Li et al., 2024). For these reasons, kiwi samples stored at higher temperatures that increase ethylene release (Honda et al., 2014), and the samples with increased storage periods that continue to release ethylene, exhibited lower elasticity values, since structural destruction is greater due to the triggering effect of ethylene as detailed earlier. The extent of structural destruction occurring due to the variables mentioned, which is clearly evident from the sharp decreases in the cohesiveness and firmness values of samples (Table 1, Figure 4), reflected in the elasticity property. Already, similar changes have occurred between elasticity and cohesiveness values ( $r = 0.817$ ) ( $p < 0.01$ ) and elasticity and firmness values ( $r = 0.718$ ) ( $p < 0.01$ ) due to the same effect (Figure 8).

### Results of Stress Relaxation Test

Stress relaxation test is a rapid method used to determine viscoelastic properties (Magaña Barajas et al., 2012). Main principle of stress relaxation test is the monitoring of the stress relaxation behavior of the material, which is subjected to an initial loading like a tension and compression at a particular strain rate kept constant (Bakbak and Colak, 2023). The relaxation time values of kiwi samples are given in Table 2. It was determined that the relaxation time values significantly decreased in all stored samples. In general, kiwi samples stored alone showed higher relaxation time values, followed by the samples stored with quince and the samples stored with apple, respectively. In addition, kiwi samples stored in the refrigerator had statistically higher relaxation time values than the samples stored at room temperature. There was a general decrease with minor exceptions in the relaxation time values of the samples due to the increase in storage time, especially compared to the control sample. The relaxation time refers to the time required for the maximum force value, which is another parameter of the stress relaxation test, to decrease to 66.72 % of itself. Higher relaxation time value is associated to the bigger structure units, which have a slower molecular motion (Lin et al., 2018). Therefore, the samples stored with apple, the samples stored at room temperature and the samples with advanced storage period, exhibited lower relaxation time values. Because, pectolytic compounds and starch breakdown are estimated to be higher in these samples as detailed firmness section, meaning that the smaller structure units with faster molecular motion. Also, higher relaxation time values are also associated to a more rigid and elastic behavior of the material (Kadiri et al., 2019), because, thanks to its high elasticity, material can structurally tolerate the applied force further and does not immediately show relaxation behavior by resisting and this extends the time required for the maximum force to decrease at the specified rate. In line with literature guidelines, the kiwi samples, which had lower firmness and elasticity values, exhibited lower relaxation time values in general (Figure 4, Table 1). In addition, the relationships between relaxation time and firmness ( $r = 0.916$ ) ( $p < 0.01$ ) and relaxation time and elasticity ( $r = 0.757$ ) ( $p < 0.01$ ) were statistically significant (Figure 8).

As it is seen in Table 3, maximum and minimum force values decreased in all stored samples. The kiwi samples stored with quince exhibited statistically higher maximum and minimum force values, while the samples stored with apple exhibited lower values in general. Kiwi samples stored in the refrigerator had statistically higher values than the samples stored at room temperature in terms of maximum and minimum force. As the storage time increased, the maximum and minimum force values of the samples decreased, except for the sample stored with quince in the refrigerator for 45 days. The general decrease in the maximum and minimum force values of the samples depending on the applied treatment, storage temperature and period can be explained by the change trend in the firmness values. Maximum force, which is the degree of initial resistance shown by sample to applied deformation, and minimum force, which is the degree of resistance shown by sample at the end of test,

are associated to the firmness of the food and increases in these parameters imply that foodstuff exhibits a more solid like structure (Hanoğlu and Karaoğlu, 2024). Therefore, the samples with higher firmness values exhibited higher maximum and minimum force values, while the samples with lower firmness values exhibited lower values (Figure 4). Significant relationships between the maximum force and firmness values ( $r = 0.970$ ) ( $p < 0.01$ ) and minimum force and firmness values ( $r = 0.970$ ) ( $p < 0.01$ ) were also confirmed statistically (Figure 8).

**Table 2.** The relaxation time values of kiwi samples (Mean  $\pm$  SE)<sup>a</sup>

Storage Temperature	Storage Time (Day)	Relaxation Time (s)		
		Treatment/Storage Type		
		Alone	With quince	With apple
20°C	Control	124.83 $\pm$ 1.00 <sup>a</sup>	124.83 $\pm$ 1.00 <sup>a</sup>	124.83 $\pm$ 1.00 <sup>a</sup>
	15	40.45 $\pm$ 0.75 <sup>b</sup>	24.69 $\pm$ 0.50 <sup>d</sup>	27.32 $\pm$ 0.02 <sup>c</sup>
	30	16.87 $\pm$ 0.63 <sup>e</sup>	9.07 $\pm$ 0.07 <sup>f</sup>	12.55 $\pm$ 0.50 <sup>e</sup>
	45	12.42 $\pm$ 0.13 <sup>f</sup>	11.47 $\pm$ 0.02 <sup>e</sup>	8.40 $\pm$ 1.00 <sup>f</sup>
	GA		44.81 $\pm$ 9.80 <sup>B**</sup>	
4°C	15	33.64 $\pm$ 2.50 <sup>c</sup>	32.42 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	28.91 $\pm$ 0.25 <sup>bc</sup>
	30	26.03 $\pm$ 1.00 <sup>d</sup>	31.46 $\pm$ 0.01 <sup>c</sup>	19.05 $\pm$ 0.05 <sup>d</sup>
	45	25.55 $\pm$ 1.25 <sup>d</sup>	35.83 $\pm$ 0.02 <sup>b</sup>	30.70 $\pm$ 0.70 <sup>b</sup>
	GA		53.17 $\pm$ 8.67 <sup>A**</sup>	
	GA	50.58 $\pm$ 11.27 <sup>A**</sup>	49.32 $\pm$ 11.49 <sup>B**</sup>	47.07 $\pm$ 11.75 <sup>C**</sup>

<sup>a</sup> Means with different small letters and means with different uppercase letter are statistically different ( $p < 0.05$ )

\*\* $P < 0.01$ , GA.: General Average (Each treatment group was compared within itself)

**Table 3.** The maximum force and minimum force values of kiwi samples (Mean  $\pm$  SE)<sup>a</sup>

Storage Temp.	Storage Time (Day)	Maximum Force (N)			Minimum Force (N)		
		Treatment/Storage Type			Treatment/Storage Type		
		Alone	With quince	With apple	Alone	With quince	With apple
20°C	Control	77.50 $\pm$ 1.00 <sup>a</sup>	77.50 $\pm$ 1.00 <sup>a</sup>	77.50 $\pm$ 1.00 <sup>a</sup>	50.07 $\pm$ 1.00 <sup>a</sup>	50.07 $\pm$ 1.00 <sup>a</sup>	50.07 $\pm$ 1.00 <sup>a</sup>
	15	14.87 $\pm$ 0.85 <sup>e</sup>	32.01 $\pm$ 0.51 <sup>e</sup>	12.71 $\pm$ 0.71 <sup>d</sup>	8.23 $\pm$ 0.95 <sup>d</sup>	16.95 $\pm$ 0.95 <sup>e</sup>	7.43 $\pm$ 0.00 <sup>d</sup>
	30	4.83 $\pm$ 0.50 <sup>f</sup>	5.60 $\pm$ 0.30 <sup>f</sup>	6.98 $\pm$ 0.50 <sup>e</sup>	2.05 $\pm$ 0.68 <sup>e</sup>	1.71 $\pm$ 0.21 <sup>f</sup>	2.74 $\pm$ 0.50 <sup>e</sup>
	45	2.80 $\pm$ 0.10 <sup>f</sup>	1.08 $\pm$ 0.08 <sup>g</sup>	1.05 $\pm$ 0.05 <sup>f</sup>	1.15 $\pm$ 0.05 <sup>e</sup>	0.55 $\pm$ 0.05 <sup>f</sup>	0.41 $\pm$ 0.02 <sup>e</sup>
	GA		26.20 $\pm$ 6.40 <sup>B**</sup>			15.95 $\pm$ 4.21 <sup>B**</sup>	
4°C	15	40.79 $\pm$ 2.00 <sup>b</sup>	45.59 $\pm$ 0.59 <sup>c</sup>	29.70 $\pm$ 4.27 <sup>b</sup>	22.21 $\pm$ 2.75 <sup>b</sup>	26.62 $\pm$ 0.12 <sup>c</sup>	16.80 $\pm$ 2.35 <sup>b</sup>
	30	29.05 $\pm$ 1.00 <sup>c</sup>	40.64 $\pm$ 0.01 <sup>d</sup>	21.40 $\pm$ 0.40 <sup>c</sup>	15.93 $\pm$ 1.00 <sup>c</sup>	23.20 $\pm$ 0.20 <sup>d</sup>	11.34 $\pm$ 0.04 <sup>c</sup>
	45	23.57 $\pm$ 1.00 <sup>d</sup>	50.62 $\pm$ 0.00 <sup>b</sup>	11.25 $\pm$ 0.25 <sup>de</sup>	13.00 $\pm$ 0.95 <sup>c</sup>	29.51 $\pm$ 0.01 <sup>b</sup>	6.58 $\pm$ 0.08 <sup>d</sup>
	GA		43.76 $\pm$ 4.62 <sup>A**</sup>			26.28 $\pm$ 3.15 <sup>A**</sup>	
	GA	33.86 $\pm$ 7.17 <sup>B**</sup>	41.32 $\pm$ 6.90 <sup>A**</sup>	29.76 $\pm$ 7.43 <sup>C**</sup>	20.34 $\pm$ 4.75 <sup>B**</sup>	24.83 $\pm$ 4.56 <sup>A**</sup>	18.18 $\pm$ 4.91 <sup>C**</sup>

<sup>a</sup> Means with different small letters and means with different uppercase letter are statistically different ( $p < 0.05$ )

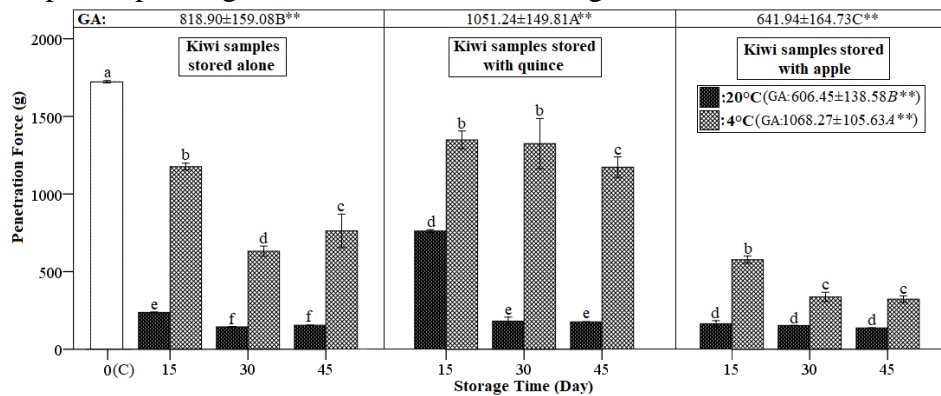
\*\* $P < 0.01$ , GA.: General Average (Each treatment group was compared within itself)

### Results of Penetration Test

The penetration force values of kiwi samples subjected to different storage conditions are given in Figure 6. It was determined that in all stored samples, penetration force values decreased compared to the control sample, especially more pronounced in the samples stored with apple. In general, the kiwi samples stored with quince exhibited statistically higher penetration force values, while the samples stored with apple exhibited lower values. In addition, kiwi samples stored in the refrigerator had statistically higher values than the samples stored at room temperature in terms of penetration force. Although especially kiwi samples stored with apple at room temperature were not very

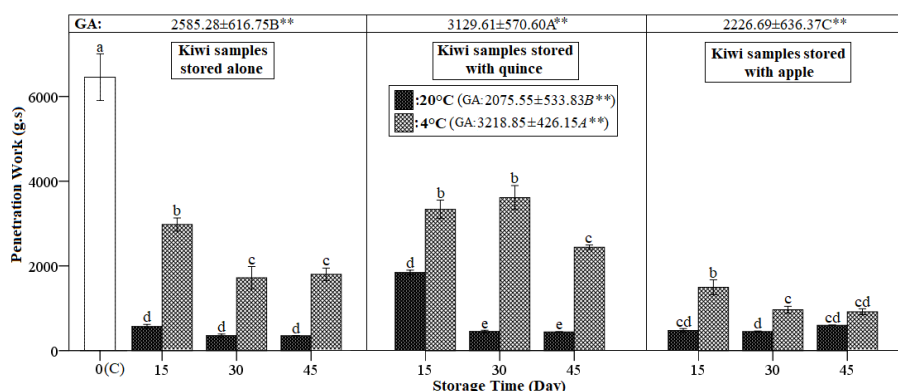


significantly affected, there was a general decrease with minor exceptions in the penetration force values of the samples depending on the increase in the storage time.



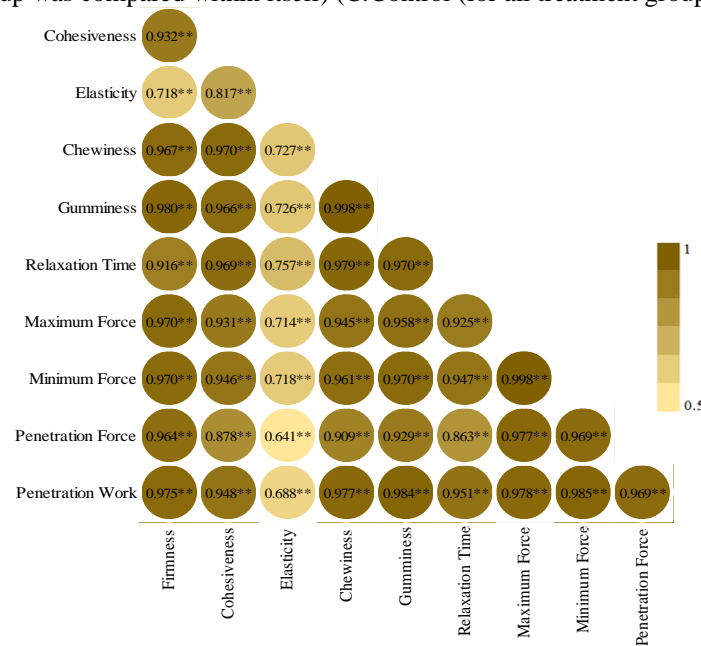
**Figure 6.** The penetration force values of kiwi samples stored under different conditions (Each treatment group was compared within itself) (C:Control (for all treatment groups), GA:General average)

The penetration work values of kiwi samples stored on different conditions are given in Figure 7. It was determined that in all stored samples, penetration work values decreased statistically higher compared to the control sample. In general, the kiwi samples stored with quince exhibited statistically higher penetration work values, followed by the samples stored alone and the samples stored with apple, respectively. Kiwi samples stored in the refrigerator exhibited statistically higher penetration work values than the samples stored at room temperature in general. Although especially kiwi samples stored alone at room temperature were not very significantly affected, the increase in the storage time caused an overall decrease with minor exceptions in the penetration work values of the samples compared to initial level. The general decreases in the penetration force and penetration work values of the samples depending on the applied treatment, storage temperature and period are due to the decreases in the firmness property (Figure 4), especially firmness of fruit skin, which is first respondent of penetration test. During ripening process, polysaccharides in the cell wall undergo degradation with the effect of different carbohydrate hydrolases and turgor pressure reduces due to the polysaccharide degradation and osmotic dehydration, leading to the cell wall of fruit to break down and accordingly skin firmness of fruit to reduce (Chung et al., 2021). In addition, as earlier mentioned, in particular, the breakdown and solubilization of pectin due to enzymatic degradations lead to a general softening in the fruit texture during ripening process (Verma et al., 2014). All of these result in the increasing the penetrability of samples, which means that the force and energy required for penetration action are reduced especially considering an unripe kiwi. The significant correlations between penetration force and firmness values ( $r = 0.964$ ) ( $p < 0.01$ ) and penetration work and firmness values ( $r = 0.975$ ) ( $p < 0.01$ ) support this phenomenon (Figure 8).



**Figure 7.** The penetration work values of kiwi samples stored under different conditions

(Each treatment group was compared within itself) (C:Control (for all treatment groups), GA:General average)



**Figure 8.** Correlation matrix of textural characteristics of kiwi samples (\*\*p<0.01)

## CONCLUSION

The possibility of using apple and quince in the natural ripening process of climacteric kiwi fruit, which takes a long time to ripen due to low ethylene release level after harvest, was investigated. The ripening process was monitored by textural analyses. It was determined that in general, storage process accompanied by apple decreased the firmness, chewiness and gumminess values of the kiwi samples, contributing the ripening process. On the contrary, storage process accompanied by quince did not show a decreasing effect on these values. The increase in the storage time was effective in reducing texture profile analysis test parameters in general. The samples stored in the refrigerator had higher values than samples stored at room temperature in terms of textural parameters. The relaxation time, maximum force, minimum force, penetration force and penetration work values of the samples were characterized by the texture profile analysis outcomes especially firmness, cohesiveness and elasticity.

As a general inference, it has been concluded that storage process accompanied by apple is a quite good option in the natural, accessible and faster ripening process of kiwi fruit. As an important outcome, approximately 28% overall decrease rate in fruit firmness was achieved in the storage process with apple, demonstrating that apple has an obvious triggering effect on kiwi ripening. In cases in which the current ripeness level of kiwi is desired to be maintained, storage treatment accompanied by quince can be recommended. Also, valid for all three storage conditions (alone, with quince, with apple), it would be correct to suggest the choosing room temperature condition in order to ripen quickly, while refrigerator condition should be chosen to slow down the ripening process relatively. It is thought that the results obtained from this study may encourage further research in which apple will be used in the natural ripening process of other climatic fruits that take a long time to ripen.

## Conflict of Interest

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

## Author's Contributions

The authors have contributed equally to the article.

## REFERENCES

- Abhishek, R. U., Venkatesh, H. N., Manjunath, K., & Mohana, D. C. (2016). Artificial ripening of fruits-misleading ripe and health risk. *Everyman's Science*, 6, 364-369.
- Albert, Z. S., Beh, M., Kuznyák, L., & Papp, I. (2011, September). Ripening of kiwi fruits by ethylene treatment. In *II Balkan Symposium on Fruit Growing 981* (pp. 699-703).
- Atkinson, R. G., Gunaseelan, K., Wang, M. Y., Luo, L., Wang, T., Norling, C. L., ... & Schaffer, R. J. (2011). Dissecting the role of climacteric ethylene in kiwifruit (*Actinidia chinensis*) ripening using a 1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid oxidase knockdown line. *Journal of Experimental Botany*, 62(11), 3821-3835.
- Bakbak, O., & Colak, O. (2023). Modeling wide range of viscoelastic-viscoplastic behavior of Araldite LY 564 epoxy using cooperative viscoplasticity theory based on overstress model. *Journal of Applied Polymer Science*, 140(9), e53557.
- Bianchi, T., Guerrero, L., Gratacós-Cubarsí, M., Claret, A., Argyris, J., Garcia-Mas, J., & Hortós, M. (2016). Textural properties of different melon (*Cucumis melo* L.) fruit types: Sensory and physical-chemical evaluation. *Scientia Horticulturae*, 201, 46-56.
- Bostan, S. Z., Mazi, B. G., & Güler, S. K. (2019). The ripening of kiwifruit by apple and calcium carbide. *Manas Journal of Agriculture Veterinary and Life Sciences*, 9(1), 1-7.
- Bourouis, I., Li, B., Pang, Z., Chen, C., & Liu, X. (2023). Effect of soy peptides with different hydrolysis degrees on the rheological, tribological, and textural properties of soy protein isolate gels. *Journal of Food Science*, 88(12), 5122-5135.
- Carmen, B., Sumalan, R., & Renata, S. (2015). Studies on postharvest quality of some quince genotypes. *Journal of Horticulture, Forestry and Biotechnology*, 19(1), 193-196.
- Chandra, M. V., & Shamasundar, B. A. (2015). Texture profile analysis and functional properties of gelatin from the skin of three species of fresh water fish. *International Journal of Food Properties*, 18(3), 572-584.
- Chen, Y., Grimplet, J., David, K., Castellarin, S. D., Terol, J., Wong, D. C., ... & Chervin, C. (2018). Ethylene receptors and related proteins in climacteric and non-climacteric fruits. *Plant Science*, 276, 63-72.
- Choi, D., Choi, J. H., Park, K. J., Kim, C., Lim, J. H., & Kim, D. H. (2023). Transcriptomic analysis of effects of 1-methylcyclopropene (1-MCP) and ethylene treatment on kiwifruit (*Actinidia chinensis*) ripening. *Frontiers in Plant Science*, 13, 1084997.
- Choi, H. R., Baek, M. W., Jeong, C. S., & Tilahun, S. (2022). Comparative transcriptome analysis of softening and ripening-related genes in kiwifruit cultivars treated with ethylene. *Current Issues in Molecular Biology*, 44(6), 2593-2613.
- Chung, S. W., Oh, H., Lim, C. K., Jeon, M. K., & An, H. J. (2021). Fruit characteristics of ten greenhouse-grown mango varieties during postharvest ripening at ambient temperature and relative humidity. *International Journal of Fruit Science*, 21(1), 1073-1085.
- Ciacchiulli, A., Cirilli, M., Chiozzotto, R., Attanasio, G., Da Silva Linge, C., Pacheco, I., ... & Bassi, D. (2018). Linkage and association mapping for the slow softening (SwS) trait in peach (*P. persica* L. Batsch) fruit. *Tree Genetics & Genomes*, 14, 1-10.
- Ciardiello, M. A., Giangrieco, I., Tuppo, L., Tamburrini, M., Buccheri, M., Palazzo, P., ... & Mari, A. (2009). Influence of the natural ripening stage, cold storage, and ethylene treatment on the protein and IgE-binding profiles of green and gold kiwi fruit extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(4), 1565-1571.
- Cortez-Trejo, M. C., Figueroa-Cárdenas, J. D., & Mendoza, S. (2023). Electrostatic hydrogels based on amaranth proteins and xanthan gum: Water-binding, microstructural, rheological and textural properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 31(9), 3937-3950.
- Dakogol, F. A., Obetta, S. E., & Ijabo, O. J. (2015). Creep properties of local variety of lime (*Lemun tsami*) under quasi-static loading. *International Journal of Scientific Engineering and Technology*, 4(9), 466-471.

- Ertaş, N., & Doğruer, Y. (2010). Besinlerde tekstür. Erciyes Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi, 7(1), 35-42.
- Gandhi, S., Sharma, M., & Bhatnagar, B. (2016). Comparative study on the ripening ability of artificial ripening agent (Calcium Carbide) and natural ripening agents. GJBAHS, 5(2), 106-110.
- Gokul Nath, K., Pandiselvam, R., & Sunil, C. K. (2023). High-pressure processing: Effect on textural properties of food-A review. Journal of Food Engineering, 351, 111521.
- Goulao, L. F., Almeida, D. P., & Oliveira, C. M. (2010). Effect of enzymatic reactions on texture of fruits and vegetables. In Enzymes in fruit and vegetable processing (pp. 85-136). CRC Press.
- Hanoğlu, A., & Karaoğlu, M. M. (2024). The effect of different pulp powders incorporation on the instrumental texture and rheological properties of Turkish delight. International Journal of Gastronomy and Food Science, 35, 100872.
- Honda, C., Bessho, H., Murai, M., Iwanami, H., Moriya, S., Abe, K., ... & Tatsuki, M. (2014). Effect of temperature on anthocyanin synthesis and ethylene production in the fruit of early- and medium-maturing apple cultivars during ripening stages. HortScience, 49(12), 1510-1517.
- Hwang, J., Kim, D. K., Bae, J. H., Kang, S. H., Seo, K. M., Kim, B. K., & Lee, S. Y. (2012). The effect of rheological properties of foods on bolus characteristics after mastication. Annals of Rehabilitation Medicine, 36(6), 776-784.
- Jaeger, S. R., & Harker, F. R. (2005). Consumer evaluation of novel kiwifruit: willingness-to-pay. Journal of the Science of Food and Agriculture, 85(15), 2519-2526.
- Kadiri, O., Gbadamosi, S. O., & Akanbi, C. T. (2020). Texture profile analysis and stress relaxation characteristics of protein fortified sweet potato noodles. Journal of Texture Studies, 51(2), 314-322.
- Koutsoflini, A., Gerasopoulos, D., & Vasilakakis, M. (2013). The effects of fruit maturation, delayed storage and ethylene treatment on the incidence of low-temperature breakdown of 'Hayward' kiwifruit. Journal of the Science of Food and Agriculture, 93(2), 410-414.
- Laili, N. A., & Sofyan, A. (2024). The effect of kepok banana starch substitution (*Musa paradisiaca* L.) modifications on the texture and color of mocaf flour caramel sponge. Engineering Proceedings, 63(1), 16.
- Lanza, B., Bacceci, M., & Simone, N. (2023). Development of a Specific Lexicon to Describe Sensory and Textural Characteristics of Olive Paté. *Applied Sciences*, 13(21), 11745.
- Lázaro, A., & De Lorenzo, C. (2015). Texture analysis in melon landraces through instrumental and sensory methods. International Journal of Food Properties, 18(7), 1575-1583.
- Li, M., Chi, H., Sun, L., Han, C., Wei, B., Zhou, Q., ... & Ji, S. (2024). Spraying 2, 4-epibrassinolide maintains the quality attributes and activates reactive oxygen species metabolism of postharvest strawberries. *Scientia Horticulturae*, 331, 113123.
- Lim, S., Lee, J. G., & Lee, E. J. (2017). Comparison of fruit quality and GC-MS-based metabolite profiling of kiwifruit 'Jecy green': Natural and exogenous ethylene-induced ripening. *Food Chemistry*, 234, 81-92.
- Lin, C., He, G., Liu, J., Pan, L., Liu, S., Li, J., & Guo, S. (2018). Construction and non-linear viscoelastic properties of nano-structure polymer bonded explosives filled with graphene. *Composites Science and Technology*, 160, 152-160.
- Llull, P., Simal, S., Benedito, J., & Rosselló, C. (2002). Evaluation of textural properties of a meat-based product (sobrassada) using ultrasonic techniques. *Journal of Food Engineering*, 53(3), 279-285.
- Magaña-Barajas, E., Ramírez-Wong, B., Torres-Chávez, P. I., & Morales-Rosas, I. (2012). Use of the stress-relaxation and dynamic tests to evaluate the viscoelastic properties of dough from soft wheat cultivars. *Viscoelasticity: From theory to biological applications*. IntechOpen.
- Maringgal, B., Hashim, N., Tawakkal, I. S. M. A., Mohamed, M. T. M., Hamzah, M. H., Ali, M. M., & Abd Razak, M. F. H. (2020). Kinetics of quality changes in papayas (*Carica papaya* L.) coated with Malaysian stingless bee honey. *Scientia Horticulturae*, 267, 109321.
- Massiot, P., Rouau, X., & Thibault, J. F. (1988). Isolation and characterisation of the cell-wall fibres of carrot. *Carbohydrate Research*, 172(2), 217-227.

- Moy, A., Nkongolo, K. (2022). Influence of decreasing temperature on soil microbial activity in a boreal shield ecozone. *American Journal of Environmental Sciences*, 42-51.
- Navarro-Martínez, A., López-Gómez, A., & Martínez-Hernández, G. B. (2021). Potential of essential oils from active packaging to highly reduce ethylene biosynthesis in broccoli and apples. *ACS Food Science & Technology*, 1(6), 1050-1058.
- Pandey, M. C., Harilal, P. T., & Radhakrishna, K. (2014). Effect of processing conditions on physico-chemical and textural properties of shami kebab. *International Food Research Journal*, 21(1), 223.
- Park, Y. S., Im, M. H., Choi, J. H., Yim, S. H., Leontowicz, H., Leontowicz, M., ... & Gorinstein, S. (2013). The effects of ethylene treatment on the bioactivity of conventional and organic growing 'Hayward' kiwi fruit. *Scientia Horticulturae*, 164, 589-595.
- Park, Y. S., Polovka, M., Ham, K. S. H., Park, Y. K., Vearasilp, S., Namieśnik, J., ... & Gorinstein, S. (2016). Impact of cultivation conditions, ethylene treatment, and postharvest storage on selected quality and bioactivity parameters of kiwifruit "Hayward" evaluated by analytical and chemometric methods. *Journal of AOAC International*, 99(5), 1310-1320.
- Rico Rodríguez, F., Gutiérrez Cortés, C., & Díaz Moreno, C. (2015). Influence of chitosan coatings with citric essential oil on the shelf-life of minimally processed mango (*Mangifera indica* L.). *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 68(2), 7679-7688.
- Shin, M. H., Muneer, S., Kim, Y. H., Lee, J. J., Bae, D. W., Kwack, Y. B., ... & Kim, J. G. (2020). Proteomic analysis reveals dynamic regulation of fruit ripening in response to exogenous ethylene in kiwifruit cultivars. *Horticulture, Environment, and Biotechnology*, 61, 93-114.
- Szczesniak, A. S. (2002). Texture is a sensory property. *Food Quality and Preference*, 13(4), 215-225.
- Tilahun, S., Choi, H. R., Kwon, H., Park, S. M., Park, D. S., & Jeong, C. S. (2020). Transcriptome analysis of 'Haegeum' gold kiwifruit following ethylene treatment to improve postharvest ripening quality. *Agronomy*, 10(4), 487.
- Tuna Gunes, N., & Koksall, A. I. (2005). Ethylene biosynthesis of quince during storage. *Acta Horticulturae*, 682(1), 177.
- Uragami, T., Chakraborty, S., Piemonte, V., & Di Paola, L. (2013). Biocatalytic membrane reactors: Principles, preparation and biotechnological, pharmaceutical and medical applications. In *Handbook of Membrane Reactors* (pp. 846-887). Woodhead Publishing.
- Vasile Scătețeanu, G., Madjar, R. M., Stănică, F., & Peticilă, A. G. (2019). An overview on chemical composition and health importance of kiwifruit. *Proc. Rom. Acad., Series B*, 21(1), p. 73-81.
- Verma, C., Singh, R. K., & Mishra, S. (2014). Biochemical characterization of pectin methylesterase from *Musa acuminata* referring to delayed ripening. *Journal of Pharmacy and Biological Sciences*, 9(1), 42-47.
- Wray French, L. (2013). A review of ethylene management techniques controlling the shelf life of perishables and research into two new types of ethylene scrubbing technologies. *Food Safety and Quality Management Masters*.
- Yang, Y. J., & Lim, B. S. (2017). Effects of high carbon dioxide and ethylene treatment on postharvest ripening regulation of red kiwifruit (*Actinidia melanandra* Franch) during cold storage. *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, 18(6), 478-485.
- Zaini, H. B. M., Sintang, M. D. B., & Pindi, W. (2020). The roles of banana peel powders to alter technological functionality, sensory and nutritional quality of chicken sausage. *Food Science & Nutrition*, 8(10), 5497-5507.
- Zoffoli, J. P., Flores, K., & D'Hainaut, D. (2016). Effect of ethylene on ripening of kiwifruit stored under controlled or modified atmosphere packaging and treated with 1-methylcyclopropene. *Journal of Berry Research*, 6(4), 381-393.



**Atf İçin:** Sağsöz, A. E., Caf, M. Yıldız, A. T. ve Polat, R. (2025). Türkiye'deki Jeotermal Suların Piper Diyagramı ile Sınıflandırılması ve Beton Üzerine Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 193-203.

**To Cite:** Sağsöz, A. E., Caf, M. Yıldız, A. T. & Polat, R. (2025). Classification of Geothermal Waters in Turkey with Piper Diagram and Its Effect on Concrete. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 193-203.

### **Türkiye'deki Jeotermal Suların Piper Diyagramı ile Sınıflandırılması ve Beton Üzerine Etkisi**

Arif Emre SAĞSÖZ<sup>1\*</sup>, Murat CAF<sup>2</sup>, Ahmet Tuğrul YILDIZ<sup>3</sup>, Rıza POLAT<sup>4</sup>

#### **Öne Çıkanlar:**

- Jeotermal Sular
- Beton
- Durabilite

#### **Anahtar Kelimeler:**

- Jeotermal Sular
- Beton
- Durabilite
- Sürdürülebilirlik
- Piper Diyagram

#### **ÖZET:**

Dünyada teknolojik gelişmeler, artan nüfus, daha iyi yaşam tarzı arzusu ile eş zamanlı olarak enerji ihtiyacı da artmaktadır. Artan enerji ihtiyacı fosil yakıtlardan kaynaklı CO<sub>2</sub> emisyonlarının artmasını da tetiklemektedir. Bu durumun önüne geçmek için sürdürülebilir, temiz, yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik talep gündeme gelmektedir. Güneş, rüzgâr, deniz, biokütle, jeotermal vb. kaynaklardan elde edilen enerjiler CO<sub>2</sub> emisyonlarından kaynaklı sorunları azaltmakta ve daha sürdürülebilir ortam oluşturmaktadır. Jeotermal kaynaklar bakımından en zengin ülkelerden biri olan Türkiye'deki sular, sıcaklık, pH ve kimyasal içeriklerinden dolayı farklılık göstermektedir. Bu farklılıklar ise jeotermal suların kullanıldığı tesislerde beton esaslı malzemelerin servis ömürlerini etkilediği hem mevcut jeotermal tesislerde yapılan incelemeler hem de literatür araştırmaları sonucunda görülmektedir. Bu amaçla, Türkiye de bulunan jeotermal suların sıcaklık, pH ve kimyasal içerik bakımından sınıflandırılması yapılmıştır. Sınıflandırmada su kimyası grafiksel yöntemlerinden biri olan Piper Diyagramı kullanılmıştır. Sonuç olarak, Türkiye de bünyesinde sodyum, klor ve bikarbonat tip su barındıran kuyuların daha fazla olduğu, genellikle pH değerlerinin 10'un altında ve 20-240°C arasında farklı sıcaklıklara sahip oldukları görülmüştür. Jeotermal sular farklı ısı ve kimyasal özelliklerinden dolayı beton üzerinde genel olarak olumsuz olmak üzere küreme, aşındırma, çökelme gibi farklı etkilere sahip olduğu değerlendirilmiştir.

### **Classification of Geothermal Waters in Turkey with Piper Diagram and Its Effect on Concrete**

#### **Highlights:**

- Geothermal waters
- Concrete
- Durability

#### **Keywords:**

- Geothermal waters
- Concrete
- Durability
- Sustainability
- Piper Diagram

#### **ABSTRACT:**

The need for energy is increasing simultaneously with technological developments, increasing population and the desire for a better lifestyle. Increasing energy demand also triggers an increase in CO<sub>2</sub> emissions from fossil fuels. In order to prevent this situation, the demand for sustainable, clean, renewable energy sources is on the agenda. Solar, wind, sea, biomass, geothermal, etc. energies obtained from sources reduce the problems caused by CO<sub>2</sub> emissions and create a more sustainable environment. In Turkey, which is one of the richest countries in terms of geothermal resources, the temperature, pH and chemical content of the waters differ. These differences affect the service life of concrete-based materials in the facilities where geothermal waters are used, both as a result of the investigations carried out in existing geothermal facilities and as a result of literature research. For this purpose, geothermal waters in Turkey have been classified in terms of temperature and chemical content. Piper Diagram, one of the graphical methods of water chemistry, was used in the classification. As a result, it was observed that the wells containing sodium, chlorine and bicarbonate type water in Turkey are more abundant, generally have pH values below 10 and have different temperatures between 20-240°C. It has been observed that geothermal waters have different effects on concrete such as curing, abrasion, precipitation, etc., which are generally negative due to their different temperature and chemical properties.

<sup>1</sup>Arif Emre SAĞSÖZ ([Orcid ID: 0000-0002-2388-1280](https://orcid.org/0000-0002-2388-1280)), Atatürk Üniversitesi, Pasinler Meslek Yüksekokulu, İnşaat Bölümü, Erzurum, Türkiye, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi İnşaat Mühendisliği Bölümü

<sup>2</sup>Murat CAF ([Orcid ID: 0009-0000-6020-9154](https://orcid.org/0009-0000-6020-9154)), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>3</sup>Ahmet Tuğrul YILDIZ ([Orcid ID: 0000-0003-1622-2022](https://orcid.org/0000-0003-1622-2022)), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>4</sup>Rıza POLAT ([Orcid ID: 0000-0002-8990-035X](https://orcid.org/0000-0002-8990-035X)), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye.

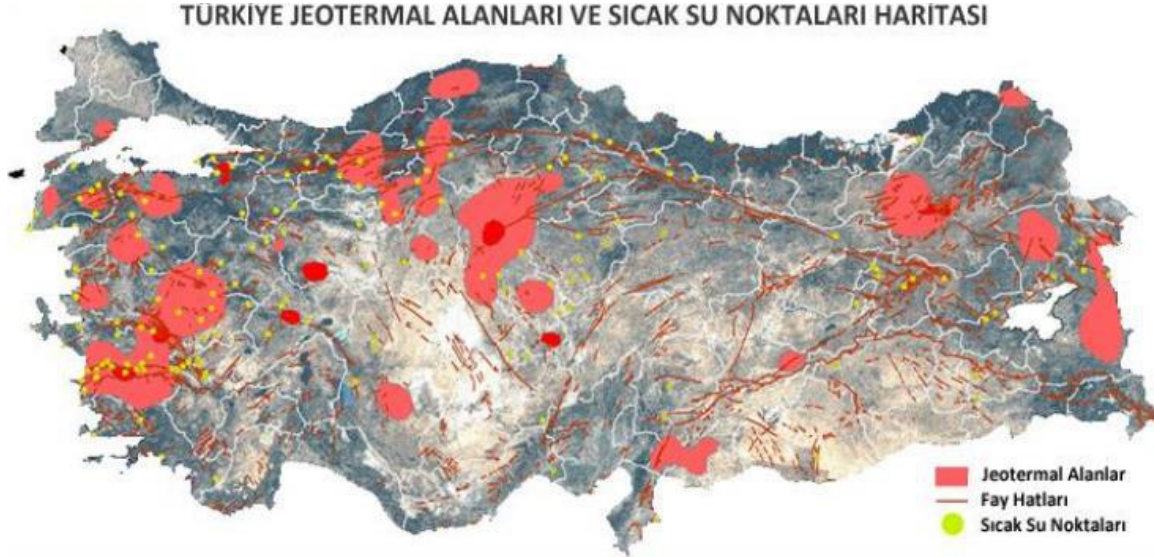
\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Arif Emre SAĞSÖZ, e-mail: aesagosz@atauni.edu.tr

## GİRİŞ

Jeotermal enerjinin kullanımı Antik dönemlere dayanmaktadır (Fridleifsson, 2001). İnsanlar kaplıcaları banyo yapmak ve çamaşır yıkamak için kullanmışlardır. Dünyanın birçok yerinde medeniyetin temelleri ortak gelişmiştir. Etrüskler, Romalılar, Yunanlılar, Kızılderililer, Çinliler, Meksikalılar ve Japonlar, sıcak su kullandıklarına dair kanıtlar bırakmışlardır. Ayrıca antik çağlarda bu suların şifalı olduğuna inanılmıştır. MS 8. yüzyıldan bu yana Japonlar termal suları ruhun arındırılmasında ilk adım olan beden arındırılmasında kullanmışlardır. Romalılar kaplıcaları eğlence amaçlı kullanmışlardır (Kaygusuz & Kaygusuz, 2004). Jeotermal buhardan elektrik üretimi ilk olarak 1913 yılında İtalya'nın Lodrello kentinde yapılmıştır (Fridleifsson, 2001). Ülkemizdeki ilk jeotermal sondaj kuyusu İzmir Balçova'da açılmıştır. Daha sonra Denizli Kızıldere'deki jeotermal alanın bulunması ile elektrik amaçlı ilk tesis 1963 yılında kurulmaya başlanmıştır.

Jeotermal enerji kaynakları günümüzde farklı kullanım alanlarına sahiptir. Teknolojik gelişmelere paralel olarak elektrik üretimi, özellikle son yıllarda yeni santral türleri ve uygulamaları ile hızla gelişen bir sektör haline gelmiştir. Dünya toplam kurulu güç kapasitesi 2000 yılında 10.000 MW civarında iken 2020 yılında iki kat artarak 20.000 MW düzeyine ulaşmıştır. Elektrik üretimi açısından jeotermalden yararlanan ilk beş ülke; ABD, Endonezya, Filipinler, Türkiye ve Kenya'dır (Huttrer, 2020). Yeni Zelanda, Meksika, İtalya, İzlanda ve Japonya ise elektrik üretimi için jeotermal enerji santrallerini kullanan diğer ülkelerdir (Şener ve ark., 2023).

Şekil 1'de Ülkemizde bulunan jeotermal kaynaklar görülmektedir. Jeotermal kaynakları en yüksek potansiyele sahip bölgeler; Marmara, Ege ve Anadolu'nun iç batı kısımlarıdır (Çetin, 2014).



**Şekil 1.** Ülkemizdeki Jeotermal Alanlar ve Sıcak Su Noktaları (Kılıç ve Kılıç, 2013)

Jeotermal enerji, mevcut enerjinin en temiz formlarından biridir ve yüksek bir ticari değere sahiptir (Dickson & Fanelli, 2018). Jeotermal enerjinin kullanımı, asit yağmuru sorunlarını önler, sera gazı emisyonlarını ve diğer hava kirliliği türlerini önemli ölçüde azaltır (US Energy Information Administration). Bu olumlu yönlerinin yanı sıra başta su kimyasından kaynaklı bazı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Jeotermal tesislerde kullanılan yapı malzemeleri, klor, sülfat, sıcaklık, pH dengesi vb. etkilerden dolayı kalıcılık sorunu (Şekil 2) yaşamaktadır. Başta inşaat çeliği ve beton elemanlarda

yaşanan korozyon, aşınma ve renk değişimi gibi sorunlar tesislerin servis ömrünü kısaltmakta ve sürdürülebilir olmaktan çıkarmaktadır.



Şekil 2. Jeotermal Suyun Hasar Oluşturduğu Yapılar

Farklı su içeriklerinin çimento esaslı malzemelere etkisi hakkında ülkemizde TS EN 206+A2 ve TS 13515’te aşınma ve klor etkisi gibi konulara yer verilmiştir. Fakat su hızının sabite yakın olacak derecede yavaş olması ve yer altı suyunun 5°C-25°C arasında sıcaklığa sahip olması esas alınarak değerlendirilmiştir (Baradan & Aydın, 2013). Hâlbuki jeotermal sular farklı kimyasal içeriklere, sıcaklıklara (yaklaşık 20°C-240°C) ve hareket hızlarına sahiptirler.

Jeotermal suların kuyulardan çıkarılması, taşınması, depolanması, hizmete sunulması ve tahliyesi gibi kullanım aşamalarında çimento/beton esaslı yapı elamanları/malzemelerin kullanılması kaçınılmazdır. Dolayısıyla çimento esaslı malzemelerin, jeotermal suların kimyasal içerikleri, pH değerleri ve sıcaklıklarından etkilenme durumlarından dolayı tesis-yapılarında bu suların içeriklerine göre kullanılacak betonların tasarımının yapılması gerekmektedir. Bu durum ülkemizdeki jeotermal tesislerin durabilite açısından korunması ve sürdürülebilirliğinin sağlanması açısından önem arz etmektedir. Bu amaçla MTA envanterinden alınan jeotermal tesisler/kaynaklar/kuyulardaki sulara ait kimyasal analiz sonuçları verileri üzerinden daha önce yapılmamış farklı bir sınıflandırma yöntemi olan Piper Diyagramı ile ülkemizdeki jeotermal suların kimyasal olarak sınıflandırılması yapılmış ve ülkemizdeki jeotermal su içerikleri ayrıca sıcaklık ve pH açısından da değerlendirilmiştir. Sınıflandırma daha önce Langelier-Ludwig (Kare Diyagram) ve Üçgen Diyagram gibi farklı yöntemlerle 220 jeotermal kaynak/kuyu suları (toplam kuyu sayısının 1/3 kadar örneklem olarak) için yapılmıştır. Fakat bu çalışmada kimyasal içeriklerin yansın pH ve sıcaklık açısından ülkemizdeki toplam 686 adet jeotermal su için sınıflandırma yapılmıştır.

Jeotermal kaynakların etkin kullanılması için tesislerde kullanılacak malzemelerin iyi tespit edilmesi gerekmektedir. İlk yatırım maliyeti yüksek olan bu tesislerin işletme maliyetleri de artarak mühendisliğin temel parametrelerinden biri olan ekonomi koşulunu devre dışı bırakacaktır. Jeotermal su tiplerinin bilinmesi, mineral miktar yoğunluklarının belirlenmesi açısından ve yapı malzemelerinin davranışı açısından yol gösterici olacaktır.



## JEOTERMAL SULARIN KİMYASAL, pH VE SICAKLIK AÇISINDAN SINIFLANDIRILMASI

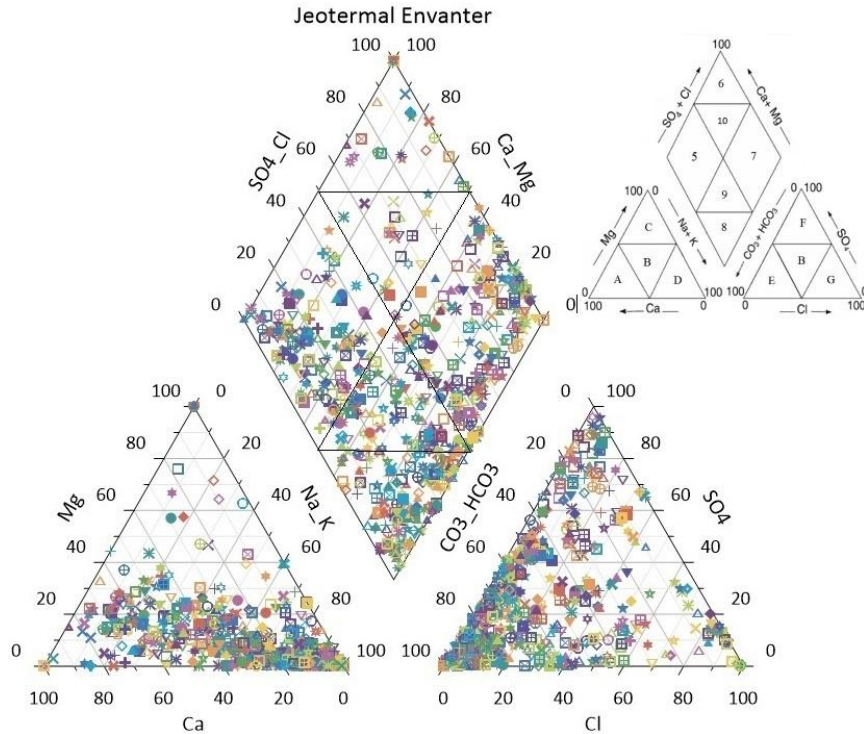
### • Kimyasal Olarak Sınıflandırılması

Yüksek sıcaklıklara sahip volkanik ve tektonik kuşaklardaki sular, baskın anyonlarına göre sınıflandırılırlar (Eroğlu & Aksoy, 2003). Literatürde, sınıflandırmalar için birçok grafiksel yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları Stiff Diyagramı, Işımsal Diyagram, Schoeller Diyagramı, Üçgen Diyagram ve Piper Diyagramı'dır.

Bu çalışmada en son yayınlanan 2005 MTA jeotermal envanter verileri kullanılarak, su kimyası grafiksel yöntemlerinden biri olan Piper Diyagramı ile sınıflandırılma yapılmıştır. Piper Diyagramlarında 6 temel sınıf bulunmaktadır (Piper, 1944).

5. Bölge - Magnezyum Bikarbonat Tip Su
6. Bölge - Kalsiyum Klor Tip Su
7. Bölge - Sodyum Klor Tip Su
8. Bölge - Sodyum – Bikarbonat Tip Su
9. Bölge - Kalsiyum – Magnezyum – Klor Tip Su
10. Bölge - Kalsiyum – Sodyum – Bikarbonat Tip Su

Bu çalışma kapsamında Türkiye'de bulunan 686 adet jeotermal kaynak suları kimyasal özelliklerine göre Piper Diyagramları yardımı ile sınıflandırılmıştır. Şekil 3'de görüldüğü gibi ülkemizde 6 farklı bölgede de jeotermal sular mevcuttur.



Şekil 3. Piper Su Sınıflama Yöntemi İle Türkiye'de Bulunan Jeotermal Kuyuların Sınıflandırılması (MTA 2005)

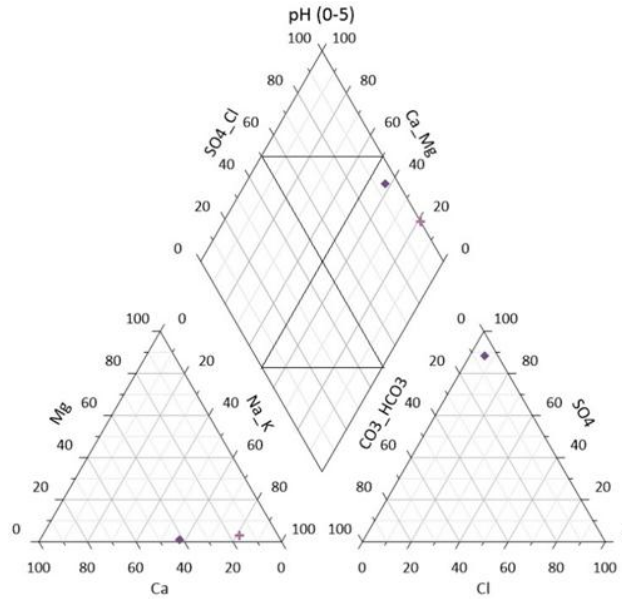
Piper diyagramında sınıflandırma yapılırken suyun kimyasal yapısı ilk olarak anyon ve katyon olarak ayrılır. Kalsiyum-Magnezyum, Kalsiyum-Sodyum, Sodyum-Kalsiyum, Sodyum-Potasyum

grupları katyonlar olarak kabul edilir. Klor-Sülfat, Klor-Sülfat-Bikarbonat, Bikarbonat-Klor-Sülfat, Bikarbonat grubu da anyonlar olarak sınıflandırılır. Şekil 3’te görüldüğü üzere Türkiye’de jeotermal su kaynaklarının anyonlara göre yapılan sınıflandırılmasında Na-K içeriğinin yüksek olduğu, katyonlara göre yapılan sınıflandırılmada ise özellikle  $\text{CO}_3\text{-HCO}_3$ ’in yoğun olduğu ve sırasıyla  $\text{SO}_4^-$  ve  $\text{Cl}^-$  içeren kaynaklarında varlığı görülmektedir.

Diğer taraftan anyon ve katyon üçgen grafiklerinin birleştirilmesi ise elde edilen elmas grafiğe bakıldığı zaman 7 (Sodyum Klor Tip Su) ve 8 (Sodyum – Bikarbonat Tip Su) nolu bölgelerin kaynak sularının sayıları fazla olmasına rağmen sırasıyla 5 (Magnezyum Bikarbonat Tip Su), 9 (Kalsiyum – Magnezyum – Klor Tip Su), 10 (Kalsiyum – Sodyum – Bikarbonat Tip Su) ve 6 (Kalsiyum Klor Tip Su) nolu bölgelerde de mevcut olduğu görülmektedir.

#### • pH Açısından Sınıflandırılması;

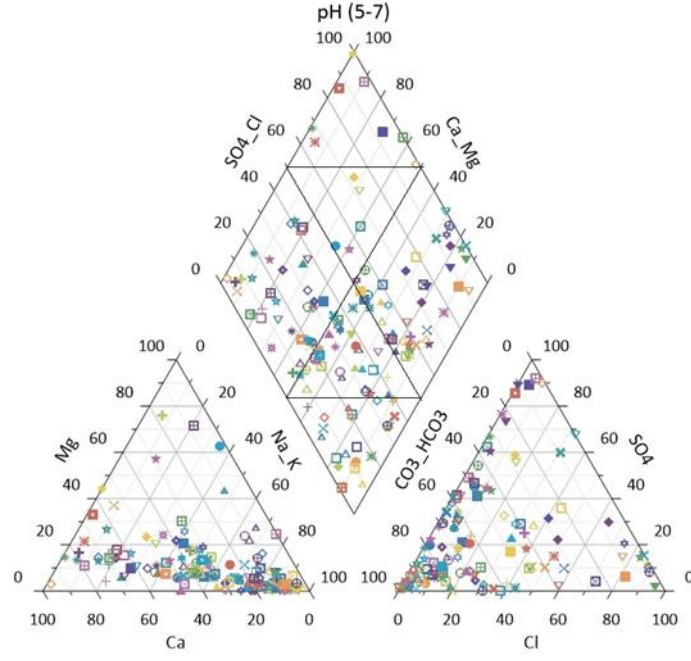
Deniz suları, serbest  $\text{CO}_2$  veya  $\text{H}^+$  iyonu içeren sular, endüstriyel atıkların, kanalizasyonların karıştığı sular, sülfat ve klor içeren yer altı suları zararlı reaksiyonlara sebep olabilirler. Jeotermal sular, 4.5 ve altında bir pH’a sahipse asit saldırısı çok şiddetli, pH değeri 5.5 ve altındaysa şiddetli gerçekleşir. Ancak sıvının beton içinde taşınım hızı da önemli bir faktördür (Baradan & Aydın, 2013). Ülkemizde bulunan jeotermal kuyuların pH’larına göre sınıflandırılması Şekil 4 - Şekil 7’de gösterilmektedir. Bu kuyuların içinde 2 adet pH’ı 5’in altında olan kuyu bulunmaktadır (Şekil 4). Bu kuyular, Ordu Yalnızdam Maden Suyu ve Aksaray Güzelyurt Sivrihisar Kükürtlü Kaynağı olarak geçmektedir. Bu sular “Sodyum Klor Tip Su” olarak sınıflandırılmaktadır.



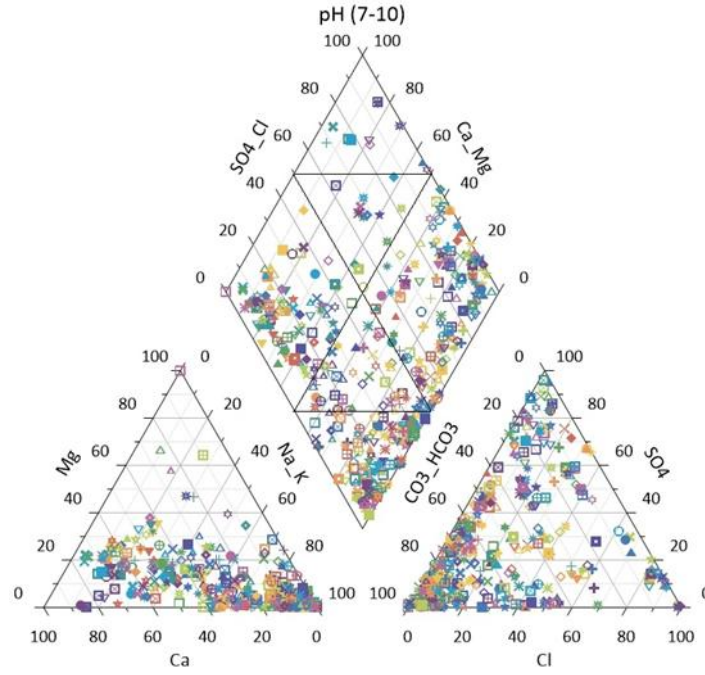
Şekil 4. Piper Diyagramına Göre Türkiye’de pH’ı 5’in Altında Olan Kuyular

Şekil 6’da Türkiye’de pH’ı 7-10 arasında olan kuyuların en büyük oranı oluşturduğu görülmektedir. Bu aralıktaki pH’ların 7,3-7,7 arasında olduğu tespit edilmiştir Şekil 7’deki Piper diyagramından görüldüğü gibi, pH’ı 10’un üstünde olan 2 tane kuyu bulunmaktadır. Bunlar Gaziantep Kartal Köprü Kaynağı ve Hatay Tahta Köprü jeotermal su kuyularıdır ve bu kuyuların su içeriklerinde  $\text{Cl}^-$  açısından diğer kuyulara göre daha zengin olduğu fakat  $\text{Mg}^{+2}$  miktarının daha düşük olduğu ve “Sodyum Klor Tip Su” ve “Kalsiyum – Sodyum – Bikarbonat Tip Su” oldukları görülmektedir.

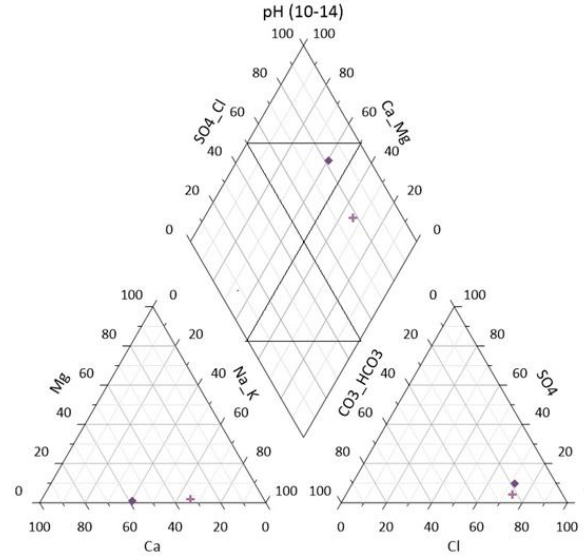




Şekil 5. Piper Diyagramına Göre Türkiye'de pH'ı 5-7 Arasında Olan Kuyular



Şekil 6. Piper Diyagramına Göre Türkiye'de pH'ı 7-10 Arasında Olan Kuyular



Şekil 7. Piper Diyagramına Göre Türkiye’de pH’ı 10-14 Arasında Olan Kuyular

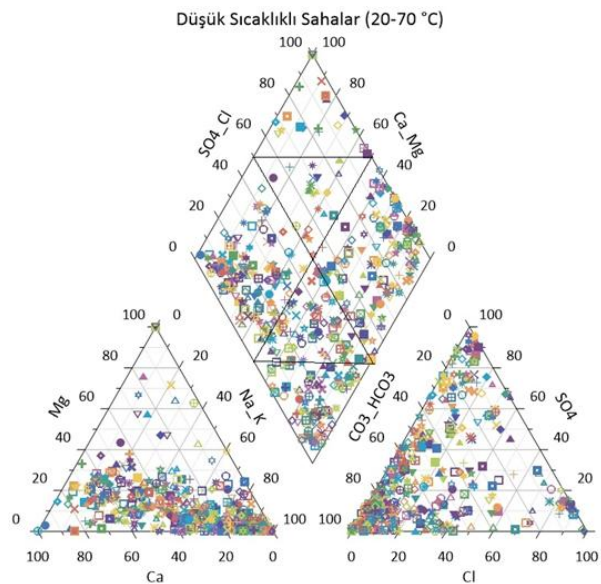
- **Sıcaklık Açısından Sınıflandırılması;**

Sıcaklık seviyesi açısından bakıldığında, sıcaklığın kimyasal reaksiyon hızını artırdığı bilinen bir gerçektir. Her 10°C’lik artışın, reaksiyon hızını 2 kat artırdığı basit bir kural olarak kabul edilebilir. Yalnızca bu faktör, tropik iklimleri korozyon ve diğer etkileri açısından daha olumsuz kılmaktadır. Nem ile beraber, nem içinde zararlı madde varlığı ve sıcaklık herhangi bir ortamın durumunu şekillendirmek için dikkate alınması gereken en önemli parametrelerdir (Baradan ve ark., 2010b).

Jeotermal kaynaklar genellikle bulunduğu ülkelere göre veya kökenlerine göre farklı olarak sınıflandırılırlar. Sıcaklığa göre sınıflandırma aşağıdaki gibidir (Külekçi, 2009).

- Düşük Entalpili Jeotermal Kaynaklar (20-70°C)
- Orta Entalpili Jeotermal Kaynaklar (70-150°C)
- Yüksek Entalpili Jeotermal Kaynaklar (150°C’den yüksek)

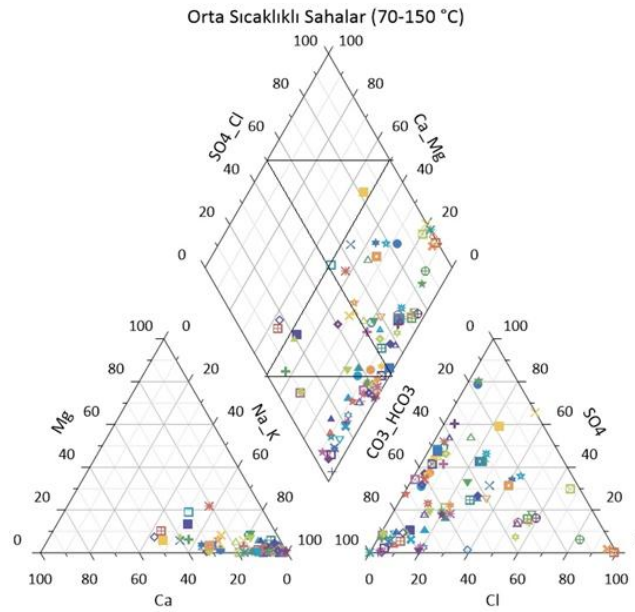
Aşağıdaki grafiklerde ülkemizdeki sıcaklık dağılımları bulunmaktadır (Şekil 8-Şekil 10).



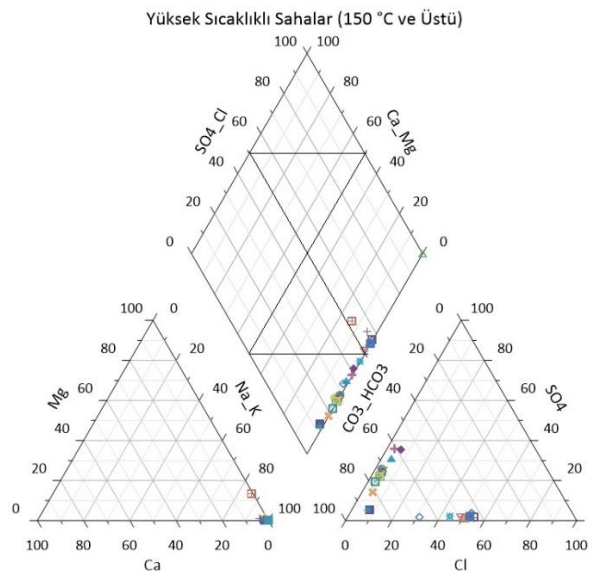
Şekil 8. Piper Diyagramına Göre Türkiye’de Sıcaklığı 20-70°C Arasında Olan Kuyular

Şekil 8’de görüldüğü üzere ülke genelinde olan kuyuların büyük çoğunluğu 20-70°C sıcaklık aralığında bulunmaktadır. 70-150°C aralığındaki Orta Entalpili Jeotermal kaynakların ise Sodyum Klor Tip Su, Sodyum – Bikarbonat Tip Su, Kalsiyum – Magnezyum – Klor Tip Su sınıflarında olduğu görülmektedir (Şekil 9). 150°C’den yüksek olan (Yüksek Entalpili Jeotermal Kaynaklar) 2 su tipine rastlanmaktadır. Bu tipler, Şekil 10’ da Sodyum Klor Tip Su ve Sodyum – Bikarbonat Tip Su olarak ortaya çıkmaktadır. Çoğunluk ise Sodyum- Bikarbonat Tip su alanında kalmaktadır. Bu su tiplerinin hepsi Ege Bölgesi’nde bulunmaktadır. Kuyu sıcaklık ortalaması en yüksek olan bölge 80,39 °C ortalama ile Ege Bölgesi, en az olan bölge ise 37,04 °C ile Akdeniz Bölgesi’dir.

Diğer taraftan 50-100°C arasında olan kuyularda  $Na^+$  ve  $K^+$  miktarı artarken,  $Ca^+$  miktarının azaldığı görülmektedir. 100°C’nin üzerinde ise  $Ca^+$  miktarı eser miktarda bulunmaktadır. Sıcaklık artıkça  $Cl^-$  oranının azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 9. Piper Diyagramına Göre Türkiye’de Sıcaklığı 70-150°C Arasında Olan Kuyular



Şekil 10. Piper Diyagramına Göre Türkiye’de Sıcaklığı 150°C ve Üstü Olan Kuyular

- **Jeotermal Suyu Maruz Kalan Beton Davranışı;**

Jeotermal suların içinde klor, sülfat, bikarbonat, magnezyum vb. mineraller bulunmaktadır. Bu ürünlerin de en çok kullanılan yapı malzemesi olan betona olumsuz etkileri bulunmaktadır. Beton temel malzemesi olarak kullanılan Portland çimentosunun alkali olması sebebiyle, güçlü asit etkilerine karşı dayanıksız olduğu bilinmektedir (Baradan ve ark., 2010).

Jeotermal etkiyi incelemek için sahada ve laboratuvarda farklı araştırmalar yapılmaktadır. Fakat, jeotermal ortamlarda yapılan deneylerde farklı zorluklar yaşandığı bilinmektedir. Kuyularda yapılan ölçümlerde, su sıcaklıklarının yüksek olması ve kuyulardaki suların basınçlı olması sebebiyle yapılacak ölçümler zorlaşmaktadır (Nogara & Zarrouk, 2018). Jeotermal saha tesislerine kolayca ulaşım sağlanamaması gibi sorunlar da ortaya çıkabilmektedir.

Jeotermal suların betona etkisi üzerine yapılan çalışmalardan, Al-Obaidi ve ark. (2022), jeotermal su etkisini incelemek için, alümino nanofiber ve selüloz nano kristal katarak ultra yüksek dayanımlı beton elde etmişlerdir. 7x22 m ebatlarında havuz yaparak bu betonu 2 yıl jeotermal su etkisine maruz bırakmışlardır. Büzülme ve çatlaklar oluşmasına rağmen şahit numunelere kıyasla katkılı karışımlarda beton boşluk yapısında azalma sağlanarak iyileşme sağlandığı ifade edilmiştir. Chen ve ark. (2009), Tayvan'da 40°C ile 90°C arasında değişen üç farklı termal tesiste, termal buhar kürlenme etkisini belirlemek için çimento esaslı yapı malzemelerini teste tabi tutmuşlardır. Beton karışımında referans numunelere ek olarak %30 a kadar puzolanik katkı maddesi kullanılan karışımlar üretmişlerdir. Sıcak jeotermal su ile kür edilen numunelerin erken yaş basınç dayanımında artış gözlemlendiği, ilerleyen yaşlarda ise normal kür edilen numunelere göre daha düşük dayanım görüldüğü belirtilmiştir. Bu durum, öncelikle erken yaşlarda yüksek sıcaklığın hızlandırılmış hidrasyon etkisi nedeniyle daha yüksek dayanım elde edildiği, ancak hidrasyonun hızlı reaksiyonu, düzensiz bir kristal faz oluşumundan kaynaklı ilerleyen yaşlarda dayanım artışının azalmasına neden olduğu şeklinde açıklanmıştır. İkinci olarak ise erken yaşlarda betonda yüksek miktarda bulunan Cl<sup>-</sup>'nin çimento hamurundaki silikat bileşiklerinin çözünmesini hızlandırması ve daha fazla C-S-H jeli oluşturan hidrasyon reaksiyonunu kolaylaştırmasından kaynaklı dayanım artışı olduğu, ancak daha sonraki yaşlarda betondaki Cl<sup>-</sup>, C-S-H jeli ile reaksiyona girerek yüksek çözünme seviyesine sahip kalsiyum klorür oluşturabileceği, bunun da daha fazla açık gözenek oluşturarak betonun dayanımını azaltabileceği şeklinde ifade edilmiştir.

Shatat (2014), tarafından yapılan çalışmada metakaolin ve silis dumanı eklenerek elde edilen numuneler 180 °C sıcaklıkta 2, 4, 6, 12 ve 24 saatlik sürelerde çıkarılmak üzere hidrotermal küremenin etkisine bakılmıştır. Betonun genel olarak tüm özelliklerine paralel kabul edilen basınç dayanımı yanı sıra kimyasal yapı ve geçirgenlik üzerine testlere tabi tutulmuştur. İçeriğinde metakaolin bulunan numunelerin 6 saatten sonraki dayanımlarında artış tespit edilmiştir. Bu durumu, boşluk yapısının minimum olduğu numunelerde basınç dayanımının daha yüksek olduğu şeklinde açıklamıştır.

Yıldız (2020), tarafından yürütülen çalışmada katkısız ve üç farklı mineral katkı (uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve silis dumanı), üç farklı oranda (%5, %10, %15) çimento ile ikame edilerek üretilen harç numuneleri, Erzurum Nene Hatun, Pasinler ve Ilıca Termal Tesislerinde jeotermal suya maruz kalacak şekilde yerleştirilmiştir. 3, 6 ve 9 aylık zaman dilimlerinde jeotermal tesislerden çıkarılan numunelere fiziksel ve mekanik deneyler yapılarak 28 günlük basınç dayanımı, laboratuvar ortamı numunelerin dayanımı ve farklı zaman dilimlerindeki numunelerin dayanımları karşılaştırılmıştır. Yapılan deney sonuçları mineral katkıların 3 aylık periyotta dayanımı artırdığı ancak uzun sürede dayanıma etkisinin olumsuz olduğunu göstermiştir. Ancak bu çalışmada daha sağlıklı veri elde etmek için deney sürelerinin daha uzun olması gerektiği tavsiye edilmiştir. Güçlü (2022), Erzurum Nenehatun ve Pasinler Jeotermal Tesisleri'ndeki jeotermal sulara maruz bıraktıkları numunelerde çimento ağırlığının belli (%10-%20-%30) oranlarında yüksek fırın cürufu ve ferrokrom cürufu kullanmışlardır.

9 ay süre ile jeotermal suya maruz bıraktıktan sonra jeotermal sularda bulunan yüksek kükürt sebebi ile numunelerin kristal yapılarının bozulduğunu ve dayanımlarının düştüğünü belirtmiştir. Kars (2023), Erzurum Nenehatun ve Pasinler Jeotermal tesislerinde yapmış olduğu çalışmada, farklı tür ve oranlarda mineral katkıları (uçucu kül ve silis dumanı, %10, %20, %30) kullanmış ve 270 gün jeotermal sularda bekletmiştir. Mineral katkılı karışımlar kullanılarak elde edilen numunelerin basınç dayanımının referans numunelere kıyasla daha yüksek dayanım elde ettiğini beyan etmiştir. Elde edilen en yüksek basınç dayanımının, %20 uçucu kül, %10 ise silis dumanı katkılı numunelerde olduğunu belirtmiştir.

Çomaklı (2021), jeotermal suların farklı tip çimentolar ile üretilmiş harçların durabilitesine etkisini incelemiştir. Çalışmada 10 farklı çimento tipi kullanılmıştır. Numuneler, 28 günlük kürlenme işlemi sonrası 3 ayrı jeotermal tesiste ve laboratuvarında bekletilmiştir. 3-6-9 aylık periyotlarla ölçümler yapılmıştır. Bazı çimento gruplarının basınç dayanımında düşüş görülürken bazı gruplarda şahit numunelere kıyasla basınç dayanımlarına eş değerde sonuç elde edildiği veya artış olduğu gözlenmiştir.

Dolayısıyla, jeotermal sulara maruz kalan beton üzerine yapılan çalışmalar göstermiştir ki; beton basınç dayanımı ya da paralel diğer özellikleri, betonun jeotermal suya maruz kalma süresi, suyun sıcaklığı, pH'ı ve kimyasal içeriği, kullanılan çimento tipi, mineral katkı ilavesi gibi parametreler ile farklılık göstermektedir. Jeotermal sulara maruz kalan çimento esaslı malzemelerde sıcaklığın etkisiyle erken yaşlarda dayanım artışı görülse bile ileri yaşlarda düşüşlerin meydana geldiği, bu dayanım azalmalarının ise kimyasal etkileşimlerden ve düşük pH'lardan kaynaklandığı ifade edilebilir.

## SONUÇ

Türkiye'deki jeotermal suların sınıflandırılması ve beton özelliklerine etkisinin değerlendirilmesi hakkında elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur:

- Betonun jeotermal suya maruz kalma süresi, suyun sıcaklığı, pH'ı ve kimyasal içeriği, kullanılan çimento tipi, mineral katkı ilavesi gibi parametreler betonun teknik özelliklerinde farklılık göstermesine sebep olmaktadır.
- MTA verilerine ülkemizde 686 adet jeotermal su kaynağı mevcuttur.
- Piper Diyagramına göre Türkiye'deki suların genellikle sodyum bikarbonat ve klor içerikli sular olduğu anlaşılmaktadır.
- 50-100°C arasında olan kuyularda  $Na^+$  ve  $K^+$  miktarı artarken,  $Ca^+$  miktarının azaldığı görülmektedir. 100°C nin üzerinde ise  $Ca^+$  miktarı eser miktarda bulunmaktadır. Sıcaklık artıkcça  $Cl^-$  oranının azaldığı tespit edilmiştir.
- pH'ı 10'un üstünde olan 2 tane kuyu bulunmaktadır. Bunlar Gaziantep Kartal Köprü Kaynağı ve Hatay Tahta Köprü jeotermal su kuyularıdır. Bu kuyuların su içeriklerinde  $Cl^-$  açısından diğer kuyulara göre daha zengin olduğu fakat  $Mg^{+2}$  ve  $SO_4^-$  miktarlarının daha düşük olduğu görülmektedir.
- pH açısından ülkemizdeki jeotermal su kaynaklarının genelinin 7,3-7,7 aralığında olduğu tespit edilmiştir.
- Jeotermal suların sıcaklık açısından, 80,39 °C ile ortalaması en yüksek olan bölge Ege Bölgesi, 37,04 °C ile en düşük bölge Akdeniz Bölgesi'dir.

Jeotermal suya maruz kalan betonların özelliklerindeki değişim için yapılan çalışmalarda tek tek, sıcaklık, pH, kimyasal etki gibi kavramlar üzerine araştırmalar yapılmış fakat çoklu etki (pH+sıcaklık+kimyasal içerik) oluşturacak şekilde bir etki incelenmemiştir. Jeotermal sulara maruz kalan yapılarıdaki çimento esaslı malzemelerindeki özelliklerindeki değişimin farklı parametreler göz önünde bulundurularak araştırılması gerekmektedir.



## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Al-Obaidi, S., Davolio, M., Monte, F. L., Costanzi, F., Luchini, M., Bamonte, P., & Ferrara, L. (2022). Structural validation of geothermal water basins constructed with durability enhanced ultra high performance fiber reinforced concrete (Ultra High Durability Concrete). *Case Studies in Construction Materials*, 17, e01202.
- Baradan, B. (2012). Yazıcı H, Aydın S, BETON. *Dokuz Eylül Üniversitesi Müh. Fak. Yayınları*.
- Baradan, Bülent, & Aydın, S. (2013). Betonun Durabilitesi (Dayanıklılık, Kalıcılık). *Beton 2013 Hazır Beton Kongresi*, 265-288.
- Chen, H.-J., Yang, T.-Y., & Tang, C.-W. (2009). Strength and durability of concrete in hot spring environments. *Comput. Concrete*, 6(4), 269-280.
- Çetin, A. (2014). Ülkemizin jeotermal enerji kapasitesi ve yapılabilecekler. *Geleceği Önemseyenler Derneği. Ankara*.
- Çomaklı, S. (2021). *Jeotermal suların farklı tip çimentolar ile üretilmiş harçların durabilitesine etkisinin incelenmesi* (Yüksek Lisans). Atatürk Üniversitesi.
- Dickson, M. H., & Fanelli, M. (2018). What is geothermal energy? İçinde *Renewable Energy* (s. Vol1\_302-Vol1\_328). Routledge. Geliş tarihi gönderen <https://www.taylorfrancis.com/chapters/edit/10.4324/9781315793245-25/geothermal-energy-mary-dickson-mario-fanelli>
- Eroğlu, A., & Aksoy, N. (2003). Jeotermal Suların Kimyasal Analizi. *VI. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi, Bildiriler Kitabı*, 143-183.
- Fridleifsson, I. B. (2001). Geothermal energy for the benefit of the people. *Renewable and sustainable energy reviews*, 5(3), 299-312.
- Güçlü, B. (2022). *Farklı cürufların kullanıldığı betonlarda jeotermal suların etkileri*. Atatürk Üniversitesi, Yök Tez.
- Hutter, G. (2020). Geothermal power generation in the world 2015–2020 update report. *Proceedings of the world geothermal congress, Reykjavik, Iceland*, 26.
- Kars, T. (2023). *Jeotermal sulara maruz kalan uçucu kül ve silis dumanı içeren betonların özelliklerinin incelenmesi*. Atatürk Üniversitesi, Yök Tez.
- Kaygusuz, K., & Kaygusuz, A. (2004). Geothermal energy in Turkey: The sustainable future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 8(6), 545-563.
- Külekçi, Ö. C. (2009). Yenilenebilir enerji kaynakları arasında jeotermal enerjinin yeri ve Türkiye açısından önemi. *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 1(2), 83-91.
- MTA Genel Müdürlüğü. (2005). *Türkiye Jeotermal Kaynaklar Envanteri*.
- Nogara, J., & Zarrouk, S. J. (2018). Corrosion in geothermal environment Part 2: Metals and alloys. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1347-1363.
- Piper, A. M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 25(6), 914-928. <https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914>
- Shatat, M. R. (2014). Effect of hydrothermal curing on the hydration characteristics of artificial pozzolanic cement pastes placed in closed system. *Applied Clay Science*, 96, 110-115. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.032>
- Şener, M. F., Öztürk, M. Z., & Baba, A. (2023). A review of the geothermal system evolution and distribution in the Central Anatolian Crystalline Complex (Türkiye). *Turkish Journal of Earth Sciences*, 32(6), 703-720.
- Yıldız, A. T. (2020). *Jeotermal Suların Mineral Katkılı Harçların Kalıcılık Özelliklerine Etkisi* (Yüksek Lisans). Atatürk Üniversitesi.

**Atf İçin:** Barım, E. (2025). NVC-EMA Kopolimerinin ve Grafit ile Kompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu, Termal ve Dielektrik Özellikleri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 204-216.

**To Cite:** Barım, E. (2025). Preparation, Characterization, Thermal, and Dielectric Properties of NVC-EMA Copolymer and Composites with Graphite. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 204-216.

## NVC-EMA Kopolimerinin ve Grafit ile Kompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu, Termal ve Dielektrik Özellikleri

Esra BARIM

### Öne Çıkanlar:

- Kopolimer sentezi
- Kompozit
- Termal özellikler ve termal bozunma kinetiği
- Dielektrik

### Anahtar Kelimeler:

- N-vinil karbazol
- Etil metakrilat
- Grafit
- Termal analiz
- Dielektrik özellikler

### ÖZET:

Bu çalışmada, işlenebilirlik ve termal kararlılık gerektiren uygulamalar için polimer kompozit malzemeler çalışılmıştır. Aynı zamanda, enerji depolama uygulamaları için dielektrik özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla poli(N-vinil karbazol-ko-etil metakrilat), P(NVC-ko-EMA), kopolimeri serbest radikal polimerizasyonu yoluyla sentezlenmiş, termal ve dielektrik özelliklerini geliştirmek için grafit (GR) ile kompozitleri hazırlanmıştır. Kopolimerin bileşimi <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ile belirlenmiş, yapılan hesaplamalar bileşiminde %56 NVC ile %44 EMA birimlerinin olduğunu ortaya koymuştur. P(NVC0.56-ko-EMA) ve kompozitlerinin DSC analizleri, polimerin 119.98 °C olan camsı geçiş sıcaklığının, grafit eklenmesi ile düştüğünü göstermiştir. TGA analizlerinde, polimere kıyasla grafit katkılı kompozitlerin termal kararlılıklarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Hem kopolimerin hem de ağırlıkça %10 grafit içeren kompozitinin termal bozunma kinetiği Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemleriyle incelenmiştir. Hesaplamalar, GR katkılmasının kopolimerin termal ayrışma aktivasyon enerjisi değerini düşürdüğünü göstermiştir. Yapılan dielektrik ölçümlerinde, kompozitlerde artan GR konsantrasyonu ile dielektrik sabiti (ε') ve dielektrik kayıp (ε'') değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

## Preparation, Characterization, Thermal, and Dielectric Properties of NVC-EMA Copolymer and Composites with Graphite

### Highlights:

- Copolymer synthesis
- Composite
- Thermal properties and thermal degradation kinetics
- Dielectric

### Keywords:

- N-vinylcarbazole
- Ethyl methacrylate
- Graphite
- Thermal analysis
- Dielectric properties

### ABSTRACT:

This study analyzed polymer composite materials for applications which require processability and thermal stability. At the same time, dielectric properties were investigated to determine their capacity for energy storage. For this purpose, poly(N-vinyl carbazole-co-ethyl methacrylate), P(NVC-co-EMA), copolymer was synthesized through free radical polymerization, and composites with graphite (GR) were prepared to improve its thermal and dielectric properties. The composition of the copolymer was determined with <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, and calculations indicated that 56% NVC and 44% EMA units were present in its composition. DSC analysis of P(NVC0.56-co-EMA) and its composites showed that the glass transition temperature of the polymer, which was 119.98 °C, decreased with the addition of graphite. TGA analysis confirmed higher thermal stability of graphite-doped composites compared to polymer. The thermal degradation kinetics of both the copolymer and its composite containing 10 wt% graphite were studied through utilization of the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) methods. Calculations showed that GR doping decreased the thermal decomposition activation energy values of the copolymer. In the dielectric measurements, it was determined that the dielectric constant (ε') and dielectric loss (ε'') values increased when there was a higher concentration of GR in the composites.

Esra BARIM ([Orcid ID: 0000-0003-0181-3102](https://orcid.org/0000-0003-0181-3102)), Munzur Üniversitesi, Tunceli Meslek Yüksekokulu, Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü/Laboratuvar Teknolojisi Programı, Tunceli, Türkiye

**Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Esra BARIM, e-mail: esrabarim@munzur.edu.tr

## GİRİŞ

Belirli bir alanda kullanılmak üzere, kendine özgü yapısal ve işlevsel özelliklere sahip, yeni polimer bazlı kompozit sistemleri oluşturmaya yönelik çalışmalar son yıllarda araştırmacıların ilgi odağı olmuştur (Ai ve ark., 2024; Zhang ve ark., 2024). Polimer kompozit sistemleri, polimerlere ilave edilen inorganik ve/veya organik takviye bileşenleriyle oluşturulur ve özellikleri; hem polimer malzemesinden hem de katkılanan takviye malzemesinin özelliklerinden farklıdır. Bu farklılık, kompozitin hazırlanma prosedürüne, takviye malzemesinin boyutuna, şekline ve katkılama oranına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle teknolojik uygulamalarda kullanılacak kompozit malzemelerin yapısal, mekanik, termal, elektriksel, dielektrik ve optik gibi bazı fiziksel özelliklerinin bilinmesi gerekir (Agrebi ve ark., 2020; Sarasini ve ark., 2018). Çünkü bir malzemenin termal kararlılığı önemli bir bozulma olmadan yüksek sıcaklıklara dayanabileceği ve imalat ya da kullanım sırasında yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalar için kullanılabilmesi anlamına gelir. Malzemenin elektriksel alandaki davranışını belirleyen dielektrik sabiti ise elektronik bileşenlerde kullanım alanını belirleyebilir. Örneğin; düşük dielektrik sabitine sahip malzemeler genellikle elektronik kaplamalarda kullanılırken yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler genellikle enerji depolama cihazlarında kullanılır. (Maex ve ark., 2003; Yang ve ark., 2013; Mahmood ve ark., 2017). Böylece amaca uygun olarak, istenilen özellikte ki polimer matrisi ve takviye malzemesiyle hazırlanan polimer kompozitler, endüstrinin birçok alanındaki uygulamalarda kullanılabilir ve fonksiyonel cihazların geliştirilmesine olanak sağlar.

N-Vinil Karbazol (NVC) ve Etil metakrilat (EMA) monomerleri, kimyasal özellikleri bakımından hem kopolimer hem de kompozit çalışmalarında tercih edilen ticari monomerlerdir. P(NVC), heterosiklik bir yapıya sahip olan karbazolün vinil grubu (-CH=CH<sub>2</sub>-) içeren türevidir. Yapısında bulunan karbazol grubu, bu polimerin optik ve elektronik cihazlarda kullanılabilirliğini sağlar (Lai ve ark., 2005). Polimer endüstrisinde OLED'ler, organik güneş pilleri, kaplamalar, lensler gibi geniş bir uygulama alanına sahiptir (Bekkar ve ark., 2020). Şarj edilebilir lityum pillerinde (Michael ve Prabakaran, 2004) enerji depolama malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu kullanım alanlarına rağmen P(NVC)'ün yaklaşık 3 civarında olan düşük dielektrik sabiti (Pearson, 1990) enerji depolama uygulamalarını, 227 °C civarında olan yüksek yumuşama sıcaklığı (T<sub>g</sub>) değeri ise (Pearson ve Stolka, 1981) işlenebilirliğini kısıtlar. Bunlar P(NVC)'ün polimerik bir malzeme olarak bazı uygulamalardaki kullanımını engelleyen önemli kusurlardır. P(EMA) ise havaya karşı dayanıklı boyaların formülasyonlarında (Dzulkurnain ve ark., 2018) yapıştırıcılarda, biyomedikal cihazlarda ve ilaçlarda kullanım alanı bulmaktadır (Ji ve ark., 2011). Polar bir yapıya sahip olup, iyi bir optik özellik sergiler. Esneklik ve iyi yapışma özelliğinden dolayı, elektrokromik cihazlarda kullanılır (Sai Prasanna ve Austin Suthanthiraraj, 2017). Ayrıca enerji depolama aygıtları için katı polimer elektrot olarak da çeşitli şekillerde kullanımı mevcuttur (Jayanthi ve ark., 2022) Literatürde dielektrik sabiti yaklaşık 3 olarak bildiren (Pearson, 1990) ve yumuşama sıcaklığı (T<sub>g</sub>) değeri 64 °C olan (Coşkun ve ark., 2002) bu polimer düşük maliyeti, işlenebilirliği ve işlevselleştirme imkanı sunmasından dolayı polimer kompozitlerinde sıklıkla kullanılır.

Karbonun bir formu olan grafit ise, elektriksel iletkenliği, optik özellikleri, termal kararlılığı, mekanik dayanımı ve düşük maliyeti gibi özellikleri nedeni ile kompozit çalışmalarında tercih edilmektedir. Bu özellikleri nedeniyle de elektronik ve enerji depolama gibi uygulama alanlarında yer bulmaktadır (Aleksandra ve ark., 1999).

Bu çalışmada öncelikle P(NVC) homopolimerinin yüksek yumuşama sıcaklığını daha işlenebilir bir hale getirmek için EMA monomeri ile kopolimeri sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerin dielektrik sabitini geliştirmek ve termal kararlılığını arttırmak için GR ile kompozitleri hazırlanmıştır. Termal ve

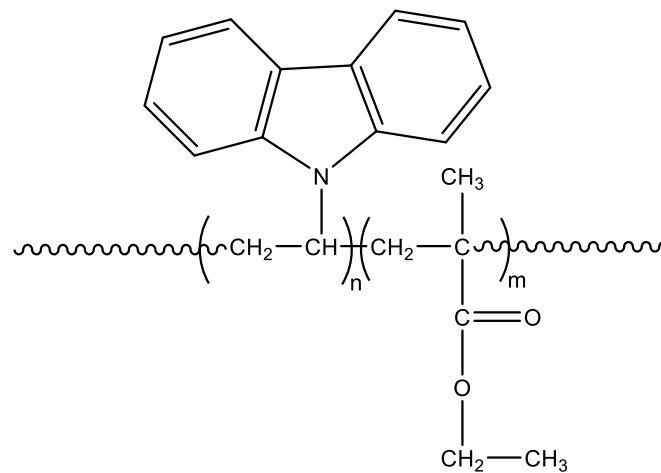
dielektrik özellikleri ortaya konulan kompozitlerin endüstriyel uygulama alanlarında işlevsel malzemeler olarak değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, literatürde P(NVC-ko-EMA) kopolimeri üzerine yapılan çalışma sayısı az olmakla birlikte (Ryttel, 1997; Isusi ve ark., 2002), P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimerinin grafit ile olan kompozitlerine ait bir çalışmaya rastlanmamıştır.

## MATERYAL VE METOT

Çalışmada kullanılan NVC ve EMA monomerleri ile grafit, Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. EMA, NaOH çözeltisi (%5'lik) ile yıkanarak kullanılmıştır. Başlatıcı olarak kullanılan 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN) kloroformda kristallendirilmiş ve vakum altında kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Sigma Aldrich'den alınan ve analitik saflıkta olan 1,4-dioksan, etil alkol, diklorometan çözücülerini, işlem yapılmaksızın kullanılmıştır. FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 model FT-IR Spektrofotometresi cihazından, <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Bruker Avance 300 MHz NMR cihazından (CDCl<sub>3</sub> çözücüsü içerisinde) alınmıştır. XRD grafiği RİGAKU X-ışını Difraktometresi (XRD) cihazından, SEM görüntüsü Carl Zeiss EVO MA10 cihazından alınmıştır. Malzemelerin termal özellikleri Perkin Elmer SII 7300 model TGA/DTA ikili sisteminden ve Shimadzu DSC-60A model diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazından alınan verilerle belirlenmiştir. Dielektrik ölçümleri için FYTRONIX 9000 cihazı kullanılmıştır.

### P(NVC-ko-EMA) Kopolimerinin Sentezi

P(NVC-ko-EMA) kopolimeri serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlendi. Belirlenen miktarlarda alınan NVC ve EMA monomerleri ile monomerlerin ağırlıkça %1'i oranında alınan AIBN bir polimerizasyon tüpü içerisine bırakıldı, 1,4-dioksan çözücüsü ile çözüldü ve azot gazından geçirilerek ağzı kapatıldı. Polimerizasyon reaksiyonu 70 °C' ye ayarlı yağ banyosu içerisinde ve 12 saat süreyle gerçekleştirildi. Elde edilen polimerin çöktürme işlemi için etil alkol kullanıldı ve polimerde monomer kalmaması için çöktürme işlemi üç kez tekrarlandı. P(NVC-ko-EMA) kopolimeri vakumlu etüvde 24 saat boyunca 40 °C' de kurutuldu. Beyaz renkli katı kopolimerin yapısal karakterizasyonu için FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemleri kullanıldı. Sentezlenen kopolimerin yapısı Şekil 1'de verildi.



Şekil 1. P(NVC-ko-EMA) kopolimeri

### Kompozitlerin Hazırlanması

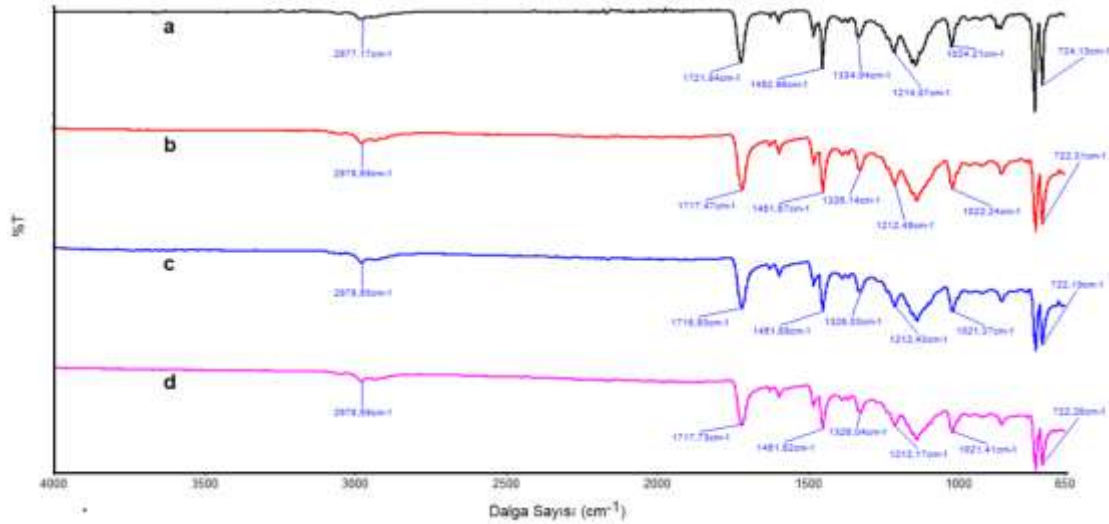
Kopolimerin ağırlıkça %5, %10 ve %15 grafit içeren üç adet kompoziti hazırlandı. %5 grafit içeren kompozit hazırlanırken, belirli miktardaki kopolimerin ağırlıkça %5'i kadar grafit diklorometan çözücüsü içerisinde bir saat süreyle dispers edildi. Kopolimer ise ayrı bir beherde diklorometan içerisinde çözüldü. Sonra dispers olan grafit çözeltisi ile kopolimer çözeltisi birleştirilerek oda

sıcaklığında beş saat süreyle manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Daha sonra çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve vakumlu etüvde 40 °C'de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Diğer kompozitler de hazırlanırken aynı prosedür kullanıldı.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### FT-IR Analizi

P(NVC-ko-EMA) kopolimerinin ve kompozitlerinin Şekil 2'de verilen FT-IR spektrumunda, kopolimere ait bazı karakteristik pikler dikkat çekmektedir. Bu pikler; aromatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanan 3050  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimlerine atfedilen 2928-2980  $\text{cm}^{-1}$ 'de, ester karbonilinden kaynaklanan 1722  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanan 1451  $\text{cm}^{-1}$ 'de, viniliden yapısından kaynaklanan 1335  $\text{cm}^{-1}$ 'de, (–C=O)–O–C grubundan kaynaklanan 1143-1237  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve mono sübstitüe aromatik halkadan kaynaklanan 724  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunan piklerdir (Haldar ve ark., 2011, Barim ve ark., 2014). FT-IR spektrumunda grafitte ait bir fonksiyonel grup görülmemektedir (El-Khodary ve ark., 2014). Polimer kompozitlerinde ise, kopolimerin spektrumundaki bütün pikler görülmekle birlikte, katkılama kaymalar ve pik şiddetlerinde azalmalar meydana gelmiştir. Bu durum yapılan katkılamının gerçekleştiğini göstermektedir.



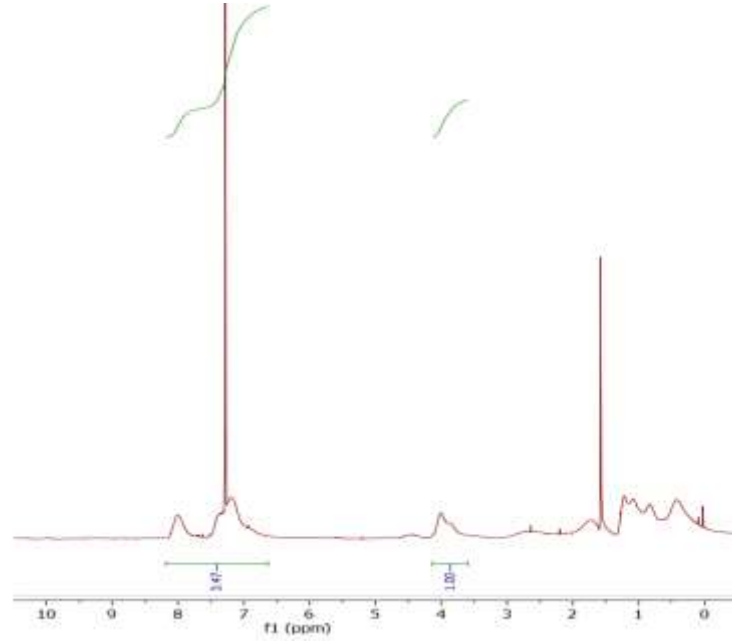
Şekil 2. a) P(NVC-ko-EMA) kopolimerinin ve b) P(NVC-ko-EMA)/%5GR c) P(NVC-ko-EMA)/%10GR d) P(NVC-ko-EMA)/%15GR kompozitlerinin FT-IR spektrumları

### <sup>1</sup>H-NMR Analizi ve Kopolimer Bileşiminin Belirlenmesi

#### <sup>1</sup>H-NMR analizi

Kopolimere ait Şekil 3'de verilen <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde, polimer zincirinde bulunan CH<sub>3</sub> ve CH<sub>2</sub> protonlarına ait pikler 0.3-1.6 ppm aralığında, EMA monomerinin yapısındaki OCH<sub>2</sub> protonları 3.9 ppm'de ve NVC monomerinin yapısında bulunan aromatik halka protonları ise 6.5-8 ppm aralığında görülmektedir. Ayrıca <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 6.5 ve 5.5 ppm'de vinilik protonlardan kaynaklanan piklerin olmaması, polimerizasyonun gerçekleştiğine ve kopolimer içerisinde monomer kalmadığına dair önemli bulgulardır.



Şekil 3. Kopolimerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

### Kopolimer bileşiminin belirlenmesi

Sentezlenen kopolimerin bileşimini belirlemek için, NVC monomerinin yapısında bulunan aromatik halka ve EMA monomerinin yapısında bulunan O-CH<sub>2</sub> protonlarına ait integral yükseklikleri kullanılmıştır. Kopolimerin bileşimi Eşitlik 1 ve 2'den belirlenmiştir.

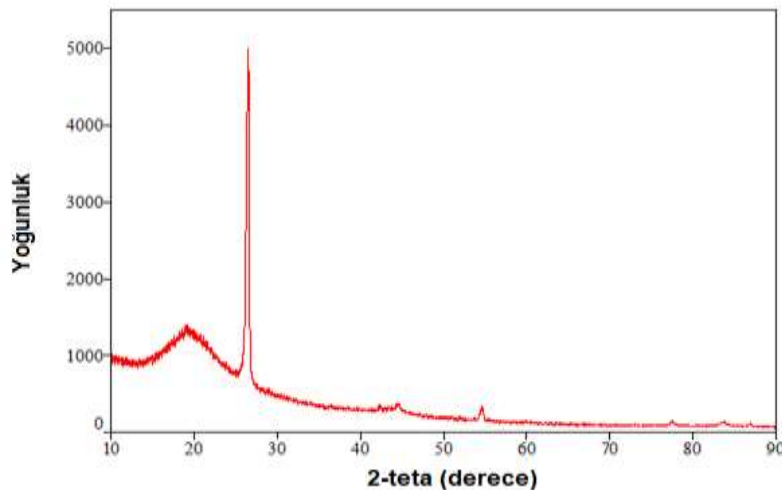
$$\frac{\text{Aromatik halka protonlarının integral yüksekliği}}{\text{OCH}_2 \text{ protonlarının integral yüksekliği}} = \frac{8m_1}{3m_2} = \frac{3.47}{1} \quad (1)$$

$$m_1 + m_2 = 1 \quad (2)$$

Yukarıda verilen eşitliklerde, sentezlenen kopolimer zinciri içerisinde bulunan; NVC birimlerine ait mol fraksiyonu  $m_1$  ve EMA birimlerine ait mol fraksiyonu  $m_2$  ile gösterilmiştir. Hesaplamalara göre; kopolimer bileşiminin %56 NVC birimleri ve %44 EMA birimlerinden oluştuğu bulunmuştur. Kopolimer P(NVC0.56-ko-EMA) olarak adlandırılmıştır.

### XRD ve SEM Analizi

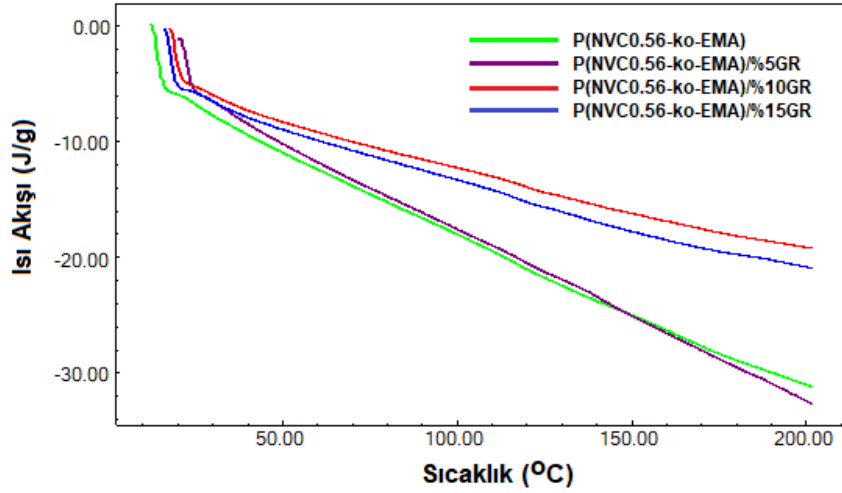
Kopolimerin %10 grafit katkılması ile yapılan kompozitinin XRD spektrumu Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. P(NVC0.56-ko-EMA)/%10GR kompozitinin XRD spektrumu



kıyasla, kompozitlerde Tg değeri minimal düzeyde düşmüştür. Kompozitlerde Tg değerinin düşmesi grafitin kopolimer zinciri içerisinde, zincirin serbest hacmini dolayısıyla hareket kabiliyetini arttırmasıyla açıklanabilir (Young ve Lovell, 2011; Campbell ve ark., 2000). Literatürde de bazı karbon bazlı dolgu maddelerinin, polimerin yumuşama sıcaklığını düşürdüğü rapor edilmiştir (Gökçeören ve Erbil, 2013)



Şekil 7. P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimeri ve kompozitlerinin DSC eğrileri

**Tablo 1.** P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimeri ve kompozitlerinin 20 °C/dk ile termal verileri

Polimer/Kompozit	T <sub>g</sub>	T <sub>max</sub>	10	30	50	70	90	% Atık
P(NVC0.56-ko-EMA)	119.98	446.9	383.7	410.0	429.4	444.5	461.0	2.35
P(NVC0.56-ko-EMA)/5%GR	119.44	447.9	387.7	416.5	434.4	448.7	466.5	7.86
P(NVC0.56-ko-EMA)/10%GR	118.47	448.4	385.9	417.6	435.7	449.6	-	10.28
P(NVC0.56-ko-EMA)/15%GR	118.35	449.2	387.0	418.6	437.1	452.0	-	12.98

T<sub>max</sub>: Maximum bozunma sıcaklığı

### Termal bozunma aktivasyon enerjilerinin hesaplanması

Polimerlerin bozunma süreçlerinin anlaşılması için farklı ısıtma hızlarında alınan TGA eğrilerinden termal bozunma kinetik verileri elde edilir. Böylece polimerlerin aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanır. Bu hesaplama için temelinde Arrhenius denklemi (Eşitlik 3) olan çeşitli metotlar kullanılmaktadır.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (3)$$

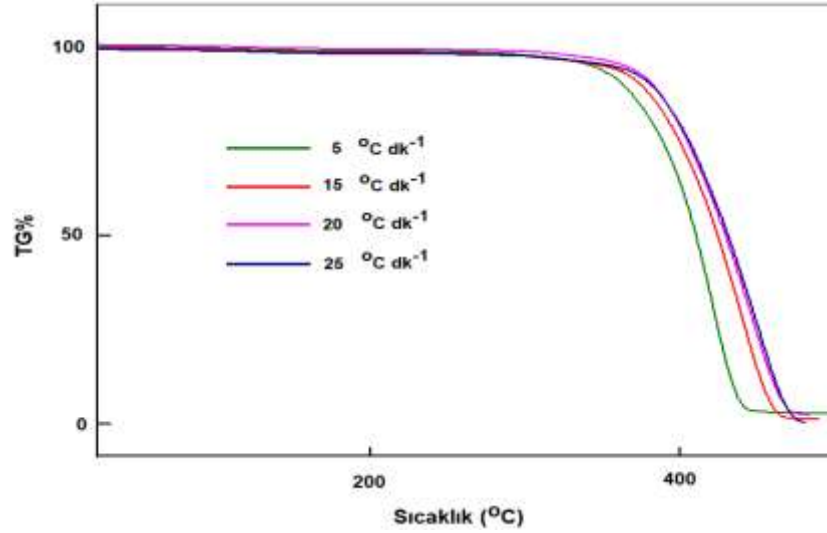
Bu eşitlikte sıcaklığa bağlı olan hız sabiti k(T) ile ifade edilirken, A sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılan bir ön-eksponansiyel faktördür. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Flynn ve Wall, 1996; Ozawa, 1965) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Kissinger, 1957) modelleri de bu metotlar arasındadır. Aktivasyon enerjisi belirlenirken, her iki yöntemde de farklı ısıtma hızları dikkate alınarak çizilen grafiklerin eğimlerinden faydalanılır. FWO yöntemi için,  $\log\beta-1000/T(K^{-1})$ 'e karşı grafiği çizilirken, KAS yöntemi için ise  $\ln(\beta/T^2)-1000/T(K^{-1})$ 'e karşı grafik çizilir (Barım, 2022). Her iki grafikte doğrusal eğriler verir. Bu eğrilerin eğimlerinden FWO için Eşitlik (4) ve KAS yöntemi için Eşitlik (5) kullanılarak her bir dönüşüm için ayrı ayrı aktivasyon enerjileri belirlenir. Böylece, iki yöntem için de ortalama değerler hesaplanarak aktivasyon enerjisi belirlenir.

$$\log(\beta) = \log[A Ea/g(a)R] - 2.315 - (0.457 Ea)/RT \quad (4)$$

$$\ln(\beta/T^2) = \ln[(AR/E_a g(\alpha)] - (E_a/RT) \quad (5)$$

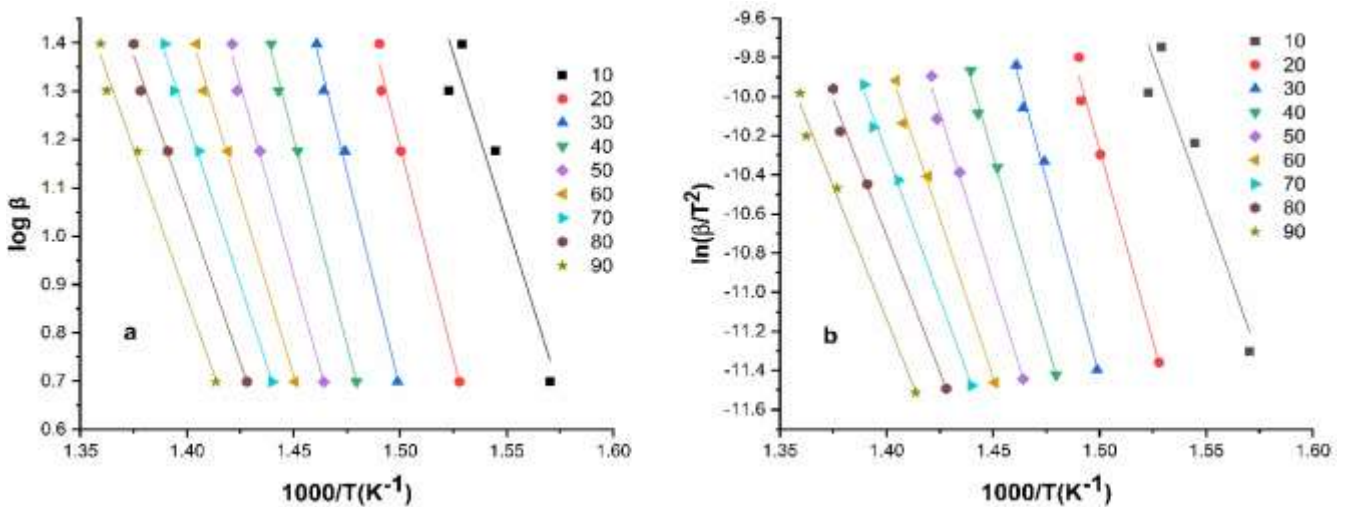
Yukarıdaki eşitliklerde; A, sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılan bir üstel faktör,  $E_a$  aktivasyon enerjisi, T mutlak sıcaklık ve R ( $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ ) evrensel gaz sabitidir.  $\beta$  ısıtma hızı ( $^{\circ}\text{C/dk}$ ),  $g(\alpha)$  dönüşümün bilinmeyen bir fonksiyonudur.

Kopolimer ve %10 grafit içeren kompozitinin termal bozunma aktivasyon enerjileri TGA termogramları kullanılarak hesaplanmıştır. Termogramlar azot atmosferi altında, alüminyum kaplarda ve  $30\text{-}500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aralığında alınmıştır. P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimeri için 5, 15, 20, 25  $^{\circ}\text{C/dk}$  ısıtma hızlarında alınan TGA termogramları Şekil 8’de gösterilmiştir.



Şekil 8. P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Bu termogramlardan elde edilen veriler ile çizilen grafikler Şekil 9’da verilmiştir. Grafiklerin eğimlerinden faydalanılarak aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmış ve Tablo 2’de özetlenmiştir. İki yöntemde de ortalama aktivasyon enerjisine en yakın değerin 0.6’lık dönüşüm değerinde elde edildiği görülmüştür. Polimerin aktivasyon enerjisi değeri iki yöntemde de 0.5 lik dönüşüme kadar artmış ancak 0.5 lik dönüşümde ve sonrasında azalmıştır. Kopolimerin, FWO ve KAS yöntemiyle hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi değerlerinin yakın çıkması kullanılan yöntemlerin doğru olduğunu göstermektedir.

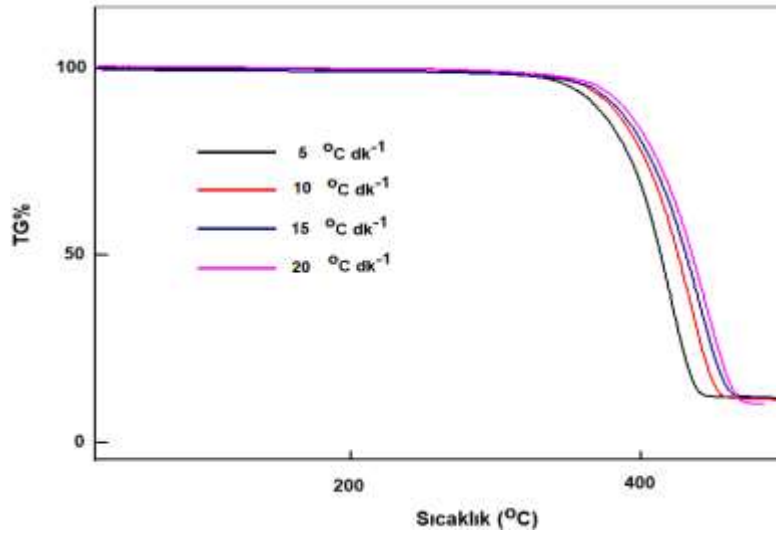


Şekil 9. P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimerinin a) FWO ve b) KAS metoduna göre termal bozunma aktivasyon enerjisi grafikleri

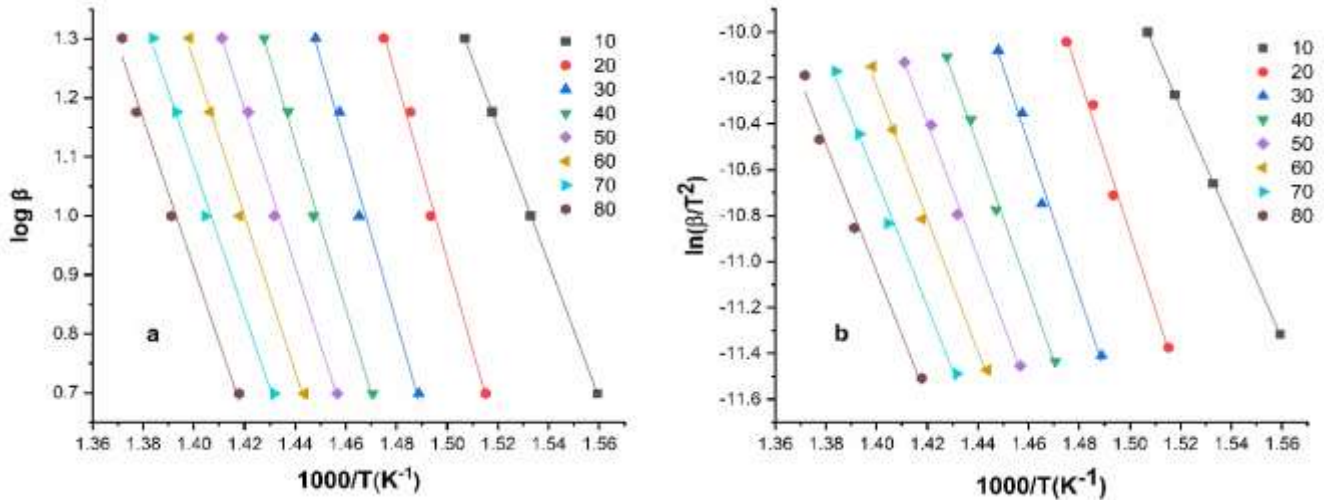
**Tablo 2.** P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimerinin FWO ve KAS metotlarına göre farklı dönüşümlerdeki aktivasyon enerjisi değerleri

Dönüşüm	Ea (kJ/mol) / FWO Metot	Ea (kJ/mol) / KAS Metot
0.1	254.3	256.8
0.2	319.3	325.5
0.3	327.8	333.7
0.4	310.7	315.5
0.5	285.5	288.9
0.6	266.9	269.3
0.7	246.3	247.5
0.8	231.3	231.5
0.9	225.7	225.5
<b>Ortalama Aktivasyon Enejsi</b>	<b>274.2</b>	<b>277.1</b>

P(NVC0.56-ko-EMA)/%10GR kompozitinin termal bozunma aktivasyon enerjisi, kopolimer ile aynı şekilde belirlenmiştir. Kompozitin 5, 10, 15, 20 °C/dk ısıtma hızlarında alınan TGA termogramı Şekil 10’da verilmiştir.

**Şekil 10.** P(NVC0.56-co-EMA)/%10GR kompozitinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Termal bozunma aktivasyon enerjisi grafikleri FWO ve KAS yöntemleri için Şekil 11’de, bu yöntemlere göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ise Tablo 3’de verilmiştir.

**Şekil 11.** P(NVC0.56-ko-EMA)/%10GR kompozitinin a) FWO ve b) KAS metoduna göre termal bozunma aktivasyon enerjisi grafiği



Ağırlıkça %10 grafit içeren kompozitin FWO ve KAS metotları dikkate alınarak hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi değerleri de birbirleri ile uyumlu olup iki yöntemde de ortalama aktivasyon enerjisine en yakın değerin 0.5'lik dönüşüm değerinde elde edildiği görülmüştür. Kompozitin aktivasyon enerjisi 0.2'lik dönüşümde artmış olmakla birlikte sonraki dönüşümlerde düşüş göstermiştir.

**Tablo 3.** P(NVC0.56-ko-EMA)/%10GR kompozitinin FWO ve KAS metotlarına göre farklı dönüşümlerdeki aktivasyon enerjisi değerleri

Dönüşüm	Ea (kJ/mol) / FWO Metot	Ea (kJ/mol) / KAS Metot
0.1	209	209.1
0.2	277.5	280.9
0.3	271.4	274.3
0.4	257.6	259.6
0.5	242.5	243.6
0.6	239.6	240.4
0.7	228.9	229.1
0.8	229.9	230.0
<b>Ortalama Aktivasyon Enejisi</b>	<b>244.5</b>	<b>245.9</b>

Ağırlıkça %10 grafit içeren kompozitin Ea değerleri kopolimerden daha düşük çıkmıştır. Yani, grafit katkılması kopolimerin ayrışmasını hızlandırmıştır. Bu durumda katkılama malzemesi olan grafitin önemli bir etkisi vardır. Çünkü grafitin katmanları arasında kovalent bağ yoktur ve birbirleri üzerinde kolaylıkla kayarak hareket ederler. Böylece yumuşak ve kaygan bir yapıya sahip olan grafit, polimer matrisinin hızlı bir şekilde ayrışmasına neden olmuştur. Literatürde de grafit katkılması yapılan polimerlerde benzer şekilde düşüşler rapor edilmiştir (Biryani ve Demirelli, 2019).

### Kompozitlerin Dielektrik Ölçümleri

Çalışılan kompozitlerin dielektrik ölçümlerini belirlemek amacıyla katı haldeki kompozit malzemelerin her birine dört ton basınç uygulanarak pelletleri hazırlanmış ve yüzey alanları dijital kumpas ile kalınlıkları ölçülerek hesaplanmıştır. Malzemelerin dielektrik ölçümleri oda sıcaklığında, 500 Hz ile 50 MHz aralığında ölçüm alınarak yapılmış ve dielektrik sabiti ( $\epsilon'$ ) ile dielektrik kayıp ( $\epsilon''$ ) değerlerine aşağıdaki formüller kullanılarak ulaşılmıştır.

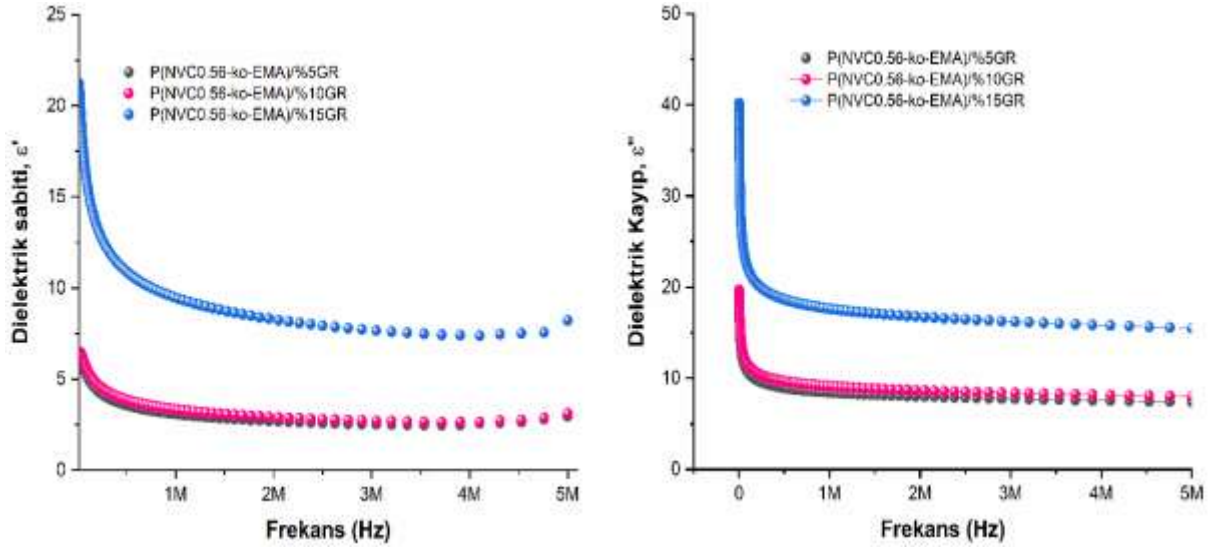
$$\epsilon' = c_p \cdot d / \epsilon_0 A \quad (6)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' Df \quad (7)$$

Bu formüllerde;  $c_p$  paralel kapasitans,  $d$  pelletin kalınlığı,  $\epsilon_0$  boşluktaki dielektrik sabiti ( $8.854 \times 10^{-12}$  F/m),  $A$  pelletin alanı,  $Df$  dielektrik kayıp faktörüdür.

Kompozitlerin Şekil 12'de verilen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin frekansa karşı grafikleri incelenmiş ve 5 kHz'de %5 GR katkılı kompoziti için  $\epsilon'$  3.71;  $\epsilon''$  16.53, %10 GR katkılı kompoziti için  $\epsilon'$  3.97;  $\epsilon''$  17.83 ve %15 GR katkılı kompoziti için  $\epsilon'$  16.70;  $\epsilon''$  34.90 olarak belirlenmiştir. Kompozitlerin dielektrik sabitleri ve dielektrik kayıplarının, artan frekansla azalma eğilimi gösterdiği, daha yüksek frekanslarda neredeyse sabit kaldığı belirlenmiştir ki bu durum yönelim ve arayüz polarizasyonunun düşük frekanslarda daha etkin olmasından kaynaklanmaktadır (Ningaraju ve ark., 2018). Grafit ilavesi, kompozitlerde dielektrik geçirgenliğin gerçek kısmında bir artış gösterir. Bu artışın nedeni, polimerin yan gruplarına pi bağları ile bağlanan grafit parçacıklarından kaynaklanan dipoller olabilir. Kompozitlerdeki grafit konsantrasyonu arttıkça grafit parçacıklarının polimer matrisi içindeki dağılımına bağlı olarak gelişen grafitin matris ile etkileşimi, polimer zincirleri

arasında olabilecek etkileşimleri azaltır ve polimer zincirlerinin hareketliliğini artırır. Dolayısıyla daha fazla dipol oluşur ve grafit konsantrasyonu arttıkça  $\epsilon'$  artar. Aynı zamanda grafit konsantrasyonunun daha fazla olduğu kompozitlerde polimer zincirleri arasındaki mesafe azalır ve dielektrik sabiti daha fazla artar. Bu durum dielektrik kayıp için de geçerlidir (Biryan ve Demirelli. 2019).



Şekil 12. Kompozitlerin Dielektrik Sabiti-Frekans ve Dielektrik Kayıp-Frekans grafikleri

## SONUÇ

Bu çalışmada P(NVC0.56-ko-EMA) kopolimeri ve bunun ağırlıkça farklı oranlarda grafit ile katkılanmış kompozitlerinin işlenebilirliği, termal kararlılığı ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen kopolimer ile P(NVC)'nin işlenebilirliğini kısıtlayan Tg değeri 227 °C'den 119.98 °C'ye düşmüş ve kompozitlerde bu değer yaklaşık olarak 2 °C azalmıştır. En düşük Tg değeri %15 grafit katkılı kompozitte görülmüştür. Bununla birlikte, termogravimetrik analiz sonuçları grafit dolgulu P(NVC-ko-EMA) kompozitlerinde, grafitin termal difüzyonu sınırladığını ve dolayısıyla polimere kıyasla kompozitlerin termal stabilitesini artırdığını ortaya koymuştur. Termal kararlılıktaki bu artış kompozitlerin yüksek sıcaklıklarda yada ısı izolasyonu gerektiren uygulamalarda kullanılabilmesine olanak sağlayabilir. En yüksek termal kararlılığı, polimerin ağırlıkça %15 grafit katkılı kompoziti sergilemesine karşın diğer kompozitlerin termal kararlılığı ile arasında 1.4-2.7 °C fark vardır. %10 grafit katkılı kompozitin FWO ve KAS yöntemlerine göre hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjisi değerleri, kopolimerin termal bozunma aktivasyon enerjisi değerlerinden düşük çıkmıştır. Grafit, polimer üzerinde önemli bir etki yaratarak bozunma sürecini hızlandırmış ve polimerin Ea değerini düşürmüştür. Kompozitlerin oda sıcaklığında 1 kHz'deki  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  değerleri katkılanan grafit konsantrasyonuna bağlı olarak yükselmiştir. Dielektrik özelliklerde meydana gelen bu artışlar, kompozitlerin, uygulanan elektriksel alan yönünde, düşük frekanslarda iyi polarize olduğunu göstermektedir. En yüksek  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  değerleri ağırlıkça %15 GR içeren kompozitte görülmüştür. Sonuçlar incelendiğinde, çalışılan malzemelerin hem termal kararlılık hem de işlenebilirlik gerektiren uygulamalar için değerlendirilebileceği ve dielektrik özellikleri dikkate alındığında enerji depolama aygıtında fonksiyonel parçalar olarak kullanılacakları öngörülmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Ai, D., Han, Y., Xie, Z., Pang, X., Chang, Y., Li, H., Wu, C., Cheng Y. & Wu, G. (2024). High temperature polyimide nanocomposites containing two-dimensional nanofillers for improved thermal stability and capacitive energy storage performance. *Nano Research*, 17, 7746-7755. doi:10.1007/s12274-024-6765-4
- Agrebi, F., Hammami, H., Asim, M., Jawaid, M. & Kallel, A. (2020). Impact of silane treatment on the dielectric properties of pineapple leaf/kenaf fiber reinforced phenolic composites. *Journal of Composite Material*, 54, 937-946. doi:10.1177/0021998319871351
- Ain, Q. T., Haq, S. H., Alshammari, A., Al-Mutlaq, M. A. & Anjum, M. N. (2019). The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 10, 901-911. doi:10.3762/bjnano.10.91
- Aleksandra, B., Djurišić, E. & Herbert, Li., (1999). Optical properties of graphite. *Journal of Applied Physics*, 85, 7404-7410. doi:10.1063/1.369370
- Barim, E. (2022). Synthesis, characterization, optical and thermal properties of P (NVC-co-BZMA) copolymer and its ZnO composites. *Gazi University Journal of Science Part A: Engineering and Innovation*, 9, 526-536. doi:10.54287/gujisa.1199767
- Barim, G. & Yayla, M. G. (2014). Copolymerization of 4-acetylphenyl methacrylate with ethyl methacrylate: synthesis, characterization, monomer reactivity ratios, and thermal properties. *International Journal of Polymer Science*, 643789, 1-10. doi:10.1155/2014/643789
- Bekkar, F., Bettahar, F., Moreno, I., Meghabar, R., Hamadouche, M., Hernáez, E., Vilas-Vilela J. L. & Ruiz-Rubio, L. (2020). Polycarbazole and its derivatives: Synthesis and applications. A review of the last 10 years. *Polymers*, 12(10), 2227. doi:10.3390/polym12102227
- Biryan, F., & Demirelli, K. (2019). Thermal decomposition, kinetics and electrical measurements of Poly(3-Acetamidopropyl Methacrylate)/graphite composites. *Ferroelectrics*, 550(1), 51-75. doi:10.1080/00150193.2019.1652497
- Campbell, D., Pethrick, R. A. & White, J. R. (2000). *Polymer Characterization: Physical Techniques*; CRC: Boca Raton, FL, USA.
- Coskun, M. F., Erol, İ., Demirelli, K. & Coskun, M. (2002). A study of copolymerization with 4-bromobenzyl methacrylate and ethyl methacrylate. *Journal Macromolecular Science Part A*, 39(9), 889-900. doi:10.1081/MA-120013569
- Dzulkurnain, N. A., Rani, M. S. A., Ahmad, A. & Mohamed, N. S. (2018). Effect of lithium salt on physicochemical properties of P(MMA-co-EMA) based copolymer electrolytes for dye-sensitized solar cell application. *Ionics*, 24, 269-276. doi:10.1007/s11581-017-2190-y
- El-Khodary, S. A., El-Enany, G. M., El-Okr, M. & Ibrahim, M. (2014). Preparation and characterization of microwave reduced graphite oxide for high-performance supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 150, 269-278. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.134
- Flynn, J. H. & Wall L. A. (1996). General treatment of the thermogravimetry of polymers, *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A*, 70, 487 doi:10.6028/jres.070A.043
- Gökçeören, A. T. & Erbil, C. (2013). Poly(V-vinyl carbazole)(PNVCz)-based composite materials: electrical properties, morphologic, and thermal characterization of PNVCz/MWCNTs and PNVCz/o-GLs systems. *Polymer Composites*, 34, 1986-1998. doi:10.1002/pc.22606
- Haldar, I., Kundu, A., Biswas, M. & Nayak, A. (2011). Preparation and evaluation of a poly(N-vinylcarbazole)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (PNVC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanocomposite. *Materials Chemistry and Physics*, 128, 256-264. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.03.008
- Isusi, M., Rodri'guez, M., Garay, T., Vilas, J. L. & Leo'n, L. M. (2002). Thermal properties of copolymers of N-vinylcarbazole with acrylic and methacrylic monomers. *Journal of Macromolecular Science-Physics B*, 41, 241-253. doi:10.1081/MB-120003083

- Jayanthi, S., Shenbagavalli, S., Muthuvinayagam, M. & Sundaresan, B. (2022). Effect of nano TiO<sub>2</sub> on the transport, structural and thermal properties of PEMA-NaI solid polymer electrolytes for energy storage devices. *Materials Science and Engineering: B*, 285, 115942. doi:10.1016/j.mseb.2022.115942
- Ji, X., Li, Y., Zheng, J. & Liu, Q. (2011). Solvent effects of ethyl methacrylate characterized by FTIR. *Materials Chemistry and Physics*, 130(3), 1151-1155. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.08.046
- Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29, 1702-1706. doi:10.1021/ac60131a045
- Lai, Y. S., Tu, C. H., Kwong, D. L. & Chen, J. S. (2005). Bistable resistance switching of poly (N-vinylcarbazole) films for nonvolatile memory applications. *Applied Physics Letters*, 87(12), 122101. doi:10.1063/1.2051801
- Maex, K., Baklanov, M. R., Brongersma, S. H., Yanovitskaya, Z. S. (2003). Low dielectric constant materials for microelectronics. *Journal of Applied Physics*, 93, 8793-8841. doi: 10.1063/1.1567460.
- Mahmood, A., Naeem, A. & Mahmood, T. (2017). High-k polymer nanocomposites for energy storage applications. *Properties and Applications of Polymer Dielectrics*, 23-39. doi:10.5772/65944
- Michael, M. S. & Prabaharan, S. R. S. (2004). Rechargeable lithium battery employing a new ambient temperature hybrid polymer electrolyte based on PVK+ PVdF-HFP (copolymer). *Journal of power sources*, 136(2), 408-415. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.03.040
- Ningaraju, S., Vinayakaprasanna, N. H., Gnana Prakash, A. P. & Ravikumar, H. B. (2018). Free volume dependence on electrical properties of Poly (styrene co-acrylonitrile)/Nickel oxide polymer nanocomposites. *Chemical Physics Letters*, 698, 24-35. doi:10.1016/j.cplett.2018.03.002
- Ozawa, T. (1965). A new method of analyzing thermogravimetric data. *BCSJ*, 38 (11), 1881. doi:10.1246/bcsj.38.1881
- Pearson, J. M. & Stolka, M. (1981). Poly(N-vinylcarbazole), Polymer Monographs, New York, Gordon and Breach.
- Pearson, J. M. (1990). Concise Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, Wiley Interscience Publications, New York.
- Ryttel, A. (1997). Thermomechanical and dielectrical properties of alkyl methacrylate with N-vinyl carbazole copolymers. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 34(1), 211-219. doi: 10.1080/10601329708014948
- Sai Prasanna, C. M. & Austin Suthanthiraraj, S. (2017). Dielectric, thermal, and electrochemical properties of PVC/PEMA blended polymer electrolytes complexed with zinc triflate salt. *Ionics*, 23, 3137-3150. doi:10.1007/s11581-017-2109-7
- Sarasini, F., Tirillò, J., Sergi, C., Seghini, M. C., Cozzarini, L. & Graupner N. (2018). Effect of basalt fiber hybridisation and sizing removal on mechanical and thermal properties of hemp fiber reinforced HDPE composites. *Composite Structure*, 188, 394-406. doi:10.1016/j.compstruct.2018.01.046
- Yang, K., Huang, X., Huang, Y., Xie, L. & Jiang, P. (2013). Fluoro-Polymer@BaTiO<sub>3</sub> hybrid nanoparticles prepared via RAFT polymerization: toward ferroelectric polymer nanocomposites with high dielectric constant and low dielectric loss for energy storage application. *Chemistry of Materials*, 25(11), 2327-2338. doi: 10.1021/cm4010486
- Young, R. J. & Lovell, P. A. (2011). Introduction to Polymers, 3rd ed.; CRC: Boca Raton, FL, USA.
- Zhang, P., Yuan, S., Song, X., Tang, J., Lin, Q., Liu, X., Zuhang, Q., Mi, P. & Zuo, P. (2024). Three-phase interfacial design in BaTiO<sub>3</sub>/rGO/polyetherimide composite enabling enhanced dielectric, thermal and mechanical properties. *Polymer Composites*, 45(11), 10220-10233. doi:/10.1002/pc.28468



**Atf İçin:** Baran, A. ve Ertaş, E. (2025). Morin hidrat yüklü HPAC@MNP nanokompozitinin hazırlanması, karakterizasyonu ve in vitro uygulamaları. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 217-227.

**To Cite:** Baran, A. & Ertaş, E. (2025). Preparation, characterization and in vitro applications of morin hydrate loaded HPAC@MNP nanocomposite. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 217-227.

### Morin hidrat yüklü HPAC@MNP nanokompozitinin hazırlanması, karakterizasyonu ve in vitro uygulamaları

Ayşe BARAN<sup>1\*</sup>, Erdal ERTAŞ<sup>2</sup>

#### Öne Çıkanlar:

- Kanser hücresi
- Manyetik ilaç salınımı
- Morin Hidrat

#### Anahtar Kelimeler:

- FTIR
- HUVEC
- MCF-7
- U373
- Aktif karbon
- Nanopartikül

#### ÖZET:

Kanser, her yıl küresel olarak milyonlarca insanın hayatına mal olan, tüm yaş gruplarından ve etnik kökenlerden bireyleri etkileyen yaygın ve ölümcül bir hastalıktır. Kanser tedavisinde kullanılan ilaçlar ayırım gözetmeksizin hem kötü huylu hem de sağlıklı hücreleri etkilediği için, büyük olumsuz etkilere neden olmasının yanı sıra sistemik toksisiteye de neden olur. Son zamanlarda, ilaçların neden olduğu olumsuz etkileri en aza indirmek için belirli bölgeleri özel olarak hedef alan ilaç verme sistemleri geliştirildi. Morin (MRN), antiangiyojenik, antiinflamatuvar, antikanser ve antibakteriyel aktivitelerini araştırmak için yürütülen önemli araştırmaların konusu olan flavonol bazlı bir ilaçtır. Bu çalışma, alıç bitkisinden elde edilen biyoyoumlu aktif karbon üzerine bir manyetik nanopartikül tabakası uygulanarak manyetik özelliklere sahip bir ürünün sentezini içermektedir. Alıç bitkisinden (HP) elde edilen aktif karbonun (AC) manyetik nanopartikülleri (MNP'ler) ile sentezlenen HPAC@MNP'lerin karakterizasyonu Fourier Transform Kızılötesi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Dinamik Işık Saçılımı (DLS) ve Zeta Potansiyeli ile karakterize edildi. DLS analizi, HPAC@MNP'lerin ve HPAC@MNPs-MRN'nin ortalama partikül boyutunun sırasıyla yaklaşık 105 nm ve 142 nm olduğunu hesaplandı. İlaç yüklü manyetik nanokompozit, MCF-7 (meme), U373 (Glioblastoma) kanser hücre hatları ve İnsan Göbek Kordonu Endotel Hücreleri (HUVEC) sağlıklı hücre hattı üzerindeki sitotoksik etkileri açısından değerlendirildi. HPAC@MNP'lerin MRN yükleme ve salım özellikleri analiz edildi. Sonuçlar, kapalı ilacın salım sırasında uzun bir yayılma süresi sergilediğini gösterdi. Özetle, HPAC@MNPs manyetik nanokompozit taşıyıcıların kullanımı, MRN ilaçlarını belirli bölgelere etkili bir şekilde ulaştırmak için büyük bir potansiyele sahip olabilir.

#### Preparation, characterization and in vitro applications of morin hydrate loaded HPAC@MNPs nanocomposite

#### Highlights:

- Cancer cell
- Magnetic drug release
- Morin Hydrate

#### Keywords:

- FTIR
- HUVEC
- MCF-7
- U373
- Activated carbon
- Nanoparticle

#### ABSTRACT:

Cancer is a prevalent and fatal illness that claims the lives of millions of people globally every year, impacting individuals across all age groups and ethnicities. Because drugs that are used to treat cancer affect both malignant and healthy cells without discrimination, they are responsible for systemic toxicity in addition to creating major adverse effects. Recently, drug delivery systems that specifically target specific sites have been developed to minimize adverse effects caused by drugs. Morin (MRN) is a flavonol-based drugs that has been the subject of substantial research that has been conducted to investigate its antiangiogenic, anti-inflammatory, anticancer, and antibacterial activities. This study included the synthesis of a product with magnetic properties by applying a layer of magnetic nanoparticles onto biocompatible activated carbon derived from the hawthorn plant. Characterization of HPAC@MNPs synthesized with magnetic nanoparticle (MNPs) of activated carbon (AC) obtained from hawthorn plant (HP) was confirmed by Fourier Transform Infrared (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM), dynamic light scattering (DLS) and Zeta Potential. DLS analysis calculated the average particle size of HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN to be about 105 nm and 142 nm, respectively. The drug-loaded magnetic nanocomposite was evaluated for its cytotoxic effects on MCF-7 (breast), U373 (Glioblastoma) cancer cell lines, and Human Umbilical Vein Endothelial Cells (HUVEC) healthy cell line. The MRN loading and release characteristics of HPAC@MNPs were analyzed. The results indicated that the enclosed medication exhibited a prolonged spreading time during release. In summary, the use of HPAC@MNPs magnetic nanocomposite carriers may have great potential to effectively deliver MRN drugs to specific sites.

<sup>1\*</sup>Ayşe BARAN ([Orcid ID: 0000-0002-2317-0489](https://orcid.org/0000-0002-2317-0489)), Mardin Artuklu University, Graduate Education Institute, Department Of Biology, Mardin, Türkiye.

<sup>2</sup>Erdal ERTAŞ ([Orcid ID: 0000-0002-0325-1257](https://orcid.org/0000-0002-0325-1257)), Batman University, Department of Food Technology, Vocational School of Technical Sciences, 72000 Batman, Turkey.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Ayşe BARAN, e-mail: ayse.gorgec43@gmail.com

Bu çalışma daha önce bir yere gönderilmemiştir ve herhangi bir tezden üretilmemiştir.



## INTRODUCTION

Cancer is an extremely challenging and life-threatening disease that results in a significant number of fatalities globally each year (Sleeman et al., 2021). Cancer presents a challenge in terms of treatment options and is often seen as a complex disease to manage, primarily due to delayed diagnosis and treatment (Barrios, 2022). Furthermore, the techniques employed for cancer treatment, such as surgical intervention, radiation, and chemotherapy, carry the risk of severe and sometimes fatal adverse reactions (Kamrani et al., 2023). Scientists and researchers are currently dedicated to creating methods that enable medications to specifically target a certain location of the human body. What determines whether a chemotherapy drug is effective is both the drug itself and the way the dose is administered to the diseased area. Iron oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles, also known as MNPs, have recently attracted a lot of attention due to the fact that they have the potential to be utilized in a wide range of biological applications (Aisida et al., 2020). Immunoassay, magnetic resonance imaging, bioseparators, and targeted medication administration through the use of an external magnetic field are some of the applications that fall under this category (Shabatina et al., 2020). Additionally, MNPs offer advantageous properties such as biocompatibility and low toxicity over other materials. They have an advantage over others thanks to that trait. Furthermore, magnetic nanoparticles can be easily produced by a range of techniques, such as micro-emulsion, ultra sound irradiation technology, and co-precipitation, to name just a few of the available options (Setia et al., 2023). MNPs core acts as a carrier for targeting, while the activated carbon (AC) coating derived from the HP (hawthorn plant was preferred because of the different photochemicals it contains in its structure and because it offers the opportunity to be used especially for biological samples) on MNPs offers functional groups and generates additional binding sites (Venskutonis, 2018). The HPAC has the ability to attach to magnetic nanoparticles (HPAC@MNPs) either through adsorption or covalent bonding. Additionally, it can interact with the anticancer medication morin hydrate (MRN) due to the presence of active functional groups in HPs structure.

MRN (3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone, Figure 1), is a member of the flavonoids groups that has been reported as an important agent effective various protective systemic effects, antioxidant, anti-inflammatory, antitumoral and antibacterial properties used for the treatment of cancer (Taguchi et al., 2020).

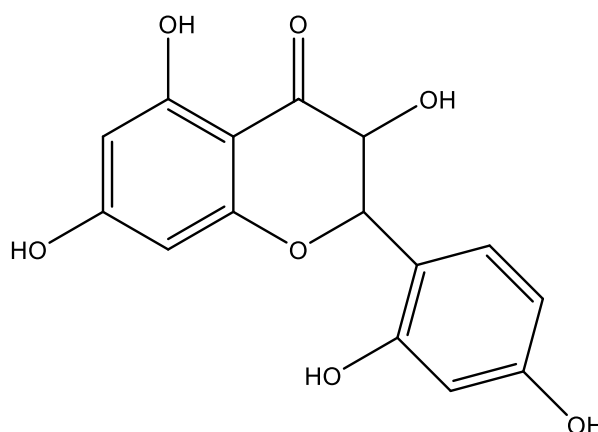


Figure 1. MRN chemical structure

The purpose of this research was to evolve a nanocomposite that possessed magnetic properties. This was accomplished by covering biocompatible activated carbon that was derived from the hawthorn plant with magnetic nanoparticles. The synthesized activated carbon-coated magnetic nanocomposite (HPAC@MNPs) was characterized using Fourier Transform Infrared (FTIR), Scanning Electron

Microscopy (SEM), dynamic light scattering (DLS), and Zeta Potential. The drug-loaded magnetic nanocomposite was tested for its cytotoxic effects on various cancer cell lines, including MCF-7 (breast) and U373 (Glioblastoma), as well as on the healthy cell line Human Umbilical Vein Endothelial Cells (HUVEC). A study was conducted to analyze the loading and release behavior of a nanocomposite consisting of activated carbon-coated magnetic nanoparticles. HPAC@MNPs magnetic nanocomposite carriers have the potential to demonstrate good results in terms of the delivery of MRN medication to the location that is intended for it.

## MATERIALS AND METHODS

### Chemicals and Reagents

Ferric chloride hexahydrate ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ferrous sulfate heptahydrate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), hydrochloric acid (HCl), sodium hydroxide (NaOH), ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), Morin hydrate, methanol, ethanol and zinc chloride ( $\text{ZnCl}_2$ ) were purchased from Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). All other chemicals were of analytical grade and double distilled water was used in the experiments in the study.

In the study, leaves and fruits of the hawthorn (HP) plant collected from the Mardin Artuklu University campus area in September 2023 were used. This plant is called *Crataegus monogyna* in Latin.

An examination of the viability of the cells was conducted out at the Cell Culture Laboratory of the Dicle University Faculty of Veterinary Medicine Laboratory. The HUVEC cell line, which represents a healthy cell line, and the MCF-7 and U373 cell lines, which represent cancer cell lines, were acquired from the "American Type Culture Collection" (ATCC).

### Characterization

#### Analysis of HPAC, HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN

The structural properties and morphology of the synthesized MRN, HPAC@MNPs, and HPAC@MNPs-MRN were characterized using the following methods:

Attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR); In order to determine the functional groups of MRN, HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN materials, Attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) was performed with PerkinElmer Spectrum 100 instrument. ATR-FTIR spectra of MRN, HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN materials were obtained in the range of 4000 to 400  $\text{cm}^{-1}$ . Spectrum outputs were measured with transmittance as a function of wave number.

Field Emission Scanning Electron Microscopy (SEM); HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN nanoparticles prepared for SEM analysis were imaged under a scanning electron microscope (ZEISS GEMINI 500) operated at 20 kV after being prepared by gold coating, and their surface morphologies were observed at different magnifications.

Zeta potential (ZP): Zeta potential analysis is an analysis method used to determine the surface charges of synthesized nanoparticles. In this analysis method, zeta potential measurement is important to understand the state of the nanoparticle surface and to estimate the long-term stability of the nanoparticle. In this study, the stability of HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN in solution was measured at 25 °C using Nano ZS90 from Malvern Instruments.

Dynamic light scattering (DLS); Dynamic light scattering technique is a most common optical measurement method to analyze the hydrodynamic particle size and the distribution of scattered light intensities over a range of dimensions defined by the Brownian motion of the particles in the submicron

range (5 nm–5 µm). The size distributions of HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN were analyzed using the Malvern Mastersizer 2000 instrument.

### Synthesis of HPAC

HP had multiple rinses with tap water. Subsequently, the plant was subjected to a thorough cleaning process involving agitation for 15 minutes at 200 rpm minute using distilled water. This procedure effectively eliminated any dust or dirt that had accumulated on the plant's surface. Following the cleaning procedure, the hawthorn plant was dried in the open air within at room temperature. Subsequently, the dried plant material was pulverized into a fine powder using an IKA M20 Universal grinder. The resulting powder was then kept in a container for future use in HPAC manufacture. 10 grams of the sample obtained by grinding the dried hawthorn plant was weighed and taken into a 1000 mL beaker. Then, 250 mL of a 25% zinc chloride solution was added and thoroughly mixed in a shaking water bath at a temperature of 80 °C for a duration of 60 minute. The resulting solid from the mixture, which was equilibrated to 25 °C and subsequently cooled, was transferred into a spacious container and subjected to desiccation in a 100 °C oven for a duration of 24 hours. Next, the dehydrated mixture was moved to porcelain crucibles and exposed to carbonization in a muffle furnace set at a temperature of 600 °C. The HPAC obtained after the carbonization process was left to cool in a desiccator at room temperature. To eliminate the residual zinc, chlorine, and other ions on the surface of HPAC, the surface was washed multiple times with a 0.01 M HCl solution. Following the treatment with hydrochloric acid (HCl), the HPAC was rinsed with deionized water until the pH reached a neutral level. Subsequently, it was dried using a lyophilizer (Santhosh and Dawn, 2021).

### HPAC magnetic nanocomposite synthesis

The HPAC@MNPs magnetic nanocomposite was produced by applying a layer of HPAC, derived from the hawthorn plant, onto the surface of MNPs with certain adjustments, as documented in the literature (Peng ve ark. 2012). Following the dissolution of 6.0 grams of ferric chloride hexahydrate in one hundred milliliters of deionized water, a few drops (4-5) of 36.5% hydrochloric acid solution were introduced to the solution in order to hinder the oxidation of Fe<sup>3+</sup> ions. The solution was then continuously mixed on a IKA C-mag HS 7 digital magnetic stirrer. The temperature of the mixture that had been obtained by adding 4.2 grams of iron sulfate heptahydrate to the solution that contained Fe<sup>3+</sup> ions was raised to 90 °C. Following a time period of 30 minutes, a volume of 25 mL of concentrated ammonium hydroxide solution was gradually introduced to the mixture, leading to the formation of a solution with a black color. The resulting solution was continued to be stirred on the magnetic stirrer for another 30 min under the same conditions. Subsequently, a solution of 100 mg HPAC was introduced into the mixture by dissolving it in 150 mL of water. Following the addition of the solution containing HPAC, the product was agitated for an additional hour. After cooling to 25 °C, the resulting HPAC@MNPs magnetic nanocomposite was extracted from the solution medium using a neodymium magnet (Baran et al., 2024). The HPAC@MNPs magnetic nanocomposite underwent multiple washes with deionized water to eliminate any remaining contaminants from the reaction. Subsequently, the obtained product was dried at 40 °C using NÜVE EN 400 oven. After dried, the HPAC@MNPs magnetic nanocomposite was stored in a container of a distinct color for future use in research (Baran et al., 2024).

### MRN drug loading studies

The MRN loading process involved distributing 50 mg of HPAC magnetic nanocomposite in a solution of 50 mL of methanol, which contained morin hydrate at a concentration of 100 µg/mL. For the purpose of determining whether or not loading took place, a UV-VIS spectrophotometer was utilized. The incorporation of MRN into the HPAC@MNPs magnetic nanocomposite is accomplished by

agitating the solution at a speed of 200 revolutions per minute for a duration of 24 hours at ambient temperature. Then the particles were separated from the solution using an external magnet based on their magnetic properties. The concentration of MRN remaining in the solution was measured in a UV-Vis spectrometer at a wavelength of 385 nm. To calculate the drug loading, the MRN concentration in the supernatant was deducted from the starting MRN concentration. In the succeeding step, the HPAC@MNPs magnetic nanocomposite, which had been loaded with the drug, was isolated by means of a magnetic field, and then it was subjected to a drying process (Saif et al., 2015).

### MRN drug release studies

For the purpose of the MRN release investigation, 10 mg of dry drug-loaded nanoparticles were subjected to analysis in solutions of pH 5.4 and 7.4 (the pH value of cancer cells is expressed as approximately 5-6. In this study, pH 5.4 was chosen as a value close to cancer cells. The pH 7.4 value was chosen because it is the natural pH) adjusted to 5 mL of Phosphate buffered saline (PBS) buffer. The solutions were stirred at 37 °C for 1, 3, 6, 12, 18, 24, 36, and 48 hours. After the specified incubation times, the samples were collected using a magnet and the amount of drug released was calculated using UV-vis spectrophotometry at 385 nm wavelength (Saif et al., 2015).

### Cell Culture

An examination of the viability of the cells was conducted out at the Cell Culture Laboratory of the Dicle University Faculty of Veterinary Medicine Laboratory. The HUVEC cell line, which represents a healthy cell line, and the MCF-7 and U373 cell lines, which represent cancer cell lines, were acquired from the "American Type Culture Collection" (ATCC).

The chosen cell lines were cultured in a T75 flask using a cell culture media, as documented by Baran et al. (2023) the cells were then incubated at a temperature of 37 °C in an environment with 5% CO<sub>2</sub>. Once the cells achieved 80-90% confluency, they were removed from the flasks and the number of cells was quantified using the hemocytometer method. The determined number of cells was added to 96-well plates three times, with 90 µl of medium added to each well, so that the cells would be 10x10<sup>5</sup>. Then, HPAC@MNPs-MRN solution at pH 7.4 and pH 5.4 was added to the microplates for two separate time applications of 24 and 48 hours. The cells were allowed to cling to the bottom of the microplate for a period of twenty-four hours. During the subsequent day, the seeded plates were treated with HPAC@MNPs-MRN pH 7.4 and HPAC@MNPs-MRN pH 5.4 at different concentrations, namely 1, 50, 100, and 200 µg/ml. The cells constituting the control group were treated with a liquid with pH 7.4 and 5.4 for HPAC@MNPs-MRN.

For the purpose of determining whether or not there were any changes in cell viability, in MTT test was carried out 24 and 48 hours after the treatment (Karimian et al., 2022). Afterward, 10 µl of the prepared MTT solution, which had a concentration of 5 mg/ml, was added to each well in the microplate that contained cells. The microplate was then incubated for three hours at 37 degrees Celsius in a humid atmosphere with 5% carbon dioxide. A total of one hundred microliters of dimethyl sulfoxide (DMSO) was added to each well after the medium had been withdrawn after a period of three hours. The optical density (OD) values of the wells were quantified using a UV/Vis Spectrophotometer following 20 minutes of agitation. The average absorbance values measured in the control wells were considered as the initial value for 100% live cell values. The absorbance values obtained from the HPAC@MNPs-MRN pH 7.4 and HPAC@MNPs-MRN in pH 5.4 applied wells were used to determine the percentage viability. This was done by comparing these values to the control absorbance value. The MTT trials were replicated thrice on distinct days.

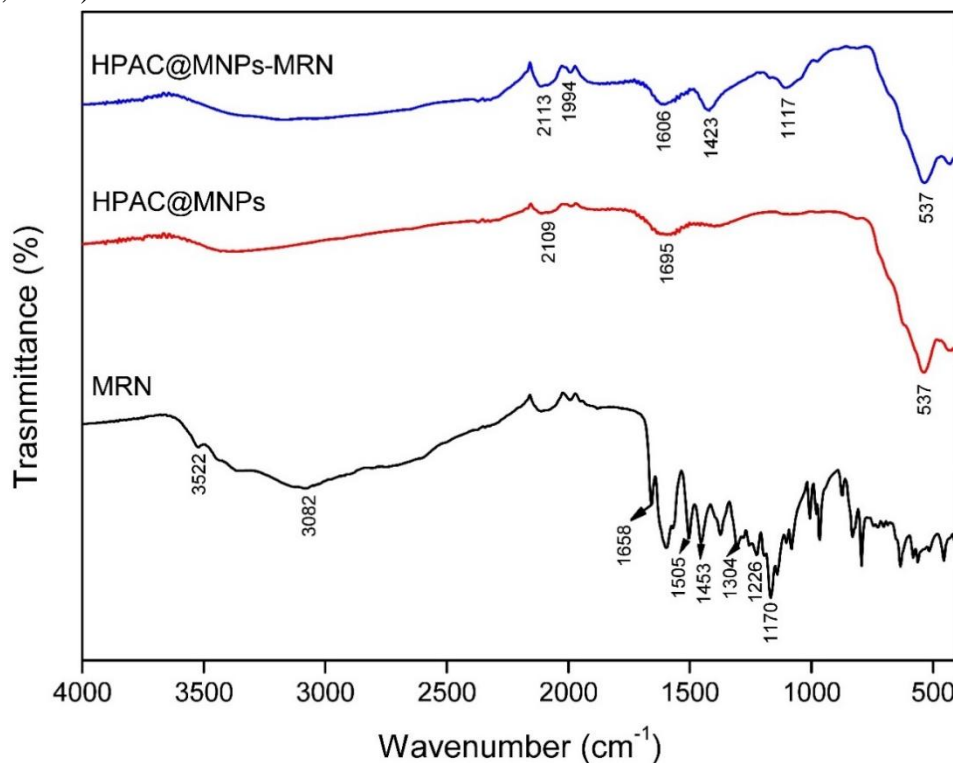
## Statistical analysis

In this study, in order to test the accuracy of the data, the experimental parameters were carried out in three repetitions on different days. In addition, the data were analyzed with the IBM SPSS 21.0 package program. In addition, Excel 2016 program was used to draw the graphics.

## RESULTS AND DISCUSSION

### FT-IR Analysis

Figure 2 presents the ATR-FTIR spectra of MRN, HPAC@MNPs, and HPAC@MNPs-MRN, along with the corresponding peaks representing each functional group. Upon analyzing the spectra of HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN, the presence of alkyne and C-H groups is indicated by the peaks observed at 2109 and 1990-1994  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. Furthermore, while examining the Figure 2, it is evident that the peaks observed at 1606 and 1695  $\text{cm}^{-1}$  indicate the existence of the carbonyl ( $-\text{C}=\text{O}$ ) stretching vibration group. Additionally, the peak at 1117  $\text{cm}^{-1}$  signifies the presence of the (C-C-O) group resulting from the bonding of MRN (Cunha et al., 2023; Trendafilova et al., 2020). The signal seen at 537  $\text{cm}^{-1}$  in the FTIR spectra of HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN, as shown in Figure 2, confirms the presence of a Fe-O bond. As seen in Figure 2, when the FTIR spectrum of the MRN drug is examined, the peaks seen at 3522 and 3082  $\text{cm}^{-1}$  indicate the presence of hydroxyl groups. Moreover, the peak originating from the carbonyl group ( $\text{C}=\text{O}$  stretching vibration) is at 1658  $\text{cm}^{-1}$ . The C=C stretching vibrations specific to the aromatic rings in the structure of MRN are seen at 1505 and 1453  $\text{cm}^{-1}$ . The C-O-C stretching vibrations (ether group) are located at 1304, 1226 and 1170  $\text{cm}^{-1}$  (De Gaetano et al., 2023).



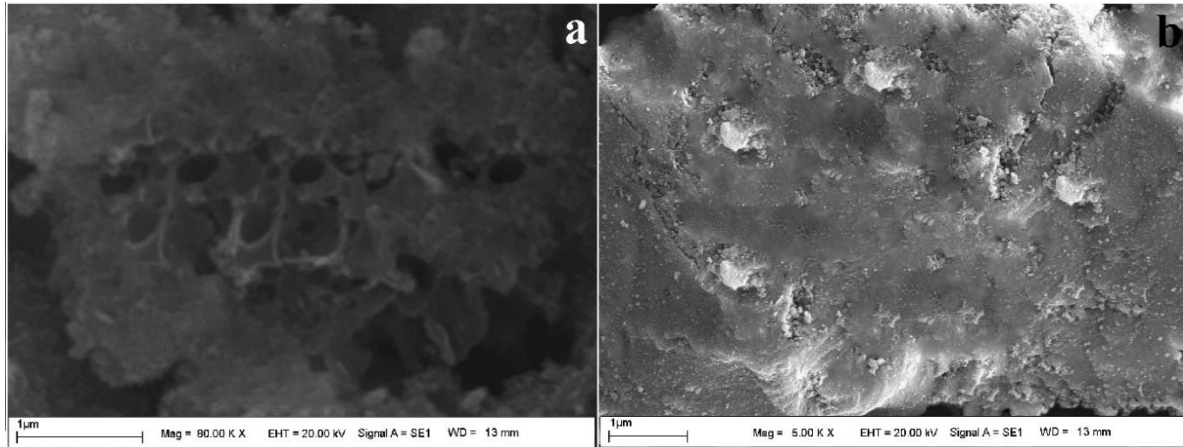
**Figure 2.** FTIR spectrum comparison MRN, HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN

### SEM Analysis

The scanning electron microscope (SEM) was used for analyzing the surface images of HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN nanocomposites. In Figures 3a and 3b, SEM micrographs of these nanocomposites are displayed. A granular surface and a variety of pore sizes are characteristics of



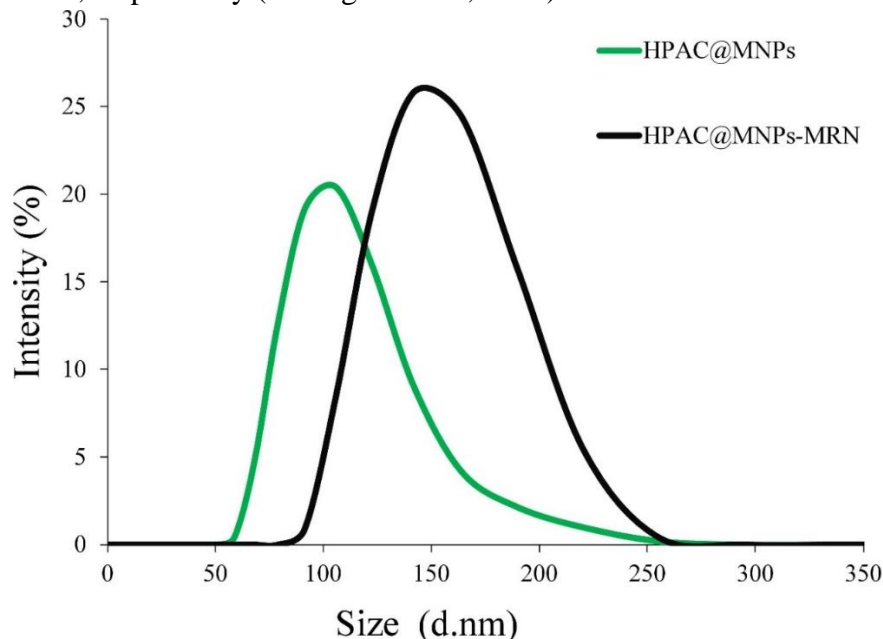
the HPAC@MNPs nanocomposite. The irregular distribution of the drug in the surface morphology and porosity of HPAC@MNPs is the cause of the smoothness on the surface of the HPAC@MNPs nanocomposite that was obtained after the MRN drug was bound to the surface of the HPAC@MNPs nanocomposite. This smoothness was observed after the HPAC@MNPs-MRN nanocomposite was obtained (Baig et al., 2022; Tural et al., 2024).



**Figure 3.** SEM images (a) HPAC@MNPs; (b) HPAC@MNPs-MRN

### Particle size analysis

Figure 4 displays the findings of the DLS investigation on HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN nanocomposites. The analytical solution was generated by measuring the weight of 1 mg of HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN nanocomposites, and then subjecting them to sonication in 10 mL of deionized water using a probe sonicator. When evaluating the findings of the DLS analysis, it is shown that HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN nanocomposites had average size distributions of 105 nm and 142 nm, respectively (Kovrigina et al., 2022).



**Figure 4.** DLS analysis of HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN

### Zeta potential analysis

Figure 5 displays the findings of the zeta potential examination performed on HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN for both of the products included in the study. Obtaining information about the

electric charge that is present on the surface of any substance can be accomplished by the measurement of the zeta potential. It is desirable to produce either high positive or low negative zeta potential values in order to avoid agglomeration of HPAC@MNPs and HPAC@MNPS-MRN and to ensure stability between these nanocomposites. If you want to achieve these goals, you should obtain either of these values. The measured potential values of HPAC@MNPs and HPAC@MNPS-MRN nanocomposites at the determined optimal circumstances were -16.8 and -17.2 mV, respectively. Upon examination of the data, it is evident that HPAC@MNPs and HPAC@MNPS-MRN exhibit minimal agglomeration as a result of their negatively charged nature. Consequently, the created suspensions retain their stability over an extended period (Attia et al., 2022).

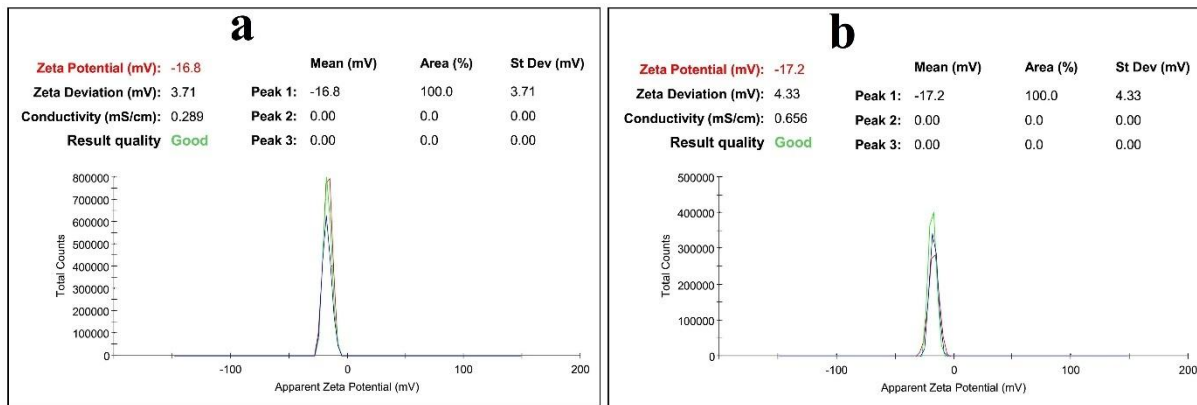


Figure 5. Zeta potential for (a) HPAC@MNPs (b) HPAC@MNPS-MRN

### pH-dependent release behavior

Figure 6 displays the total amount of MRN released in HPAC@MNPs at pH 5.4 and pH 7.4, both at a temperature of 37 °C. After analyzing different pH values for MRN release, it was noted that the release of MRN varied depending on the pH level. Specifically, MRN exhibited a higher level of release in natural or normal conditions (Cunha et al., 2023). In order to conduct the release studies, solutions containing 10 mL of MRN loaded into HPAC@MNPs at concentrations of 93 µg/mL were utilized. These solutions were prepared at various pH levels and concentrations.

At pH 7.4, the MRN release from HPAC@MNPs was 31.88% after 24 hours, however at pH 5.4, this rate was 16.22%. When loaded MRN was released in HPAC@MNPs at a pH of 5.4, the release was 11.92% after six hours, 14.26% after twelve hours, and 16.28% after forty-eight hours. When loaded MRN was released in HPAC@MNPs at a pH of 7.4, the release was 23.57% after six hours, 27.81% after twelve hours, and 31.52% after forty-eight hours.

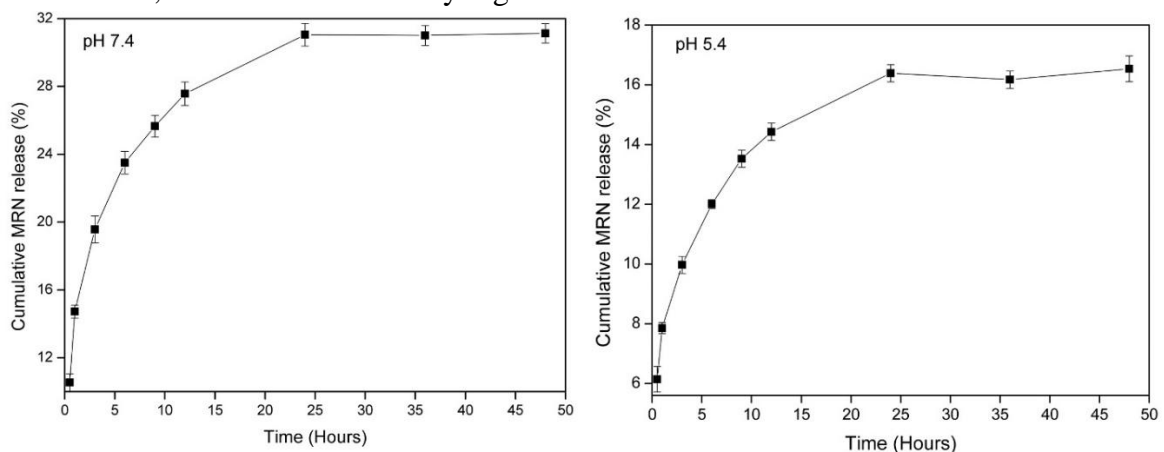
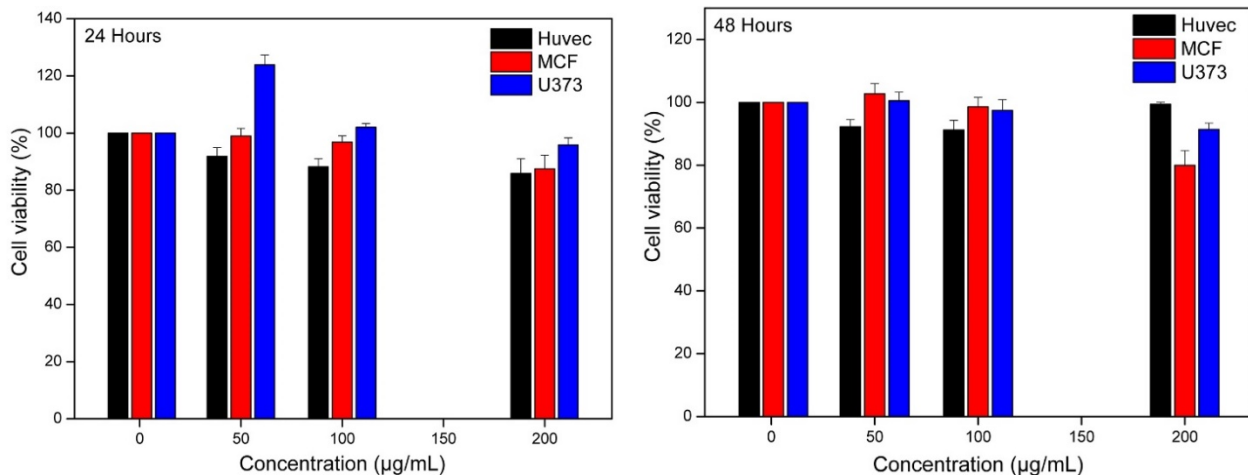


Figure 6. Release of MRN loaded in HPAC@MNPs at pH 5.4 and pH 7.4

## Cytotoxic Studies

In this study, MCF-7 breast cancer, U373 glioblastoma model were used as cell lines (Józwiak et al., 2020; Palei et al., 2023). Furthermore, HUVEC was utilized as a healthy cell line throughout the course of this research (Meng et al., 2021). The MTT assay was used to examine the cytotoxic effects of MRN loaded in HPAC@MNPs on MCF-7, U373, and HUVEC cell lines. Among the colorimetric assays that are utilized the most frequently is the MTT test, which involves the reduction of a tetrazolium compound (MTT) to formazan. The use of colorimetric tests is widespread because they are applied for the goal of measuring cellular metabolic activity, which is a sign of toxicity (Choi et al., 2022).

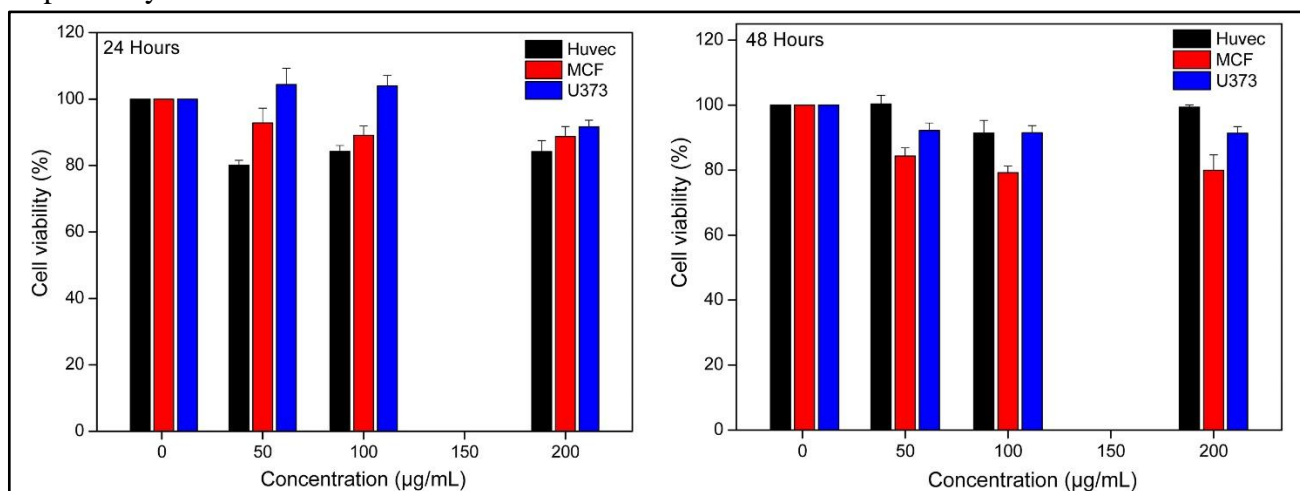
The effects of pH 7.4 and 5.4 solutions prepared in phosphate buffer on cell viability of MCF-7, U373 and HUVEC cell lines and MRN release of HPAC@MNPs-MRN were evaluated after 24 and 48 hours. After 24 hours of exposure with MRN-loaded HPAC@MNPs at pH 7.4 (Figure 7), a 13% and 5% decrease was observed for 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  in the tested MCF-7 and U373 cell lines, respectively, while no visible decrease in cell viability was observed at other concentrations. After 48 hours of exposure with MRN-loaded HPAC@MNPs at pH 7.4 (Figure 7), a 6% and 7% decrease was observed for 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  in the tested MCF-7 and U373 cell lines, respectively, while no visible change in cell viability was observed at other concentrations.



**Figure 7.** Effect of HPAC@MNPs-MRN (1–200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  prepared with PBS 7.4 buffer) on cell viability of HUVEC, MCF-7 and U373 cell lines

24 h exposure with MRN-loaded HPAC@MNPs at pH 5.4 (Figure 8) showed 8%, 11%, and 12% decrease in cell viability for 50, 100, and 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  in the tested MCF-7 cell line, respectively, while an 8.5% decrease in cell viability was observed only for 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  in the U373 cell line. 48 h exposure with MRN-loaded HPAC@MNPs at pH 5.4 (Figure 8) showed 16%, 21%, and 21% decrease in cell viability for 50, 100, and 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  in the tested MCF-7 cell line, respectively, while an 8%, 9%, and 9% decrease in cell viability was observed in the U373 cell line, respectively, while an 8%, 9%, and 9% decrease in cell viability was observed for 50, 100, and 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$  in the tested MCF-7 cell line,

respectively.



**Figure 8.** Effect of HPAC@MNPs-MRN (1–200 µg/mL prepared with PBS 5.4 buffer) on cell viability of HUVEC, MCF-7 and U373 cell lines

## CONCLUSION

In this research, HPAC@MNPs were synthesized to transport MRN, one of the drugs used in the treatment of cancer, to the target area. The HPAC@MNPs and HPAC@MNPs-MRN nanocomposite were characterized using the techniques of FTIR, SEM, DLS, and Zeta potential. The MRN was effectively introduced into HPAC@MNPs by a 24-hour incubation method. In this study, when pH 5.4 was compared with pH 7.4, it was found that MRN release was greater at pH 5.4. This can be attributed to the higher encapsulation efficiency of MRN resulting from the increased solubility and dissolution rate of the MRN drug due to the acidic nature of the tumor site. This improvement is a result of the drug transforming into a different form after being loaded into HPAC@MNPs. This indicates that MRN-loaded HPAC@MNPs have the potential to be an effective nanodelivery technology for the treatment of MCF-7 and U373. The cytotoxic effects of HPAC@MNPs-MRN on cell viability were observed in U373 (glioblastoma) and MCF-7 (breast), and these effects were observed in a way that was both concentration and time dependent. Particularly the MCF-7 cell lines exhibited greater sensitivity in terms of cell viability when compared to U373. While additional biological investigations conducted in laboratory settings and living organisms are necessary, our results suggests that HPAC@MNPs-MRN have potential as targeted treatment systems for diseases caused by damage. This is particularly evident in their impact on MCF-7 cell lines.

## Conflict of Interest

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

## Author's Contributions

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

## REFERENCES

- Aisida, S.O., Akpa, P.A., Ahmad, I., Zhao, T.K., Maaza, M., & Ezema, F.I. (2020). Bio-inspired encapsulation and functionalization of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *European polymer journal*, 122, 109371.
- Attia, M., Glickman, R.D., Romero, G., Chen, B., Brenner, A.J., & Ye, J.Y. (2022). Optimized metal-organic-framework based magnetic nanocomposites for efficient drug delivery and controlled release. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 76, 103770.
- Baig, M.M.F.A., Fatima, A., Gao, X., Farid, A., Khan, M.A., Zia, A.W., & Wu, H. (2022). Disrupting biofilm and eradicating bacteria by Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ MoS<sub>2</sub> MNPs nanocomposite carrying enzyme and antibiotics. *Journal of Controlled Release*, 352, 98-120.

- Baran, A., Ertaş, E., Baran, M.F., Eftekhari, A., Gunes, Z., Keskin, C., Khalilov, R. (2024). Green-Synthesized Characterization, Antioxidant and Antibacterial Applications of CtAC/MNPs-Ag Nanocomposites. *Pharmaceuticals*, 17(6), 772.
- Baran, M. F., Keskin, C., Baran, A., Kurt, K., İpek, P., Eftekhari, A., & Cho, W.C. (2023). Green synthesis and characterization of selenium nanoparticles (Se NPs) from the skin (testa) of *Pistacia vera* L. (Siirt pistachio) and investigation of antimicrobial and anticancer potentials. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-11.
- Barrios, C.H. (2022). Global challenges in breast cancer detection and treatment. *The Breast*, 62, S3-S6.
- Choi, B.H., Kim, M.R., Jung, Y.N., Kang, S., & Hong, J. (2022). Interfering with color response by porphyrin-related compounds in the MTT tetrazolium-based colorimetric assay. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(1), 562.
- Cunha, C., Marinheiro, D., Ferreira, B.J., Oliveira, H., & Daniel-da-Silva, A.L. (2023). Morin hydrate encapsulation and release from mesoporous silica nanoparticles for melanoma therapy. *Molecules*, 28(12), 4776.
- De Gaetano, F., Margani, F., Barbera, V., D'Angelo, V., Germanò, M.P., Pistarà, V., & Ventura, C.A. (2023). Characterization and In Vivo Antiangiogenic Activity Evaluation of Morin-Based Cyclodextrin Inclusion Complexes. *Pharmaceutics*, 15(9), 2209.
- Józwiak, M., Filipowska, A., Fiorino, F., & Struga, M. (2020). Anticancer activities of fatty acids and their heterocyclic derivatives. *European journal of pharmacology*, 871, 172937.
- Kamrani, A., Hosseinzadeh, R., Shomali, N., Heris, J.A., Shahabi, P., Mohammadinasab, R., Akbari, M. (2023). New immunotherapeutic approaches for cancer treatment. *Pathology-Research and Practice*, 248, 154632.
- Karimian, A., Mohammadrezaei, F.M., Moghadam, A.H., Bahadori, M.H., Ghorbani-Anarkooli, M., Asadi, A., & Abdolmaleki, A. (2022). Effect of astaxanthin and melatonin on cell viability and DNA damage in human breast cancer cell lines. *Acta Histochemica*, 124(1), 151832.
- Kovrigina, E., Chubarov, A., & Dmitrienko, E. (2022). High drug capacity doxorubicin-loaded iron oxide nanocomposites for cancer therapy. *Magnetochemistry*, 8(5), 54.
- Meng, Q., Pu, L., Lu, Q., Wang, B., Li, S., Liu, B., & Li, F. (2021). Morin hydrate inhibits atherosclerosis and LPS-induced endothelial cells inflammatory responses by modulating the NFκB signaling-mediated autophagy. *International Immunopharmacology*, 100, 108096.
- Palei, N.N., Mounika, G., Mohanta, B.C., & Rajangam, J. (2023). Quercetin and Morin dual drug loaded nanostructured lipid carriers: formulation and in vitro cytotoxicity study on MCF7 breast cancer cells. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-9.
- Peng, L., Qin, P., Lei, M., Zeng, Q., Song, H., Yang, J., Gu, J. (2012) Modifying Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with humic acid for removal of Rhodamine B in water. *Journal of Hazardous Materials*, 209, 193-198.
- Saif, B., Wang, C., Chuan, D., & Shuang, S. (2015). Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coated on APTES as carriers for morin-anticancer drug. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 6(4), 267-275.
- Santhosh, A., & Dawn, S.S. (2021). Synthesis of zinc chloride activated eco-friendly nano-adsorbent (activated carbon) from food waste for removal of pollutant from biodiesel wash water. *Water Science and Technology*, 84(5), 1170-1181.
- Setia, A., Mehata, A.K., Malik, A.K., Viswanadh, M.K., & Muthu, M.S. (2023). Theranostic magnetic nanoparticles: synthesis, properties, toxicity, and emerging trends for biomedical applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 81, 104295.
- Shabatina, T.I., Vernaya, O.I., Shabatin, V.P., & Melnikov, M.Y. (2020). Magnetic nanoparticles for biomedical purposes: Modern trends and prospects. *Magnetochemistry*, 6(3), 30.
- Sleeman, K.E., Gomes, B., de Brito, M., Shamieh, O., & Harding, R. (2021). The burden of serious health-related suffering among cancer decedents: Global projections study to 2060. *Palliative medicine*, 35(1), 231-235.
- Taguchi, K., Tano, I., Kaneko, N., Matsumoto, T., & Kobayashi, T. (2020). Plant polyphenols Morin and Quercetin rescue nitric oxide production in diabetic mouse aorta through distinct pathways. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 129, 110463.
- Trendafilova, I., Mihály, J., Momekova, D., Chimshirova, R., Lazarova, H., Momekov, G., & Popova, M. (2020). Antioxidant activity and modified release profiles of Morin and hesperetin flavonoids loaded in Mg-or Ag-modified SBA-16 carriers. *Materials Today Communications*, 24, 101198.
- Tural, B., Ertaş, E., Batıbay, H., & Tural, S. (2024). Comparative Study on Silver Nanoparticle Synthesis Using Male and Female *Pistacia Khinjuk* Leaf Extracts: Enhanced Efficacy of Female Leaf Extracts. *ChemistrySelect*, 9(30), e202402117.
- Venskutonis, P.R. (2018). Phytochemical composition and bioactivities of hawthorn (*Crataegus* spp.): Review of recent research advances. *Journal of Food Bioactives*, 4, 69-87.



**To Cite:** Altun, A., Buldurun, K. & Turan, N. (2025). Enhanced Luminescent Probe Utilizing Schiff Base Ligand for 2,4,6-Trinitrophenol Detection in Aqueous Media. *Journal of the Institute of Science and Technology, 15(1), 228-240.*

### Enhanced Luminescent Probe Utilizing Schiff Base Ligand for 2,4,6-Trinitrophenol Detection in Aqueous Media

Ayhan ALTUN<sup>1</sup>, Kenan BULDURUN<sup>2\*</sup>, Nevin TURAN<sup>3</sup>

#### Highlights:

- Both photophysical and fluorescence sensor properties of Schiff base ligand were evaluated
- Fluorescent sensors have shown excellent sensitivity and selectivity for TNP
- Detecting TNP with an impressively low LOD of 0.253  $\mu\text{M}$  covering a linear working range of 2.50–30.00  $\mu\text{M}$
- This finding underlines the potential utility of this ligand as a promising tool in environmental monitoring

#### ABSTRACT:

This research explored the fluorescence properties of a Schiff base ligand which was synthesized and characterized used by standard spectroscopic methods. The examination into its photophysical and fluorescent sensor properties involved UV-Vis spectroscopy, as well as fluorescence spectroscopy, time-resolved and steady-state. Fluorescent sensors were found to exhibit excellent sensitivity and selectivity for 1,3,5-trinitrophenol (TNP), over testing with other nitroaromatic (dinitrobenzene (DNB), 2,4,6-trinitrotoluene (TNT), 2,4-dinitrotoluene (DNT), 2-nitrophenol (2-NP), 4-nitrophenol (4-NP), and 2,4-dinitrophenol (DNP)), explosives with significant fluorescence “off” responses, resulting in immediate fluorescence color change. The binding mechanisms between Schiff base and TNP were assessed using Job’s drawing. The compound exhibited exceptional sensitivity in detecting TNP with an impressively low LOD of 0.253  $\mu\text{M}$  covering a linear working range of 2.50-30.00  $\mu\text{M}$ . The study revealed that the compound exhibited robust fluorescent properties, proved to be effective in fluorescence quenching-based TNP detection in water solutions, and demonstrated both high selectivity and sensitivity. This finding underlines the potential utility of this ligand as a promising tool in environmental monitoring or related fields where the detection of TNP is crucial.

#### Keywords:

- Fluorescent sensor
- Schiff base
- Nitroaromatic compounds
- TNP

<sup>1</sup>Ayhan ALTUN ([Orcid ID: 0000-0002-0931-4693](#)), Gebze Technical University, Department of Chemistry, Kocaeli, Türkiye,

<sup>2\*</sup>Kenan BULDURUN ([Orcid ID: 0000-0002-2462-7006](#)), Muş Alparslan University, Department of Medical Services and Techniques, Health Services Vocational School, Muş, Türkiye,

<sup>3</sup>Nevin TURAN ([Orcid ID: 0000-0001-6740-6812](#)), Muş Alparslan University, Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Muş, Türkiye

\*Corresponding Author: Kenan BULDURUN, e-mail: k.buldurun@alparslan.edu.tr

## INTRODUCTION

Recently, the sensitive detection of high-energy nitroaromatic organic compounds (NACs) containing nitro groups such as TNP, DNT and TNT has become increasingly important owing to concerns about health, safety and environmental impacts (Verbitskiy et al., 2020). Among these compounds, TNP is widely used in various industries, including leather, pharmaceuticals and dyes. They also play an important role in the production of explosives, fireworks and other applications. The significant solubility of TNP in water facilitates its dispersion into soil and water bodies, leading to substantial environmental pollution (Zhao et al., 2021). The persistence of TNP in the environment is exacerbated by its resistance to biodegradation, attributed to its electron-attracting nitro groups, which heightens the severity of the contamination issue (Wyman et al., 1992; Zheng et al., 2021). Additionally, the documented toxicity and mutagenicity of TNP present serious risks to both human health and wildlife (Wyman et al., 1979; Trinh et al., 2019). Exposure to TNP, whether through inhalation or skin contact, can result in a range of health complications, from dermatitis and bronchitis to severe conditions such as chronic liver and kidney toxicity, and in extreme cases, death. Therefore, the sensitive detection of TNP is crucial for protecting human health and maintaining ecofriendly integrity.

Various techniques are employed for the detection of explosives, including mass spectrometry (Forbes & Sisco, 2018) and ion mobility spectrometry (Caygill et al., 2012), as well as gas chromatography (Grate et al., 2012) and surface-enhanced Raman scattering (Gillibert et al., 2018). Infrared spectroscopy (Wen et al., 2018), fluorescence spectroscopy (Sun et al., 2015; Wang et al., 2024), colorimetric analysis (Salinas et al., 2012), electrochemical analysis (Yu et al., 2017), and electrophoresis (Calcerrada et al., 2016) are also utilized. Among these methods, fluorescence-based sensors have stood out owing to their exceptional sensitivity, fast response times, real-time monitoring capabilities, precise selectivity, and user-friendliness. In recent years, there has been a significant increase in the development and research of fluorescent sensors specifically designed for the detection of nitro explosives. These sensors use a variety of materials, such as conjugated polymers (McQuade et al., 2000; Rose et al., 2005; Tsai et al., 2018; Kumar et al., 2019; Altun et al., 2021), porous metal-organic cages (MOFs) (Kreno et al., 2012; Hu et al., 2014; Lustig et al., 2017; Chhatwal et al., 2018; Altun et al., 2023), luminescent gels (Karthi et al., 2015), organic-inorganic hybrid materials (Akhgari et al., 2015), and Schiff bases (Kose et al., 2023; Altun, 2024) covers.

Schiff bases are compounds containing a wide variety of aliphatic and aromatic groups that are widely studied in coordination chemistry. Schiff base ligands are obtained by a basic condensation reaction between a carbonyl group (aldehyde/ketone) and a primary amine. Schiff base ligands with CH=N structure have attracted great interest of researchers due to their outstanding catalytic properties, biological activities, industrial uses and medical benefits. The choice of appropriate amines and substituted aromatic carbonyls in the synthesis of Schiff bases significantly affects their steric, electronic and biological properties (Mahadevi & Sumathi, 2023). Many of them are still used to form transition metal complexes with different structural, electronic, magnetic and pharmacological properties and their use is increasing day by day (Buldurun et al., 2022; Nayab et al., 2023).

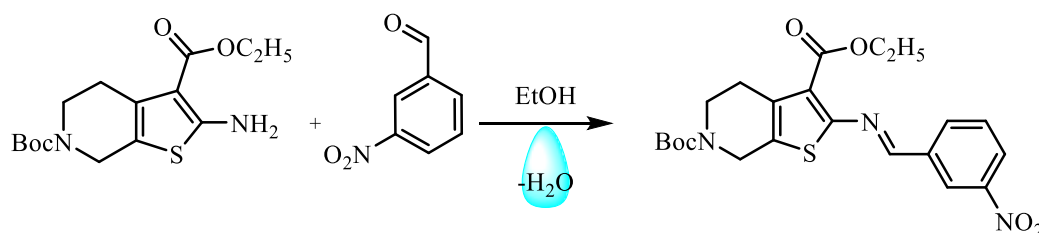
This study focuses on the in-depth investigation of the photophysical properties of a Schiff base ligand, building on the foundational work by Özdemir (Özdemir, 2019; Buldurun & Özdemir, 2020). Specifically, the research examines the fluorescence sensing capabilities of Schiff base ligand in relation to nitro-containing aromatic compounds (NACs). The findings indicate that ligand demonstrates unique fluorescence sensor characteristics, with a pronounced sensitivity to 2,4,6-trinitrophenol (TNP). This highlights the potential of ligand as a highly promising candidate for use as a selective sensor in the detection of TNP.

## MATERIALS AND METHODS

Chemical reagents and solvents for synthesis were purchased from Sigma Aldrich. Solvents and reagents were of analytical purity and were used without drying or purification. Microanalyses (C, H, N and S) of the Schiff base ligand were performed using a PerkinElmer CHN analyzer (2400). The FT-IR spectra of the Schiff base was recorded on a PerkinElmer 65 FT-IR spectrophotometer in the 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  range using KBr pellets. Mass analysis was performed on a Bruker microflex LT MALDI-TOF MS mass spectrometer. Electronic spectra were measured in ethanol on a Shimadzu spectrophotometer UV-1800. The proton and carbon NMR spectra of the ligand were recorded on a Bruker FT-300 MHz, NMR spectrophotometer in  $\text{DMSO-}d_6$  solvent and TMS as reference material.

### Synthesis and characterization of Schiff base ligand

Schiff base ligand ((E)-6-tert-butyl 3-ethyl 2-(3-nitrobenzylideneamino)-4,5-dihydrothieno[2,3-c]pyridine-3,6(7H)-dicarboxylate) was synthesized using the previously published procedure (Özdemir, 2019). In 35 mL ethanol dissolved 0.65 g (2.0 mmol) 6-tert-butyl 3-ethyl 2-ethyl 2-amino-4,5-dihydrothieno[2,3-c]pyridine-3,6(7H)-dicarboxylate and 0.31 g (2.0 mmol) 3-nitrobenzaldehyde in the same molar ratios. The solution was refluxed for 4 hours. TLC was used to evaluate the occurrence of the reaction and the progress and purity of the ligand obtained. The resulting light-colored product precipitate was washed several times with diethyl ether and crystallized in chloroform/ethanol mixture (yield: 85%). The synthesis of the Schiff base ligand is shown in Scheme 1.



**Scheme 1.** Synthetic procedure for the Schiff base ligand

Yield: 85%, color: cream, mp: 238 °C. MS (MALDI):  $m/z$   $[\text{M-H}]^+$  460.150 Calc., 460.358 Found. Elemental analysis: ( $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$ ) Calc: C; 57.50, H; 5.48, N; 9.14, S; 6.96. Found: C; 57.49, H; 5.51 57.49; N; 9.19; S; 6.93. FT-IR (KBr,  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ ): 1662 (C=O)<sub>br</sub>, 1584 (CH=N)<sub>br</sub>, 1528, 1486 (C=C, Ar.), 1384 (C-NO<sub>2</sub>), 781 (C-S-C). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 8.74 (s, 1H, CH=N), 7.27-6.88 (m, 4H, Ar. -CH), 4.56-2.92 (m, 6H, CH<sub>2</sub> (Py)), 4.41 (q, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.68-1.40 (s, 9H, -C(CH<sub>3</sub>)), 1.38 (t, 3H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

### Fluorescence study of TNP

Fluorescence titration investigation was carried out in an aqueous solution by incrementally increasing the concentration of TNP (2.5-90)  $\mu\text{M}$  within a micro quartz cuvette, while keeping the concentration of Schiff base ligand constant at 15  $\mu\text{M}$ . The excitation wavelength was set at 393 nm, with a slit width of 5 nm, optimized for the ligand.

The correlation between fluorescence emission intensity ( $I_0/I$ ) and increasing quencher concentration ( $[Q]$ ) was calculated using the Stern-Volmer (S-V) equation:  $I_0/I = 1 + K_{SV}[Q]$ . In this equation,  $K_{SV}$  is the S-V quenching constant, calculated from the slope of the S-V graph.

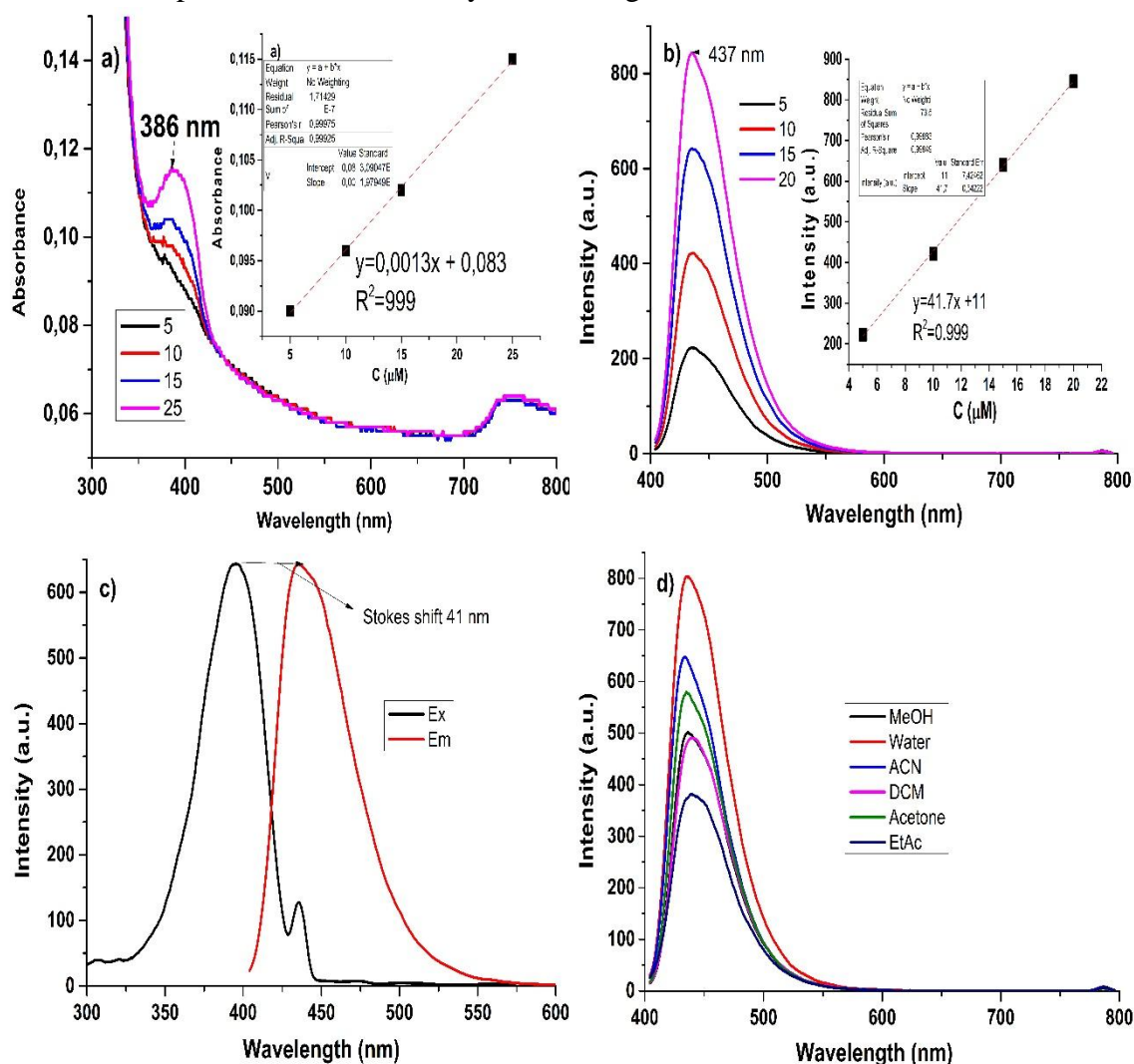
Additionally, the fluorescence spectra of ligand were examined across various solvents. To prepare the samples, 15  $\mu\text{M}$  solutions of ligand were obtained by finely grinding the compound and dispersing it in 2.0 mL of each solvent ( $\text{H}_2\text{O}$ , EtAc, MeOH, ACN, DCM, and acetone). The resulting suspensions were then placed into quartz cuvettes for spectral analysis.

The fluorescence response to nitro-containing aromatic compounds (NACs) was further investigated using ligand at a fixed concentration of 15  $\mu\text{M}$  in a designated solvent system. The photophysical properties and fluorescent sensor performance of ligand were evaluated through a combination of fluorescence and UV-Vis absorption spectroscopy.

## RESULTS AND DISCUSSION

This research presents a novel fluorescent sensor derived from the water-soluble Schiff base ligand, designed for the selective and sensitive spectrofluorometric detection of TNP in aqueous solutions. To assess its effectiveness, we conducted an in-depth investigation of the photophysical properties and fluorescence sensing capabilities using UV-Vis absorption and fluorescence spectroscopy.

Additionally, experimental parameters were carefully optimized to improve the spectrofluorimetric detection of TNP in completely aqueous medium. This optimization was intended to enhance the sensor's precision and efficiency in detecting TNP.



**Figure 1.** a) UV-Vis absorption, b) Fluorescence spectrum, c) Stokes shift in water, d) Fluorescence spectrum of ligand in different solvent systems ( $\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$ , max emission 437 nm)

We further explored the analytical performance of Schiff base ligand, focusing on its fluorescence response in the 'turn-off' mode upon exposure to TNP. This analysis offered valuable insights into the sensor's effectiveness and its potential applications in practical detection scenarios.



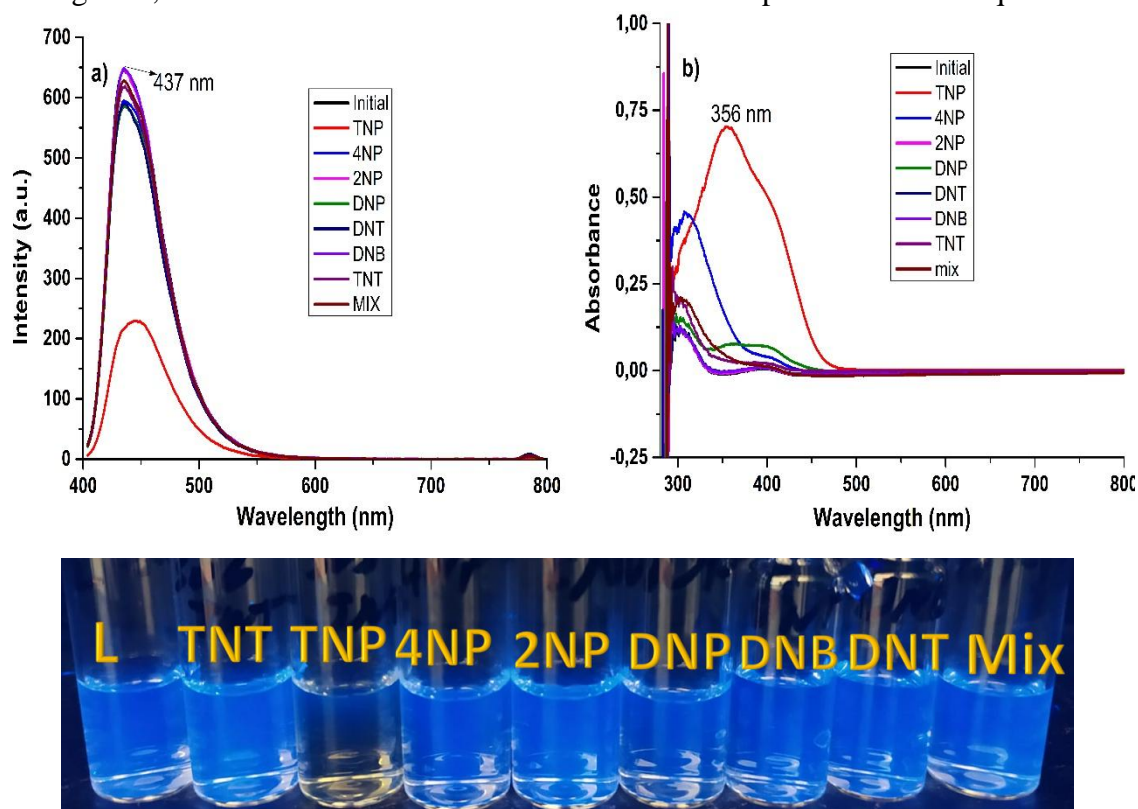
The optical properties of the ligand were assessed at room temperature using fluorescence and UV-vis spectroscopy. To thoroughly investigate its absorption behavior, 15  $\mu\text{M}$  solutions of the ligand were prepared in several solvents, including water, acetone, ethyl acetate, methanol, acetonitrile, and dichloromethane (see **Figure 1d**). As depicted in **Figure 1a**, the ligand displayed distinct absorption peaks around 386 nm, attributed to the  $\pi-\pi^*$  transition (Tümay & Yeşilot, 2019), indicating consistent absorption characteristics across different solvents. Furthermore, we examined the ligand's absorption (**Figure 1a**) and fluorescence (**Figure 1b**) in aqueous solutions at concentrations ranging from 5 to 20  $\mu\text{M}$ , offering additional insights into how its absorption properties vary with concentration in a relevant solvent environment.

The fluorescence emission properties of the Schiff base ligand were determined used by fluorescence spectroscopy with an excitation wavelength of 393 nm. As shown in **Figure 1b**, ligand exhibited intense blue fluorescence, with a peak emission at approximately 437 nm and a calculated Stokes shift of 41 nm (**Figure 1c**).

As a result of the evaluation its photophysical properties, additional parameters related to Schiff base ligand's behavior were determined, including molar absorptivity ( $\epsilon$ ) of  $1.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  and fluorescence lifetimes ( $\tau_0$ ), which are summarized in **Table 1**.

### Fluorescent sensor characteristics investigation

A key factor in the development of novel fluorescence sensors is reach high selectivity for the accurate analysis of fluorescence signals within ligand samples. To evaluate the selectivity of the sensor under investigation, UV-Vis and fluorescence measurements were performed in an aqueous medium.



**Figure 2.** a) Fluorescence signal ( $\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$ ) b) UV-Vis electronic absorption spectra c) Color changes under fluorescence irradiation of 15  $\mu\text{M}$  ligand upon addition of 3 equivalents of different NACs analysts in water

Exactly, a 15  $\mu\text{M}$  solution of ligand was exposed to a range of NACs, including DNP, DNB, 2-NP, DNT, 4-NP, TNT, and TNP. The UV-Vis and fluorescence responses of ligand in the presence of



these compounds were carefully recorded, as illustrated in **Figure 2**. In addition, the fluorescence effect was investigated by adding various metals in the presence of 15  $\mu\text{M}$  ligand. It was found that the metals added in the same amount as TNP had no effect (**Fig. S4**).

**Figure 2b** illustrates the UV–Vis spectroscopic analysis conducted after the incorporation of TNP into the solution, showing a marked increase in the absorbance of the ligand, initially centered at 356 nm. This significant change highlights the exceptional selectivity of ligand, which exhibited a distinct response to TNP compared to other aromatic compounds tested. It is important to note that this selectivity is closely related to the number of nitro groups present in the compounds, as has been found in previous studies (Carrillo-Carrión et al., 2013). After the introduction of TNP, the shifts observed in the UV-Vis absorption spectra are likely a result of electronic structural reconfigurations within ligand. These modifications are thought to be driven by efficient charge transfer interactions between the electron-withdrawing NACs and the electron-providing ligand (Zhang et al., 2015).

Following the completion of UV-Vis absorption measurements, the selectivity of ligand for TNP was further assessed using fluorescence spectroscopy within the same experimental parameters (**Figure 2b**). At a concentration of 15  $\mu\text{mol/L}$ , negligible effects on the fluorescence response of the ligand were observed when various nitroaromatic compounds were added. However, the introduction of Trinitrophenol induced an important decrease in fluorescence intensity, demonstrating a 64.5% fluorescent "turn-off" response at 437 nm for the ligand (**Figure 2a**). The results highlight the exceptional selectivity of the ligand for TNP, even in the absence of other competing nitroaromatic compounds in the sample matrix. In addition, the data showed that the magnitude of the fluorescence quenching effect increased in direct ratio to the degree of nitro group containing in the molecules.

In the present research, we performed interfering experiments using a 15  $\mu\text{mol/L}$  ligand solution in water, adding diverse nitroaromatic compounds, for example, TNT, DNB, DNP, 2-NP, DNT and 4-NP, each at a concentration of 45.00  $\mu\text{M}$ . The assessment was conducted by examining the relative changes in fluorescence signals. The strong selectivity of ligand, particularly towards TNP, remained evident. The observed selectivity in the fluorescent sensor's response can be attributed to the efficient electron transfer processes that occur between the sensor and 2,4,6-trinitrophenol (TNP). This interaction is selectively induced, resulting in a marked "turn-off" response in fluorescence at a wavelength of 437 nm when measured in an aqueous medium. This selectivity highlights the potential of the fluorescent sensor as a sensitive detection platform for TNP, with implications for environmental monitoring and analytical chemistry applications. In conclusion, even in the presence of other competing types, spectrofluorometric detection of low concentrations of TNP can be reliably performed using the fluorescent sensor ligand in 100% aqueous solution.

To further emphasize the selectivity of Schiff base ligand, a visible detection test was performed under 393 nm irradiation (**Figure 2a**). Upon the addition of TNP, the color of the ligand solution changed from a vibrant blue to colorless, whereas other competing species did not cause any noticeable color change (**Figure 2c**). These findings clearly demonstrate that ligand is a highly promising applicant for the efficiently, sensitive and selective detection of TNP using spectrofluorometric. The findings clearly showed that the fluorescence signals of both the ligand and the ligand+TNP complex remained steady over the 100 min. observation period (**Figure 3**). This consistency underscores the exceptional photostability of both the Schiff base and its complex with TNP, highlighting their resistance to photodegradation stable under extended light exposure.

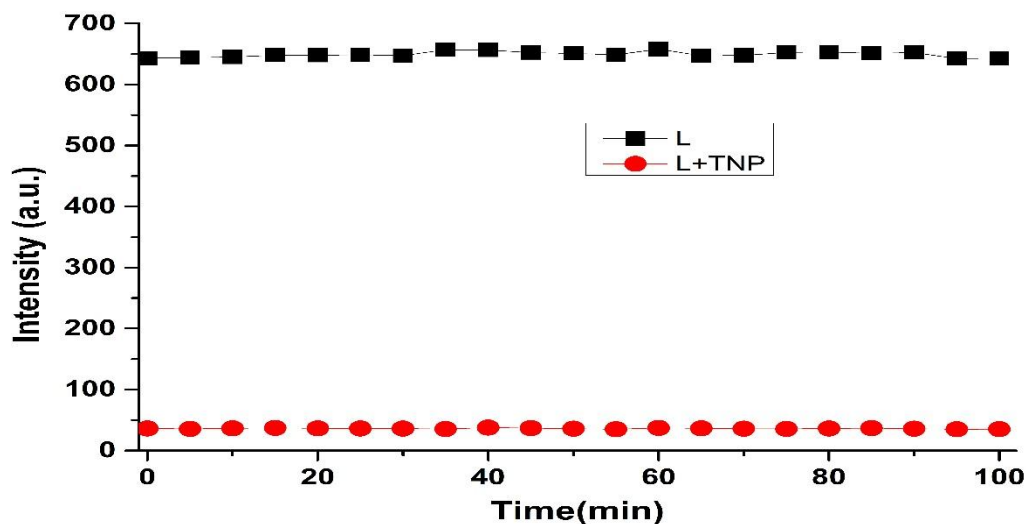


Figure 3. Photostability of ligand and ligand + TNP in water ( $\lambda_{ex} = 393$  nm,  $\lambda_{em} = 437$  nm)

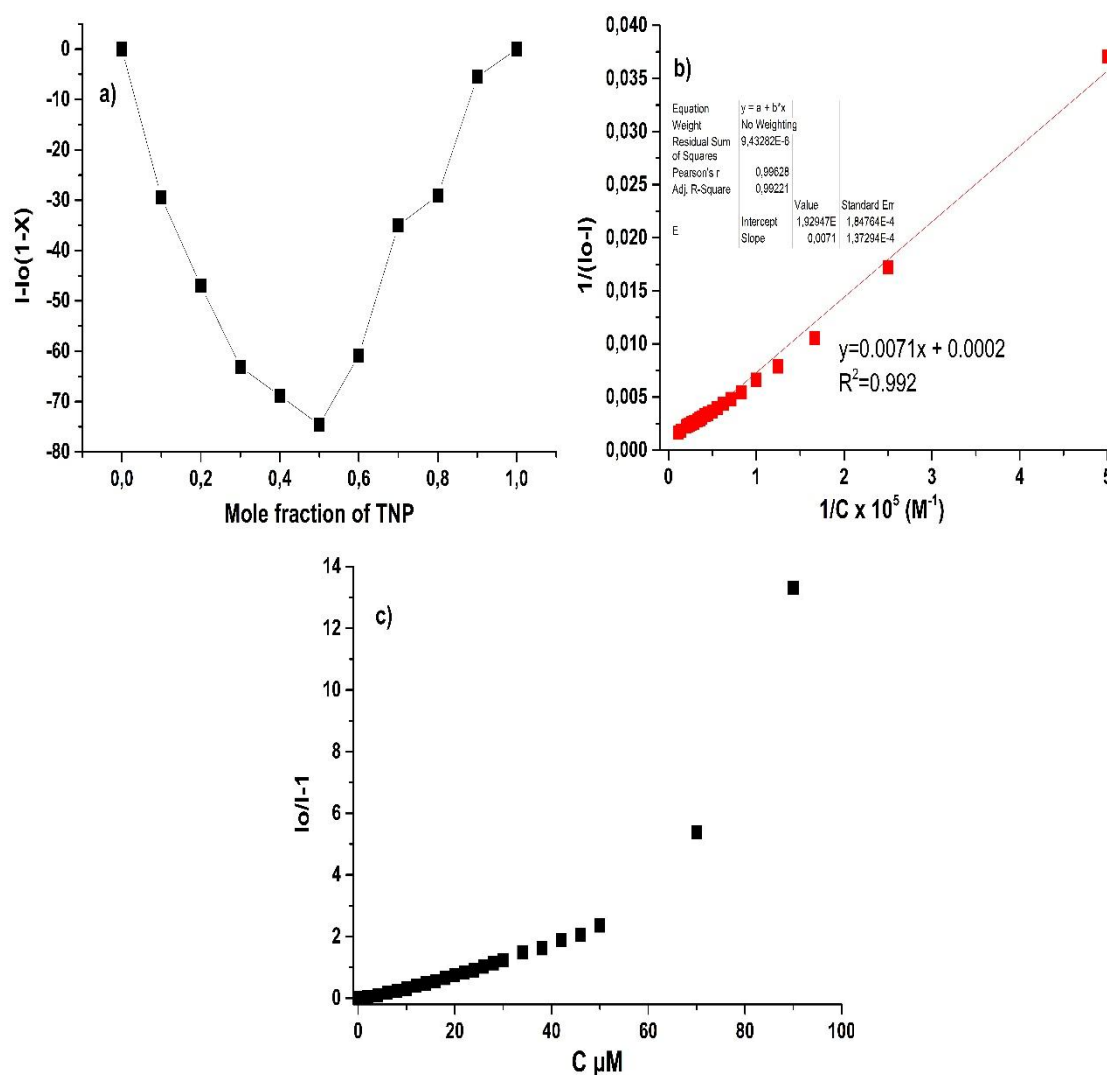


Figure 4. a) Job's plot, b) Benesi Hildebrand graph, c) S-V non-linear graph for ligand+ TNP in water ( $\lambda_{ex} = 393$  nm,  $\lambda_{em} = 437$  nm)

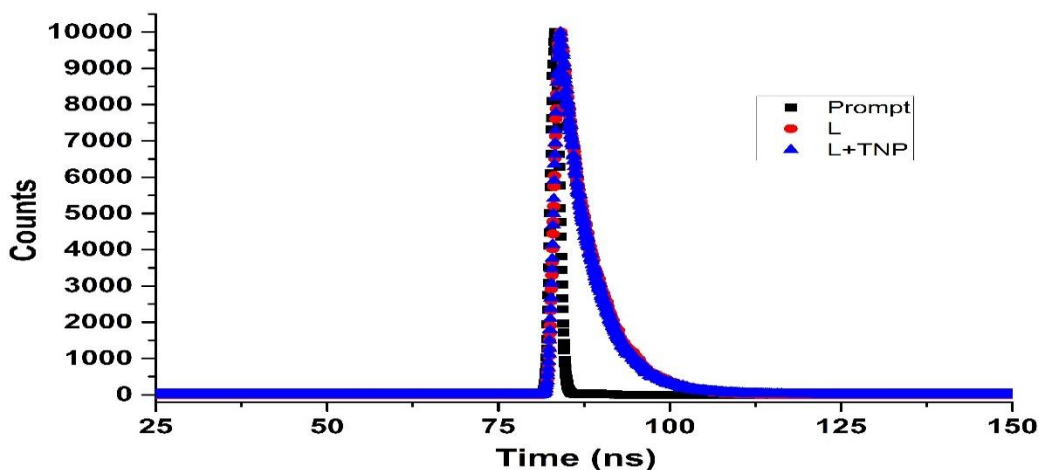
To elucidate the stoichiometry of the interaction between the chemosensor ligand and 2,4,6-trinitrophenol (TNP), a series of experiments were conducted utilizing the Permanent Variation method,

commonly known as Job's method. In these experiments, a fixed concentration of 15  $\mu\text{mol/L}$  of the ligand was maintained while systematically varying the mole fraction of TNP in the resulting ligand-TNP complex within an aqueous medium. The resulting Job plot revealed that the maximum mole fraction indicative of selective TNP detection was achieved at a value of 0.5 for the ligand, as illustrated in **Figure 4a**. This finding supports the conclusion that the ligand forms a 1:1 complex with TNP, confirming a stoichiometric ratio of ligand to TNP of 1:1.

In this study, the coupling constant for the formation of TNP with ligand in water was found to be  $7.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$  using the Benesi-Hildebrand equation. This result was achieved by adding a ligand concentration of 15  $\mu\text{mol/L}$  and a gradually increasing amount of TNP, as shown in **Figures 4b** and **4c**. The results obtained from both the Job plot and the non-linear curve fitting analysis agree and support each other.

The mechanism of fluorescence quenching of the ligand was studied by following its interaction with TNP. This investigation was significant as sensor systems are known to exhibit either static or dynamic quenching processes, which are fundamentally different. Dynamic quenching occurs through collisions between the quencher and the excited fluorophores, while static quenching involves the formation of non-radiative complexes (Albani, 2007). The conventional S-V equation ( $I_0/I = K_{\text{sv}}[Q]+1$ ) was used to analyze the quenching effects resulting from the intensities monitored at 437 nm at low concentrations, and the  $K_{\text{sv}}$  value was calculated as  $4.16 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ . When plotting  $I_0/I$  against  $[Q]$ , the resulting graph was linear with a y-axis intercept of 1, which indicates the occurrence of static quenching (Hung et al., 2009). Schiff base ligands generally have an electronically rich structure, while the nitro groups of TNP act as strong electron acceptors. This donor-acceptor interaction leads to quenching of fluorescence. In particular, the interaction between the electron donor groups of the Schiff base and the nitro groups of TNP inhibits the fluorescence emission and triggers the turn-off mechanism (Dey et al., 2019).

The fluorescence lifetimes were found to be  $4.590 \pm 0.006$  ( $\tau_0$ ) ns for ligand and  $4.490 \pm 0.006$  ( $\tau$ ) ns for ligand+TNP (**Figure 5**). It was clearly found that the lifetime of the compound did not change with the addition of TNP and  $\tau_0/\tau$  for ligand was almost equal to 1. The measured lifetimes of the fluorescence signal may suggest the presence of static quenching, which is likely a consequence of the formation of non-fluorescent complexes in the ground state. This phenomenon occurs when the chemo sensor interacts with the analyte, leading to the establishment of a stable complex that does not exhibit fluorescence (Sharma & Mehata, 2021).

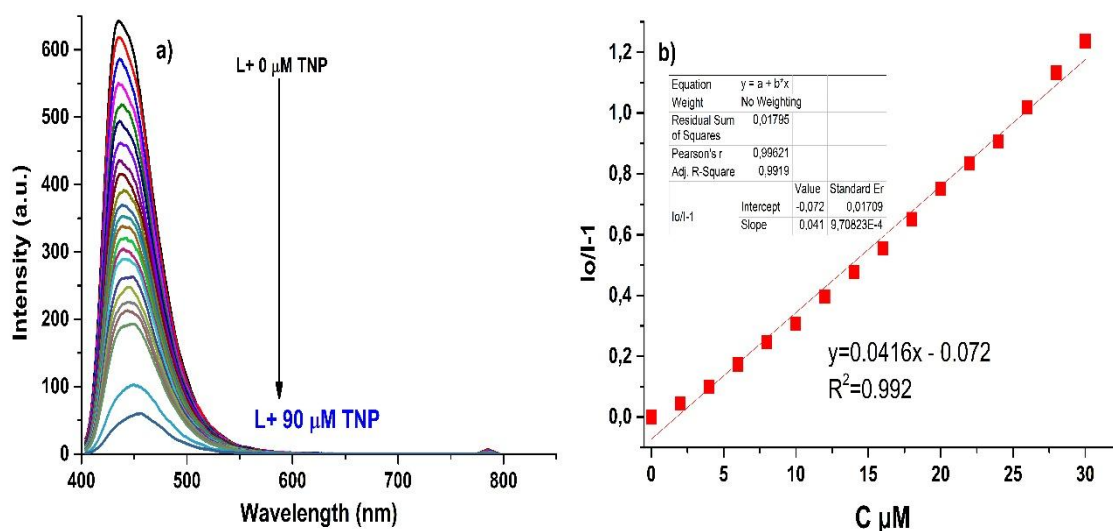


**Figure 5.** The fluorescence decay profiles of the ligand were examined in the presence of TNP, employing a laser excitation source emitting at 390 nm

### Analytical studies for TNP detection

To illustrate the functional application of our fluorescent sensor (ligand), we performed spectrofluorometric measurements of TNP in aqueous solutions. This involved conducting fluorescence titration experiments in which the concentration of TNP was systematically increased while monitoring the fluorescence of ligand in optimized conditions, as depicted in **Figure 6a**. The Schiff base ligand exhibited a pronounced 'turn-off' fluorescence response, with its emission peak at 437 nm, when tested in aqueous media. Notably, this quenching effect was particularly significant as the TNP concentration increased, with a marked decrease in fluorescence intensity observed up to a concentration of 20.62 mg/L. This response highlights the ligand's potential as a sensitive fluorescent sensor for TNP detection in aqueous environments.

As shown in **Figure 6b**, the relative fluorescence signal of ligand showed a great linear correlation within the TNP concentration range of 2.5 to 30.0  $\mu\text{M}$ . The linear regression equation determined for TNP was ( $y = 0.0416(\text{TNP}) - 0.072$ ) with an ( $R^2$ ) value of 0.992, based on the change in the relative fluorescence signal of ligand. This approach underscores the sensor's effectiveness in quantifying TNP in aqueous samples.



**Figure 6** a) The fluorescence titration and b) shows the linear relationship ( $\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$  max emission 437 nm and 15  $\mu\text{M}$  of ligand+TNP in aqua)

**Table 1.** Investigative parameters for Schiff base in water

Analytical parameters	Ligand
$\epsilon$ (L/mol.cm) $\times 10^3$	1.3
Excitation wavelength (nm)	393
Emission wavelength (nm)	437
Linear range ( $\mu\text{M}$ )	2.5-30
Sensor concentration ( $\mu\text{M}$ )	15
$K_{\text{sv}}$ (1/M)	$41.6 \cdot 10^3$
$R^2$ of linear	0.992
STD	0.0032
LOD ( $\mu\text{M}$ )	0.253
LOQ ( $\mu\text{M}$ )	0.769

The analytical performance of our developed spectrofluorimetric sensor, based on a Schiff base ligand, was meticulously evaluated, with a particular focus on the limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) for the detection of TNP. The LOD and LOQ were determined using the standard criteria of  $3.3\sigma/K$  and  $10\sigma/K$ , respectively. The calculated LOD of 0.253  $\mu\text{mol/L}$  and LOQ of 0.769

$\mu\text{mol/L}$  demonstrate a marked improvement over previously reported values for fluorescent sensors used in TNP detection (Kumari et al., 2016; Guo et al., 2021; Sharma & Mehata, 2021; Zheng et al., 2021; Desai et al., 2023; Köse et al., 2023; Li et al., 2023; Ture et al., 2023; Desai et al., 2024). These findings underscore the superior sensitivity, precision, and specificity of our method for detecting TNP in aqueous media. A comprehensive summary of the analytical parameters is provided in **Table 1**.

## CONCLUSION

The synthesized Schiff base demonstrated exceptional sensor capabilities towards various nitroaromatic compounds, with a particular emphasis on its extraordinary sensitivity to TNP. The ligand exhibited a high Stern-Volmer constant ( $K_{sv}: 4.16 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ) and maintained linearity in the range of 2.5 to 30  $\mu\text{M}$ , with an impressive limit of detection (LOD) of 0.253  $\mu\text{M}$ . Denoted as ligand, the Schiff base exhibited robust fluorescence properties, thereby establishing its potential for application in fluorescence quenching-based TNP detection in aqueous solutions. Significantly, the Schiff base displayed both high selectivity and sensitivity in detecting TNP.

Further insights from fluorescence titrations, particularly through Job's plot analysis, revealed a specific interaction stoichiometry between the ligand and TNP at a 1:1 ratio (ligand to TNP). This finding suggests that two molecules of the complex associate with one molecule of TNP during their interaction, providing critical information about the nature of the ligand-TNP interaction mechanism. The results highlight the promise of Schiff base-based fluorescent receptors as effective, selective, and sensitive tools for detecting nitroaromatic compounds. These receptors have potential applications in diverse areas, such as environmental monitoring and chemical analysis.

## Conflict of Interest

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

## Author's Contributions

**Ayhan ALTUN:** Writing, Validation, Methodology, Research, Formal analysis, Conceptualization. **Kenan BULDURUN:** Writing – review and editing, Supervision. **Nevin TURAN:** Review and editing, and Supervision.

## REFERENCES

- Akhgari, F., Fattahi, H., & Oskoei, Y. M. (2015). Recent advances in nanomaterial-based sensors for detection of trace nitroaromatic explosives. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 221, 867-878. doi:10.1016/j.snb.2015.06.146
- Albani, J. R. (2007). Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy. *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*, 1-255. doi:10.1002/9780470692059
- Altun, A. (2024). Utilization of Schiff base-Co(II) complex as a stable luminescent probe for the highly selective detection of 2,4,6-trinitrophenol in an aqueous medium. *Journal of Luminescence*, 271, 120593. doi:10.1016/j.jlumin.2024.120593
- Altun, A., Apetrei, R. M., & Camurlu, P. (2021). Functional biosensing platform for urea detection: copolymer of Fc-substituted 2,5-di(thienyl)pyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene. *Journal of the Electrochemical Society*, 168(6). doi:10.1149/1945-7111/ac0600
- Altun, A., Senkuytu, E., & Davarci, D. (2023). Synthesis and crystal structure of the 6-oxyquinoline derivative cyclotriphosphazene chemosensor with high selectivity and immediate sensitivity for Fe(III) ion and TNT detection. *Polyhedron*, 240. doi:10.1016/j.poly.2023.116458



- Buldurun, K. (2020). Synthesis, characterization, thermal study and optical property evaluation of Co(II), Pd(II) complexes containing Schiff bases of thiophene-3-carboxylate ligand. *Journal of Electronic Materials*, 49(3), 1935-1943. doi:10.1007/s11664-019-07876-2
- Buldurun, K., & Özdemir, M. (2020). Ruthenium(II) complexes with pyridine-based Schiff base ligands: Synthesis, structural characterization and catalytic hydrogenation of ketones. *Journal of Molecular Structure*, 1202. doi:10.1016/j.molstruc.2019.127266
- Buldurun, K., Turan, N., Savcı, A., Alan, Y., & Colak, N. (2022). Synthesis, characterization, X-ray diffraction analysis of a tridentate Schiff base ligand and its complexes with Co(II), Fe(II), Pd(II) and Ru(II): Bioactivity studies. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 41(8), 2635-2649. doi:10.30492/ijcce.2021.531629.4775
- Calcerrada, M., González-Herráez, M., & García-Ruiz, C. (2016). Recent advances in capillary electrophoresis instrumentation for the analysis of explosives. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 75, 75-85. doi:10.1016/j.trac.2015.08.005
- Carrillo-Carrión, C., Simonet, B. M., & Valcárcel, M. (2013). Determination of TNT explosive based on its selectively interaction with creatinine-capped CdSe/ZnS quantum dots. *Analytica Chimica Acta*, 792, 93-100. doi:10.1016/j.aca.2013.07.004
- Caygill, J. S., Davis, F., & Higson, S. P. J. (2012). Current trends in explosive detection techniques. *Talanta*, 88, 14-29. doi:10.1016/j.talanta.2011.11.043
- Chhatwal, M., Mittal, R., Gupta, R. D., & Awasthi, S. K. (2018). Sensing ensembles for nitroaromatics. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(45), 12142-12158. doi:10.1039/c8tc03929a
- Dey, S., Maity, A., Shyamal, M., Das, D., Maity, S., Kumar Giri, P., Mudi, N., Samanta, S.S., Hazra P. and Misra A. (2019). An antipyrine based fluorescence “turn-on” dual sensor for Zn<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> and its selective fluorescence “turn-off” sensing towards 2,4,6- trinitrophenol (TNP) in the aggregated state. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 18, 2717. doi: 10.1039/c9pp00226j
- Desai V, Modi K, Panjwani F, Seth BK, Vora M, Parikh J, Jain VK. (2024). Design and Synthesis of an Efficient Fluorescent Probe Based on Oxacalix[4]arene for the Selective Detection of Trinitrophenol (TNP) Explosives in Aqueous System. *J Fluoresc.* 34(3):1219-1228. doi: 10.1007/s10895-023-03352-7.
- Desai, V., Vora, M., Modi, K., Koley Seth, B., Panjwani, F., Verma, A., Patel, N., Patel, C., Jain, V. K., (2023). A Quenched Fluorescence-based Assay for Selective Detection of Nitroaromatic Compounds using Pyrene-Appended Oxacalix[4]arene Host. *Chemistry Select*, 8, 1-7. doi:10.1002/slct.202302029
- Forbes, T. P., & Sisco, E. (2018). Recent advances in ambient mass spectrometry of trace explosives. *Analyst*, 143(9), 1948-1969. doi:10.1039/c7an02066j
- Gillibert, R., Huang, J. Q., Zhang, Y., Fu, W. L., & de la Chapelle, M. L. (2018). Explosive detection by Surface Enhanced Raman Scattering. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 105, 166-172. doi:10.1016/j.trac.2018.03.018
- Grate, J. W., Ewing, R. G., & Atkinson, D. A. (2012). Vapor-generation methods for explosives-detection research. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 41, 1-14. doi:10.1016/j.trac.2012.08.007
- Guo, X., Gao, B., Cui, X., Wang, J. H., Dong, W. Y., Duan, Q., Su, Z. M. (2021). PL sensor for sensitive and selective detection of 2,4,6-trinitrophenol based on carbazole and tetraphenylsilane polymer. *Dyes and Pigments*, 191. doi:109379. 10.1016/j.dyepig.2021.109379
- Hu, Z. C., Deibert, B. J., & Li, J. (2014). Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chemical Society Reviews*, 43(16), 5815-5840. doi:10.1039/c4cs00010b
- Hung, H. C., Cheng, C. W., Wang, Y. Y., Chen, Y. J., & Chung, W. S. (2009). Highly selective fluorescent sensors for Hg and Ag based on bis-triazole-coupled polyoxyethylenes in MeOH solution. *European Journal of Organic Chemistry*, 2009(36), 6360-6366. doi:10.1002/ejoc.200900987

- Kartha, K. K., Sandeep, A., Praveen, V. K., & Ajayaghosh, A. (2015). Detection of nitroaromatic explosives with fluorescent molecular assemblies and  $\pi$ -gels. *Chemical Record*, 15(1), 252-265. doi:10.1002/tcr.201402063
- Kose, A., Erkan, S., & Tümer, M. (2023). A series of phenanthroline-imine compounds: Computational, OLED properties and fluorimetric sensing of nitroaromatic compounds. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 286. doi:122006 10.1016/j.saa.2022.122006
- Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P., & Hupp, J. T. (2012). Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chemical Reviews*, 112(2), 1105-1125. doi:10.1021/cr200324t
- Kumar, V., Maiti, B., Chini, M. K., De, P., & Satapathi, S. (2019). Multimodal fluorescent polymer sensor for highly sensitive detection of nitroaromatics. *Scientific Reports*, 9. doi:7269 10.1038/s41598-019-43836-w
- Kumari, S., Joshi, S., Cordova-Sintjago, T. C., Pant, D. D., & Sakhuja, R. (2016). Highly sensitive fluorescent imidazolium-based sensors for nanomolar detection of explosive picric acid in aqueous medium. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 229, 599-608. doi:10.1016/j.snb.2016.02.019
- Li, S., Ouyang, T., Guo, X., Dong, W., Ma, Z., Fei, T. (2023). Tetraphenylethene-based cross-linked conjugated polymer nanoparticles for efficient detection of 2,4,6-trinitrophenol in aqueous phase. *Materials*, 16, 6458. doi:10.3390/ma16196458
- Lustig, W. P., Mukherjee, S., Rudd, N. D., Desai, A. V., Li, J., & Ghosh, S. K. (2017). Metal-organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications. *Chemical Society Reviews*, 46(11), 3242-3285. doi:10.1039/c6cs00930a
- Mahadevi, P., Sumathi, S. (2023). Schiff base metal complexes: Synthesis, optoelectronic, biological studies, fabrication of zinc oxide nanoparticles and its photocatalytic activity, *Results in Chemistry*, 6, 101026. doi:10.1016/j.rechem.2023.101026
- McQuade, D. T., Pullen, A. E., & Swager, T. M. (2000). Conjugated polymer-based chemical sensors. *Chemical Reviews*, 100(7), 2537-2574. doi:10.1021/cr9801014
- Nayab, S., Faisal, S., Khan, W., Ateeq, M., Khan, S. W., Kim, E., & Lee, H. (2023). Pyridine-derived Schiff base copper (II), zinc (II), and cadmium (II) complexes: Synthesis, structural properties, biological evaluation, and docking studies. *Applied Organometallic Chemistry*, 37, e7163. doi:10.1002/aoc.7163
- Özdemir, M. (2019). *Yeni Schiff bazı ligandları ve Ru(II), Pd(II) metal komplekslerin sentezi, karakterizasyonu ve katalitik aktiviteleri*. (master's thesis).
- Rose, A., Zhu, Z. G., Madigan, C. F., Swager, T. M., & Bulovic, V. (2005). Sensitivity gains in chemosensing by lasing action in organic polymers. *Nature*, 434(7035), 876-879. doi:10.1038/nature03438
- Salinas, Y., Martínez-Mañez, R., Marcos, M. D., Sancenón, F., Costero, A. M., Parra, M., & Gil, S. (2012). Optical chemosensors and reagents to detect explosives. *Chemical Society Reviews*, 41(3), 1261-1296. doi:10.1039/c1cs15173h
- Sharma, V., & Mehata, M. S. (2021). Rapid optical sensor for recognition of explosive 2,4,6-TNP traces in water through fluorescent ZnSe quantum dots. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 260. doi:119937. 10.1016/j.saa.2021.119937
- Sun, X. C., Wang, Y., & Lei, Y. (2015). Fluorescence based explosive detection: from mechanisms to sensory materials. *Chemical Society Reviews*, 44(22), 8019-8061. doi:10.1039/c5cs00496a
- Trinh, D. T. T., Khanitchaidecha, W., Channei, D., & Nakaruk, A. (2019). Synthesis, characterization and environmental applications of bismuth vanadate. *Research on Chemical Intermediates*, 45(10), 5217-5259. doi:10.1007/s11164-019-03912-2
- Tsai, M. J., Li, C. Y., & Wu, J. Y. (2018). Luminescent Zn(II) coordination polymers as efficient fluorescent sensors for highly sensitive detection of explosive nitroaromatics. *Crystengcomm*, 20(42), 6762-6774. doi:10.1039/c8ce01371c

- Turan, N., Buldurun, K., Türkan, F., Aras, A., Çolak, N., Murahari, M., Bursal, E., Mantarci, A. (2022). Some metal chelates with Schiff base ligand: synthesis, structure elucidation, thermal behavior, XRD evaluation, antioxidant activity, enzyme inhibition, and molecular docking studies. *Molecular Diversity*, 26(5), 2459-2472. doi:10.1007/s11030-021-10344-x
- Ture, S.A., Pattathil, S.D., Zing, B.Z., Abbaraju, V. (2023). Fluorescence Sensing of Some Important Nitroaromatic Compounds by Using Polyaniline Ag Composite. *Micro*, 3, 224–238. <https://doi.org/10.3390/micro3010016>
- Tümay, S. O., & Yesilot, S. (2019). Tripodal synthetic receptors based on cyclotriphosphazene scaffold for highly selective and sensitive spectrofluorimetric determination of iron(III) in water samples. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 372, 156-167. doi:10.1016/j.jphotochem.2018.12.012
- Verbitskiy, E. V., Rusinov, G. L., Chupakhin, O. N., & Charushin, V. N. (2020). Design of fluorescent sensors based on azaheterocyclic push-pull systems towards nitroaromatic explosives and related compounds: A review. *Dyes and Pigments*, 180. doi:108414 10.1016/j.dyepig.2020.108414
- Wang, C. P., Sheng, W. W., Sun, C., Lei, J., & Hu, J. S. (2024). A cobalt-coordination polymer as a highly selective and sensitive luminescent sensor for detecting 2,4,6-trinitrophenol. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768(3), 117-126. doi:10.1080/15421406.2023.2262857
- Wen, P., Amin, M., Herzog, W. D., & Kunz, R. R. (2018). Key challenges and prospects for optical standoff trace detection of explosives. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 100, 136-144. doi:10.1016/j.trac.2017.12.014
- Wyman, J. F., Guard, H. E., Won, W. D., & Quay, J. H. (1979). Conversion of 2,4,6-trinitrophenol to a mutagen by pseudomonas-aeruginosa. *Applied and Environmental Microbiology*, 37(2), 222-226. doi:10.1128/Aem.37.2.222-226.1979
- Wyman, J. F., Serve, M. P., Hobson, D. W., Lee, L. H., & Uddin, D. E. (1992). Acute Toxicity, Distribution, and Metabolism of 2,4,6-Trinitrophenol (Picric Acid) in Fischer 344 Rats. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 37(2), 313-327. doi:10.1080/15287399209531672
- Yu, H. A., DeTata, D. A., Lewis, S. W., & Silvester, D. S. (2017). Recent developments in the electrochemical detection of explosives: Towards field-deployable devices for forensic science. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 97, 374-384. doi:10.1016/j.trac.2017.10.007
- Zhang, Q., Zhang, D. M., Lu, Y. L., Yao, Y., Li, S., & Liu, Q. J. (2015). Graphene oxide-based optical biosensor functionalized with peptides for explosive detection. *Biosensors & Bioelectronics*, 68, 494-499. doi:10.1016/j.bios.2015.01.040
- Zhao, Y. F., Xu, L. B., Kong, F. L., & Yu, L. (2021). Design and preparation of poly(tannic acid) nanoparticles with intrinsic fluorescence: A sensitive detector of picric acid. *Chemical Engineering Journal*, 416, 129090. doi:10.1016/j.cej.2021.129090
- Zheng, Y. C., Wang, S., Li, R. F., Pan, L., Li, L. Q., Qi, Z. P., & Li, C. J. (2021). Highly selective detection of nitroaromatic explosive 2,4,6-trinitrophenol (TNP) using N-doped carbon dots. *Research on Chemical Intermediates*, 47(6), 2421-2431. doi:10.1007/s11164-021-04410-0

**To Cite:** Bozbeyoğlu, P., Doğan, O., & Budak B. (2025). The Effect of Heavy Metals in Mining Emissions on Worker's Blood Lead Levels: A Case Study of The Gumushane Zn-Pb Mine, Turkey. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 241-251.

Pınar BOZBEYOĞLU<sup>1\*</sup>, Onur DOĞAN<sup>2</sup>, Burhan BUDAK<sup>3</sup>

## The Effect of Heavy Metals in Mining Emissions on Worker's Blood Lead Levels: A Case Study of The Gumushane Zn-Pb Mine, Turkey

### Highlights:

- Analysis of heavy metals in underground mine water,
- Determination of the amount of Pb in the blood of mine workers,
- Water pollution

### Keywords:

- Blood lead levels (BLLs)
- Heavy metals,
- Mining
- Wastewater
- ICP-MS

### ABSTRACT:

The wastewater from mining facilities contains toxic elements such as arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr), manganese (Mn), zinc (Zn), and lead (Pb). If not disposed of correctly, it can lead to environmental pollution in case of accidents or overflow. Lead-zinc mining activities pose a significant risk of high blood lead levels (BLLs) among workers. Therefore, monitoring the blood lead levels of workers exposed to these heavy metals, especially lead, is crucial.

This study aims to determine the levels of potentially harmful elements in the wastewater dam of the largest Zn-Pb mine in the Black Sea Region. It also seeks to assess the environmental and human health risks comprehensively. Additionally, the study aims to establish a relationship between the levels of lead in the mining wastewater in Gumushane and the lead levels accumulated in the blood of workers exposed to this metal.

The study analyzed heavy metals such as As, Zn, Cu, Sb, and Pb in mining wastewater using Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer (ICP-MS). The results indicated high levels of Pb in the studied wastewater. Furthermore, the blood lead levels of workers in the mining area (n=30; mean: 7.42 µg/dL) exceeded background levels (>40 µg/dL). These results suggest a significant relationship between the presence of lead in wastewater and high lead levels in the blood of individuals with high exposure to concentrated lead.

<sup>1\*</sup>Pınar BOZBEYOĞLU ([Orcid ID: 0000-0002-3704-2701](https://orcid.org/0000-0002-3704-2701)), Gumushane University, Gumushane Vocational School, Department of Electronics and Automation, Biomedical Device Technology Program, Gümüşhane, Türkiye.

<sup>2</sup>Onur DOĞAN ([Orcid ID: 0000-0001-8231-9872](https://orcid.org/0000-0001-8231-9872)), Gumushane University, Gumushane Vocational School, Department of Property Protection and Security, Gümüşhane, Türkiye.

<sup>3</sup> Burhan BUDAK ([Orcid ID: 0000-0002-3715-5861](https://orcid.org/0000-0002-3715-5861)) Hatay Mustafa Kemal University, Vocational School of Health Services, Department of Medical Services and Techniques, Hatay, Türkiye.

\*Corresponding Author: Pınar BOZBEYOĞLU, e-mail: pinarbozbeyoglu@gumushane.edu.tr

**Ethics Committee Approval:** “The Effect of Heavy Metals in Mining Emissions on Worker's Blood Lead Levels: A Case Study of Zn-Pb Mine, Turkey” the ethics committee application on the subject was discussed at the meeting of the Gümüşhane University Scientific Research and Publication Ethics Committee dated 22/04/2024 and numbered 2024/4; it was unanimously decided that the project complies with the current legislation.



## INTRODUCTION

Heavy metals are a group of metals and metalloids that can harm human health when exposed in excess. Some of these metals, such as Ag, As, Be, Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Hg, Ni(II), Pb(II), Sb, and Zn, are toxic and lack any known beneficial or biological functions (Granero & Domingo, 2002). Certain essential micronutrients such as Zn(II), Cr(III), Fe(II), and Co(II) are present in the metal active sites of enzymes (Virág et.al,2016). These micronutrients play crucial roles in biological systems, including the human body. However, at high levels, they can be toxic despite retaining their biological function.

Lead (Pb) is a group 4A element with atomic number 82 and an atomic mass of 207.2 g/mol. It is a silver-bluish white metal found in small amounts in the earth's crust. It is highly malleable, ductile, and a relatively poor conductor of electricity. Lead's main oxidation states are +2 and +4, with +2 being the prevalent form in the environment. The solubility of lead compounds in water depends on factors such as pKa, hardness, salinity, and the presence of humic material (U.S. ATSDR, 2007). Industrially synthesised organic lead compounds, such as alkyl-lead compounds, are fuel additives to prevent engine knocking. Human exposure to these compounds occurs through inhalation of leaded petrol vapours, dermal exposure to leaded petrol, mining, and ingesting lead-contaminated soil, food, or water. These compounds can convert to divalent lead ions in the body. Alkyl-lead compounds are part of the EPA's program to reduce their use and develop safer alternatives. Pb is commonly found in acidic water and exists in various forms, such as PbSO<sub>4</sub>, PbCl<sub>2</sub>, and ionic lead. In water, tetraalkyl-lead compounds undergo breakdown into inorganic lead oxides (Hill, 2005; UNEP, 2008). Depending on the presence of other ligands, Pb speciation differs in freshwater and seawater (UNEP, 2008). Some Pb settles in bottom sediment as a long-term sink for the metal (OECD,1993). The average background content of Pb in bottom sediments is around 30 to 45 mg/kg, but in polluted rivers, the lead content ranges from 700 to 2.600 mg/kg due to industrial and mine discharges (Kabata-Pendias,1999). Pb adsorption decreases with water hardness, and under specific pH conditions, lead either precipitates into bed sediments or repels from the adsorbent surface.

Inorganic Pb compounds are not metabolized and accumulate in bones at a rate of 90%. Organic Pb compounds have a high affinity for fat and nerve tissue. Triethyl Pb is metabolized to trimethyl Pb by the cytochrome P450 enzyme system within 24 hours following exposure. The second product of organic Pb compounds is the conversion to inorganic Pb (Goyer, 2001; Ellenhorn, 1997). Pb accumulation in the human body causes increased oxidative stress, lipid peroxidation, and damage to cell membranes, resulting in overall cell damage. Pb inhibits the activity of 5-aminolevulinic acid dehydratase, leading to haemoglobin oxidation and potential red cell hemolysis (Pourrut et al., 2011). Additionally, increased Pb in blood (B-Pb) concentration alters the balance between reactive oxygen species (ROS) and antioxidants, leading to oxidative stress and cell damage (Figure 1).

Lead disrupts the function of necessary antioxidant enzymes such as superoxide dismutase and catalase (Violante et al., 2010). However, it also interferes with glutathione, a key player in maintaining the body's balance and defence against reactive oxygen species (ROS). When lead attaches to glutathione, it is ineffective, leading to increased oxidative stress (Batool et al., 2017). Even a tiny amount of lead deposition in the human body can result in cellular malfunction and severely damage an individual's health.

The region of Gumushane, located east of the Black Sea, is significant in terms of metallic mines. Gold, copper, lead, and zinc are the main metallic mines that form important deposits in the



region. In this study area (Figure 2), grades 2.27-7.18% Cu, 1.38-9.98% Pb, and 4.98-18.57% Zn were determined. The mining reserve is 198,000 tons of processed and 400,000 tons of possible reserves.

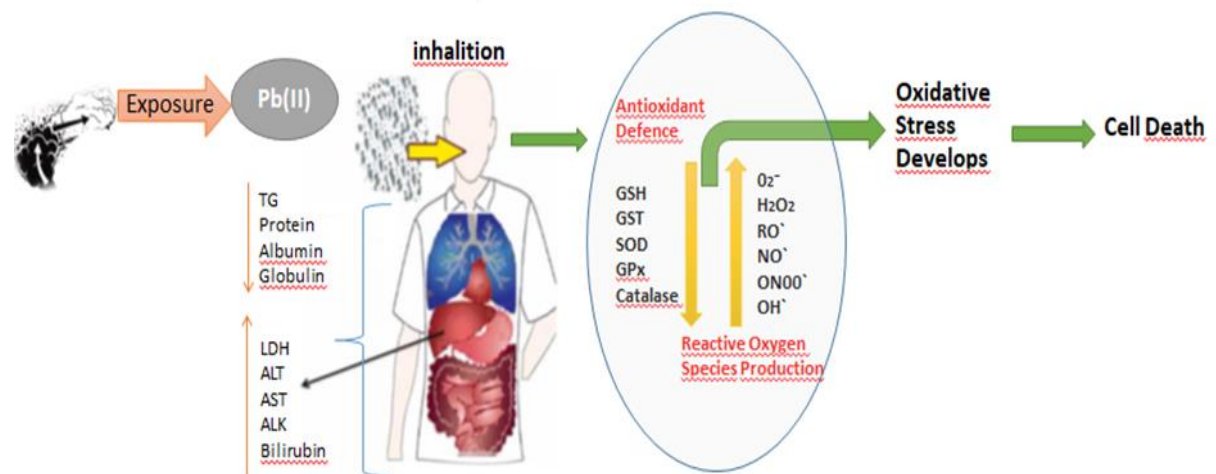


Figure 1. Schematic Presentation of Lead Distribution in Humans

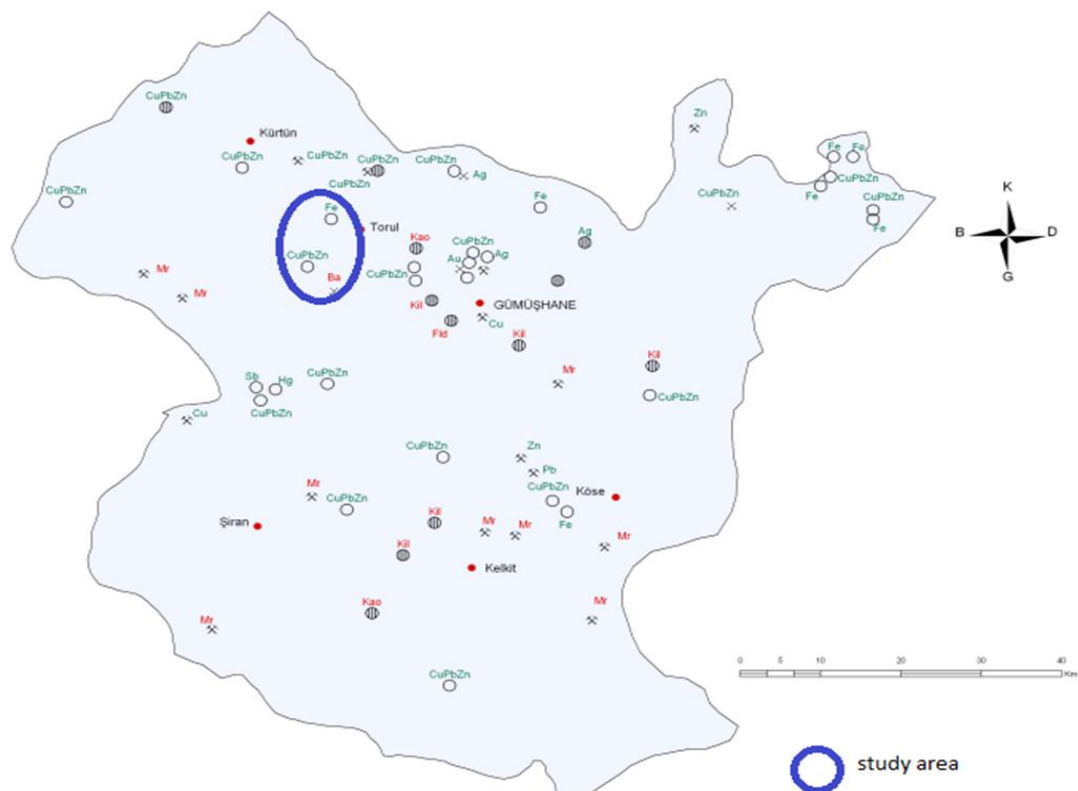


Figure 2. Mineral Map of Gumushane and Sampling Study Area (MTA, 2023)

The basic ores in lead production are galena ( $PbS$ ), anglesite ( $PbSO_4$ ) and cerussite ( $PbCO_3$ ). Most ores contain less than 10% lead. Ores containing more than 3% lead are economically suitable for producing lead. These ores are first crushed and ground. Then, they are subjected to a froth flotation process to increase the lead content to over 70%. Sulfide ores are subjected to a roasting process. As a result of this process, the ore is separated into lead-oxide, lead-sulphate and silicates. The lead-oxide obtained is melted in the blast furnace and reduced. At the end of this process, a large portion of the lead in the ore becomes metallic. At the end of the process, 3 separate layers are formed on top of the molten metallic lead layer. These plates contain slag (silicates containing around 1.5% lead), sulphides containing 15% lead and iron or copper arsenite. These plates, which are by-products

of the process, contain economically usable copper, zinc, cadmium and bismuth. The main product obtained is molten metallic lead, which still contains significant amounts of arsenic, antimony, bismuth, zinc, copper, silver, and gold. The molten mixture is passed through a sulfuric furnace with air and vapor, causing impurities other than silver, gold, and bismuth to oxidize. The oxidized metals rise to the top of the mixture and are separated from the lead in this way (Alakabak, 1993; Uysal, 1987).

Exposure to Pb and its resulting toxicity can have detrimental effects on nearly every system in the body, making it a critical environmental health and safety issue. The most obvious and common way lead enters the body is through inhalation. Lead vapor and dust reach the lungs through the respiratory tract and pass from the lungs into the blood. Some large particles that cannot reach the alveoli melt in the mucosa, and some are thrown back. The remaining particles enter the digestive system by being swallowed. Absorption from the gastrointestinal tract varies depending on the body's calcium, iron, fat, and protein levels. The mining industry involves many risks (dust, gas, noise, vibration, ventilation, etc.) in production processes (Özbolat & Tuli, 2016). Underground mine waters are one of these risks. In underground mines, water accumulates in the pit for various reasons. Surface waters entering the pit interact with heavy metals from ore and side stones. This situation often poses a serious risk to employee health (URL, 2024). Prolonged exposure to these metals, particularly in enclosed spaces like the mining industry, poses health risks. Pb poisoning is a significant public health concern, accounting for 0.6% of the Global Burden of Disease (WHO, 2010) and 540,000 deaths worldwide. It is well-documented that lead, a toxic heavy metal in the environment, causes various health problems in the human body when individuals are exposed to dust, water, and contaminated food through ingestion and inhalation. Lead has many negative effects, from neurological and cognitive disorders to kidney and cardiovascular system damage. In addition, it has been reported in various studies that low blood lead levels increase the risk of death due to circulatory diseases and cancer (Byun et al., 2020). Pb enters the human body and primarily binds to hemoglobin, which is efficiently distributed. Excretion occurs through urine and feces, with a half-life of about 30 days in the blood. Approximately 76-94% of lead in the body accumulates in bones and teeth. The binding limit value is 70 µg Pb/100 ml blood, and individuals above 40 µg Pb/100 ml blood should be kept under surveillance (Bertram et al., 2022). Occupational exposure limit values are provided in Table 1.

**Table 1.** Occupational Exposure Limit Values of Pb (Mevzuat, 2013)

EINECS <sup>(1)</sup>	CAS <sup>(2)</sup>	Name of chemical substances	Limits Long Time		Limits Short Time		Limits Short Time		Transmission of disease
			TWA <sup>(3)</sup>		STEL <sup>(4)</sup>		CEILING <sup>(5)</sup>		
			(8 hour)		(15 min.)		High limit		
		mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm		
233-046-7	75-74-1	Tetramethyl lead	0.075	-	-	-	-	-	skin
233-046-7	78-00-2	Tetraethyl lead	0.075	-	-	-	-	-	skin
201-159-0	7439-92-1	Inorganic lead and its compounds	0.15	-	-	-	-	-	skin

(1) EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances. (2) CAS: Service registration number of chemical substances. (3) TWA: Time-weighted average measured or calculated for a specified reference period of 8 hours. (4) STEL: The upper limit value for exposure that should not be exceeded for a period of 15 minutes unless another period is specified. (5) CEILING-Ceiling value: Exposure limit value that must not be exceeded during any part of the working period.

In mining operations involving lead and ionic lead compounds, it is necessary to measure the blood lead level using biological monitoring, absorption spectrometry, or an equivalent method as specified in ANNEX-2 of the Regulation on Health and Safety, in order to comply with Biological Limit Values and Health Surveillance Measures.

When working with chemical substances, it is important to measure lead (Pb) in ionic lead compounds and lead itself. This can be done using biological monitoring, absorption spectrometry, or an equivalent method. It's important to note that lead can also be absorbed through the skin. Once in the body, about 85-90% of the lead is absorbed into the membranes of red blood cells, 1% is transported freely, and the rest is bound to albumin. When lead particles are inhaled, 90% of them are absorbed into the body. Lead remains in the blood for about 30 days and is excreted from the bones over 27 years (Özbolat & Tuli, 2016). Lead has significant negative metabolic effects on the human body. Some of these effects include disrupting the activity of glucose-6-phosphate dehydrogenase, leading to the loss of red blood cells. Lead also inhibits the ferrochelatase enzyme, reducing iron (Fe) incorporation into haemoglobin and causing anaemia (Charkiewicz et al., 2020; Zhushan, 2020). This imbalance also leads to oxidative damage due to glutathione (GSH) and glutathione disulfide (GSSG). Additionally, it depletes antioxidants rapidly, leading to an increase in reactive oxygen species in the body. While liver enzymes such as aspartate aminotransferase (AST) and alanine aminotransferase (ALT), as well as total bilirubin values, increased in lead-exposed rats, these values decreased with flavonoid treatment, alleviating the liver damage caused by lead (Wafa et al., 2019). The half-life of lead is 20-30 years in the skeleton and one month in the blood. Consequently, lead exposure may lead to various disorders, such as irritability, headache, central nervous system issues, and abdominal pain. Moreover, it has been scientifically proven that an increase in lead levels causes a decrease in IQ (Buchet et al., 1990; Lars, 2003).

## MATERIALS AND METHODS

This study was carried out between January 2, 2023, and July 31, 2023, in a mine in the Torul-Köstere district of Gümüşhane (Figure 2), among twelve different occupational groups at risk and mine workers not involved in any at-risk occupation. The study comprised 30 male mine workers exposed to lead in their profession, carefully selected from the 20-55 age group. The study population comprised individuals from among twelve at-risk occupations: fortifier, operator, firer, loader, underground truck operator, truck driver, geological engineer, electrician, mining engineer, concrete transmixer operator, and technician. The study aimed to investigate their exposure to lead present in both the mine's wastewater and its reserves, considering the proximity of their work areas to these sources.

### Heavy Metal Analysis of Mining Wastewater

The research involved three sampling stations, with three samples taken at each station. Wastewater samples from mining were analyzed for heavy metals using the ICP-MS device (Agilent Technologies 7700, Japan). This analysis was conducted due to the potential impact of mine operation wastewater (Bertram et al., 2022). The water samples were filtered with a 0.22 µm pore size filters and acidified with 0.5% v/v HNO<sub>3</sub>, and stored in polyethylene bottles. All chemicals used were of analytical-reagent grade. Standard solutions for the elements were prepared by diluting a multi-element standard (ICP standard Multi IV) of 1000 mg/L Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn obtained from Merck (Darmstadt, Germany). The HNO<sub>3</sub> 65% and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% were also from Merck. ICP-MS operating conditions are given in Table 2.

**Table 2.** Operating Conditions for ICP-MS

Gas	Argon	Water temperature	15-45 °C
Argon gas pressure	500-700	TMP RPM	95-100 %
Helium gas pressure	kPa	Nebulizer pump speed	0.3 rps
Helium gas flow rate	90-130 kPa	Sampling	15/42 sec
Plasma gas flow rate	4.5 mL/min	Integration time	0.1-1 sec/Point
Plasma Power	15 L/min	Software	Mass Hunter (Version B.01.03)
	1550 W		

### Determination of blood lead levels of workers

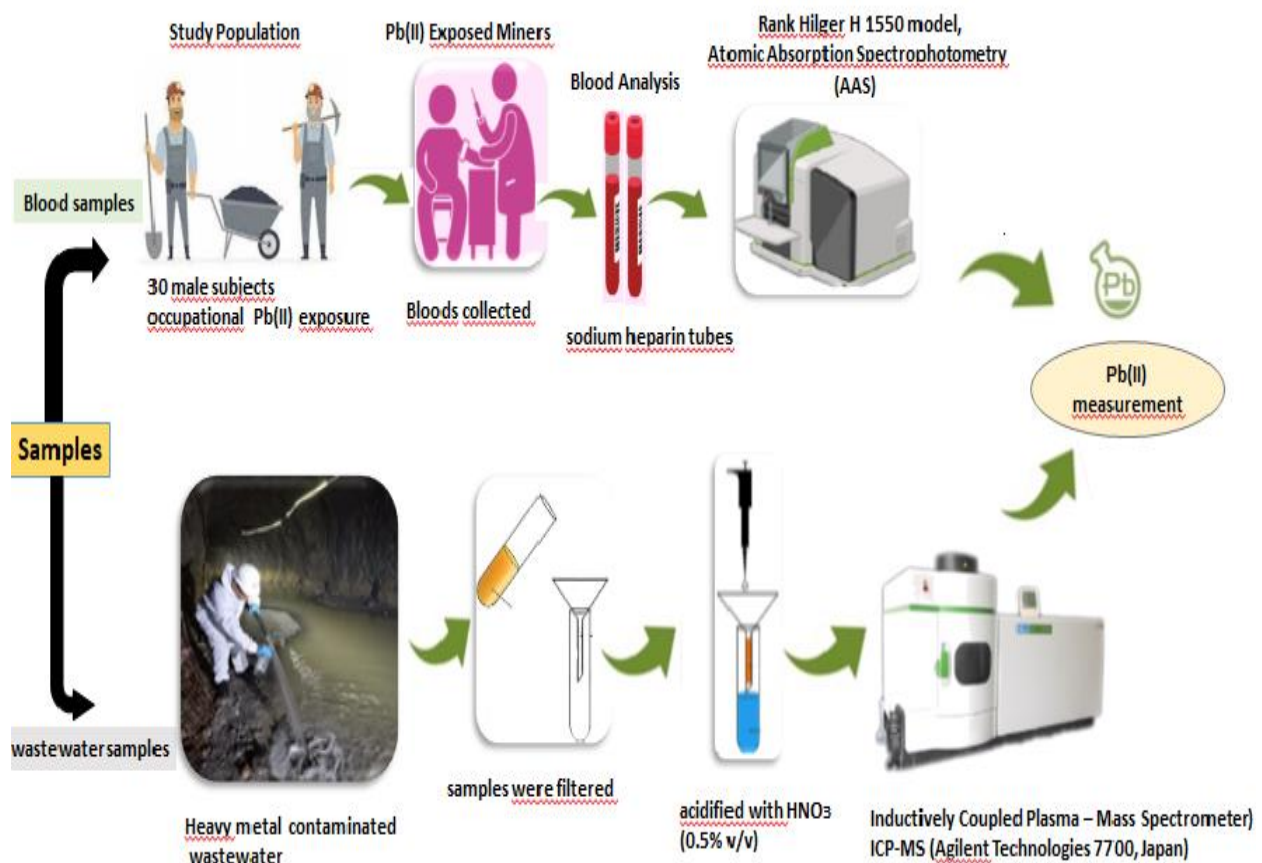
The research involved individuals aged 20-55 with a blood lead level below 40 µg/ml who did not have cancer or ischemic heart disease. Blood samples were collected from workers exposed to the environment by the workplace doctor and the state hospital. Lead levels in the blood were analyzed in the biochemistry laboratory of an accredited institution. Blood samples (9–10 mL) were taken from all workers, centrifuged, and stored at  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  until further analysis. The samples were collected in standard commercial evacuated tubes containing sodium heparin (13x100 mm/6ml Fıratmed heparin tubes). Thirty blood samples from miners were analyzed using the Rank Hilger H. 1550 model, graphite-containing tube 500 µL heparinized blood samples were diluted 1: 4 with 2 ml % 0.1 Triton X-100 and vortexed.

A calibration line was drawn with 100, 200, 400, and 600 ppb standard solutions using AAS, and Pb levels in blood samples were measured accordingly. All experiments were conducted three times at each concentration, resulting in a linear regression with a coefficient of determination ( $R^2$ ) of 0.9989. Table 3 shows the linear dynamic range (LDR), coefficient of determination ( $R^2$ ), limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), and relative standard deviation (RSD %).

**Table 3.** Analytical Performance Data of the Method for the Determination of Lead

Element	Linear range, µg/L	Coefficient of determination, $R^2$	LOD, µg/L	LOQ, µg/L	RSD, % (n=3)
Pb	4-10	0.99894	0.99	3.31	2.6

The detection of heavy metals can be achieved using various methods and techniques such as fluorescence, UV-VIS spectrometry, and electrochemical detection. In this study, AAS was used for the determination of Pb content in blood samples and ICP-MS for wastewater samples due to their accuracy and precision. The process of sample preparations and analysis is outlined in Figure 3.



**Figure 3.** Schematic Analytical Procedure of the Sample Preparation and Analysis



## RESULTS AND DISCUSSION

### Results of Heavy Metal Levels in Wastewater Samples

The study obtained the following results by analyzing underground mine water samples from different sites: Three different wastewater settling pools within the mine. The results of three parallel studies and their averages are shown in Table 4.

**Table 4.** The Average Concentration of Heavy Metals in Wastewater Pools (P), (ppb)

Heavy metals	Test method	P1435	P1454	P1470	Average( $\mu\text{g/L}$ )
<b>Pb</b>	<b>SM 303/K-EPA 200.7</b>	<b>174.2</b>	<b>176.74</b>	<b>188.01</b>	<b>179.65</b>
Zn	SM 303/K-EPA 200.7	5.41	5.65	6.28	5.78
As	SM 303/K-EPA 200.7	12.5	12.55	13.88	12.96
Cu	SM 303/K-EPA 200.7	46.21	46.88	48.27	47.12
Cr	SM 303/K-EPA 200.7	40.12	41.56	46.63	42.77
Cd	SM 303/K-EPA 200.7	1.08	1.21	3.47	1.92
Ni	SM 303/K-EPA 200.7	50.14	51.87	56.72	52.91
Co	SM 303/K-EPA 200.7	4.23	4.36	4.67	4.42
Al	SM 303/K-EPA 200.7	798.2	801.5	825.8	808.50

SM: Standard methods for the examination of water and wastewater.

EPA: Environmental Protection Agency.

When the results were examined, it was found that many heavy metals, especially lead 179.65 ( $\mu\text{g/L}$ ) exceeded the permissible limit in wastewater (Table 5). According to the International Agency for Research on Cancer (IARC), Pb is a possible carcinogenic substance in humans (Jarup, 2003). According to the US EPA, the regulatory limit for Pb in drinking water is 15  $\mu\text{g/L}$  (Martin et al., 2009). The WHO recommended safe limits of Pb in wastewater and soils used for agriculture are 0.01 and 0.1 ppm, respectively (Chiroma et al., 2014). The World Health Organization (WHO) and the American Environmental Protection Agency (USEPA) have set the limit values for lead at 0.01 ppm (Table 5) (WHO, 1992; Poyraz, 2014; US EPA, 2014). Upon examination, it was found that the mining wastewater contained elevated levels of several heavy metals, particularly lead, exceeding the permissible limit.

**Table 5.** Some Acceptable Heavy Metal Concentrations in Wastewater By USEPA and WHO (ppm)

Heavy metals	WHO ( $\text{mg/L}$ )	USEPA ( $\text{mg/L}$ )
Zn	5.00	5.000
Cd	0.30	0.010
Cu	3.00	1.300
Cr	0.05	0.400
<b>Pb</b>	<b>0.01</b>	<b>0.006</b>
Ni	0.02	0.200

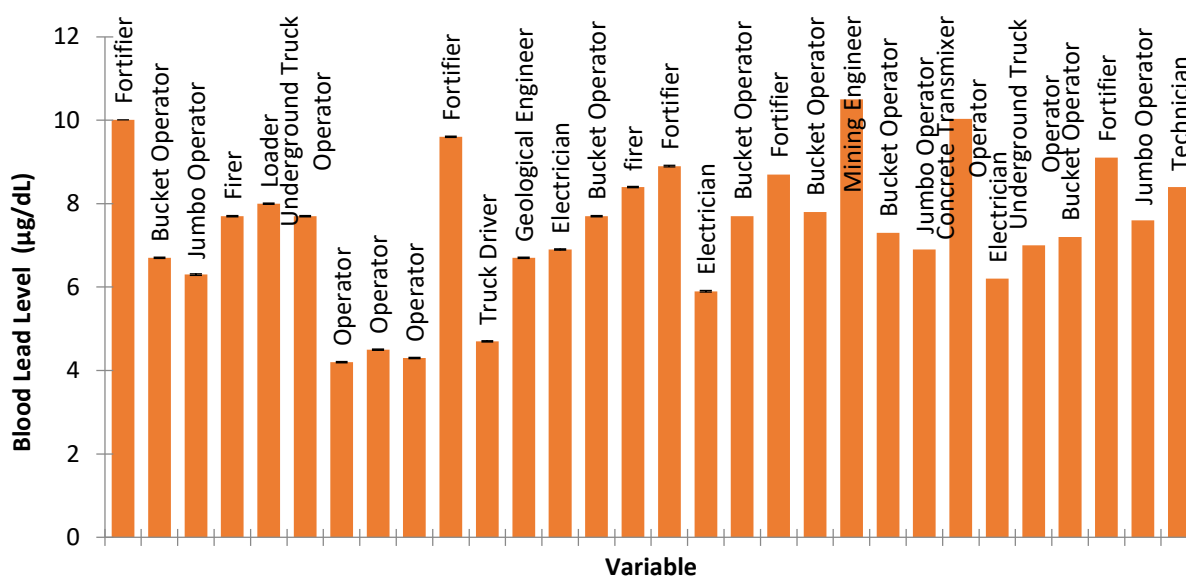
### Results of Pb levels in blood samples

Mine worker's blood lead levels are categorized into three outcomes. The biological limit value is the maximum concentration of the chemical substance and its metabolite in the appropriate biological environment, serving as an indicator of its effect. Medical surveillance is conducted 'if the average lead concentration in the air exceeds 0.075  $\text{mg/m}^3$  over a 40-hour workweek, and if any employee's blood lead level is over 40  $\mu\text{g Pb}/100 \text{ ml}$  of blood. According to the Biological Limit Values and Health Surveillance Measures specified in ANNEX-2 of the Regulation on Health and Safety Measures in Working with Chemical Substances; for ionic lead compounds and lead' the phrase is included and it also includes the measurement of Pb using biological monitoring, absorption spectrometry or a method that can provide equivalent results. According to (Table 6) BLLs was defined as an elevated blood lead level (EBLL) of  $\geq 40 \mu\text{g/dL}$



**Table 6.** Blood Lead Levels (mean  $\pm$  SD) for Working Groups ( $\mu\text{g/dL}$ )

Sample	Mining workers	Blood lead levels ( $\mu\text{g/dL}$ )
1	Fortifier	10.01 $\pm$ 2.52
2	Bucket operator	6.74 $\pm$ 1.14
3	Jumbo operator	6.30 $\pm$ 2.74
4	Firer	7.71 $\pm$ 3.33
5	Loader	8.00 $\pm$ 4.66
6	Underground truck operator	7.73 $\pm$ 2.12
7	Operator	4.23 $\pm$ 2.81
8	Operator	4.50 $\pm$ 3.21
9	Operator	4.30 $\pm$ 2.14
10	Fortifier	9.66 $\pm$ 3.45
11	Truck driver	4.70 $\pm$ 1.22
12	Geological engineer	6.71 $\pm$ 2.33
13	Electrician	6.93 $\pm$ 5.14
14	Bucket operator	7.76 $\pm$ 1.44
15	Firer	8.41 $\pm$ 2.21
16	Fortifier	8.93 $\pm$ 3.47
17	Electrician	5.91 $\pm$ 6.98
18	Bucket operator	7.70 $\pm$ 4.45
19	Fortifier	8.72 $\pm$ 3.33
20	Bucket operator	7.83 $\pm$ 2.11
21	Mining engineer	10.51 $\pm$ 1.31
22	Bucket operator	7.37 $\pm$ 2.78
23	Jumbo operator	6.93 $\pm$ 3.55
24	Concrete transmixer operator	10.03 $\pm$ 4.77
25	Electrician	6.20 $\pm$ 1.36
26	Underground truck operator	7.14 $\pm$ 2.77
27	Bucket operator	7.24 $\pm$ 3.63
28	Fortifier	9.15 $\pm$ 2.85
29	Jumbo operator	7.60 $\pm$ 3.96
30	Technician	8.40 $\pm$ 1.78
	<b>Average</b>	7.42 $\pm$ 2.55
	<b>Max</b>	10.51 $\pm$ 1.31
	<b>Min</b>	4.23 $\pm$ 2.81

**Figure 4.** Graph of Lead Levels in the Blood of Miners Exposed to Lead

The average blood lead detected in the 30 blood samples included in the study was 7.42  $\mu\text{g/dL}$ . The blood lead values of the miners measured with AAS were found lower than permission limit. No significant difference was found in the distribution of blood lead levels when looking at proximity to

the wastewater sample. If we look at the distribution according to professions that are more related to mineral reserves (Figure 4) fortifier and mining engineer constitute the group with the highest blood lead levels.

## CONCLUSION

In this study, lead concentrations in mine wastewater and workers' blood were determined, and these results were evaluated by comparing them with exposure limit values. Study demonstrates that the determination of lead in blood can be achieved using the Triton X-100 and hemolysis method with Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS), and ICP-MS provides a simple and fast method for determining lead in wastewater.

The average blood Pb level of the workers was  $7.42 \pm 2.55$   $\mu\text{g/dL}$  (min:  $4.23 \pm 2.81$   $\mu\text{g/dL}$ ; max:  $10.51 \pm 1.31$   $\mu\text{g/dL}$ ), which did not exceed the limit. However, according to the analysis of the mine wastewater, the lead exceeded the allowed limit of 179.65 ( $\mu\text{g/L}$ ). This study highlights the need for strong policies to reduce lead exposure among workers in the mines of Gümüşhane province. It also emphasizes the importance of using appropriate methods to discharge water from wastewater dams. Depending on the industry's structure and the receiving environment, it is essential to remove specific substances from wastewater before discharge. Melting lead, producing and using lead oxides must be in a completely closed system. As long as there is no fault or leakage in the system, it is the most effective method for protection from lead. Literature research, workplace air measurements, and blood lead levels have shown that the sections with the highest exposure to lead are lead melting, ore enrichment, and laboratory sections. Industrial facilities must establish treatment plants to prevent environmental pollution. In addition to initiating and enforcing safe mining practices, miners in this province must regularly screen for lead toxicity. Making the arrangements required to process, use, transport, and store lead waste, a hazardous chemical substance, in the workplace is essential. To ensure the health and safety of employees, a non-hazardous or less hazardous chemical substance should be used instead of the hazardous chemical substance by applying the substitution method. If the substitution method cannot be used due to the nature of the work performed, the risk should be reduced by taking some measures in order of priority, according to the risk assessment results. Employees who work with wastewater should undergo regular health check-ups. They should also be provided with gloves, full face masks, and liquid-proof overalls to ensure their safety. If an employee's blood test shows heavy metal levels above the legal limits, they should be temporarily assigned to a different role within the company. If they return to their original position after treatment, their exposure time should be reduced.

## Conflict of Interest Statement

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

## Author Contributions

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

## REFERENCES

- Alakabak C. (1993). Değişik Atomik AbsorpsiyonSpektrofotometri Yöntemleriyle Kurşun Düzeylerinin Araştırılması, Gülhane Askeri Tıp Akademisi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 88-93.
- Alpaslan, M. N., Dölgen, D., Boyacıoğlu, H., & Sarptaş, H. (2010). İçme Suyundan Kimyasal Yöntemlerle Arsenik Giderimi. *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*. 20(1), 15-25.

- Batool N.A. Yousafzai, M.S. Murad, S. Shahid, A. (2017). Lead toxicity and evaluation of oxidative stress in humans, *PSM Biol. Res.*, 2 (2),79-82.
- Bertram, J., Ramolla, C., Esser, A., Schettgen, T., Fohn, N., & Kraus, T. (2022). International Journal of Environmental Research and Public Health Blood Lead Monitoring in a Former Mining Area in Euskirchen. *Volunteers across the Entire Population*. 19, (1-15).
- Buchet, J. P., Lauwerys, R., Roels, H., Bernard, A., Brauex, P., Claeys, F., Ducoffre, G., DePlaen, P., Staessen, J., Amery, A., Lijnen, P., Thijs, L., Rondhia, D., Sartor, F., Saint, A., & Remy, L. (1990). Heavy metals in mining. *Nick The Lancet*.(7),336, 699.
- Byun, G., Kim, S., Kim, S. Y., Park, D., Shin, M. J., & Lee, J. T. (2020). Blood Lead Concentrations and Mortality in Korean Adults: the Korea National Health and Nutrition Examination Survey with Mortality Follow-Up. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 21(17), 68-98.
- Charkiewicz, A. E. & Backstrand, J. R. (2020). Lead Toxicity and Pollution in Poland. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 17, 4385.
- Chiroma, T. M., Ebebele, R. O. & Hymore, F. K. (2014). Comparative Assessment of heavy metal levels in soil, vegetables and urban grey water used for irrigation in Yola and Kano. *International Refereed Journal of Engineering and Science* 3(2), 1-9.
- Ellenhorn M. J. (1997). Metals and Related Compounds. "Ellenhorn's Medical Toxicology: Diagnosis and Treatment of Human Poisoning" (Ed. M.J. Ellenhorn, G. Ordog, S. Schonwald ve J. Wasserberger) de, Williams & Wilkins, Baltimore, 1563-1579.
- Goyer, R.A., Clarkson, T.W. (2001). Toxic Effects of Metals, "Casarett and Doull's Toxicology, The Basic Science of Poisons" (Ed. C.D. Klaassen)'de, 6. Baskı, McGraw-Hill Companies, inc., Medical Publishing Division, USA, s. 827-834.
- Granero, S. , & Domingo, J. L. (2002). Levels of metals in soils of Alcalá de Henares, Spain: human health risks. *Environment International*. 28(3), 159-164.
- Greener J. *Environ. Manag. Public Saf.*, 2 (4) (2013), pp. 172-179
- Hill S.J, Cornelis R., Caruso J., Crews H., Heumann K., (2005). Speciation of lead. In: Handbook of Elemental Speciation II. *John Wiley & Sons*, Chichester, 239-246.
- Jarup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*.68(1), 167-182.
- Kabata-Pendias A and Mukherjee A, (2007). Trace elements from soil to human. *Springer*, 550-555.
- Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., & Timur, S. (2004). Metallerin çevresel etkileri.II. *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*. (137), 46-53.
- Korn, M.G, Andrade, J.B., Jesus , D.S., Lemos, V.A., Bandeira, M.L., Dos Santos W.N., Bezerra, M.A, Amorim F.A, Souza A.S and Ferreira S.L. (2006). Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. *Talanta*. (69), 16-24.
- Lars, J. (2003). Ağır Metal Kontaminasyonunun Tehlikeleri. *British Medical Bulletin*. 68 (1), 167-182.
- Martin, S., Griswold W. (2009). Human Health Effects of Heavy Metals, *Center for Hazardous Substance Research*, Kansas State University; Issue 15.
- Mevzuat. (2013). Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik, Ek 2, Biyolojik Sınır Değerler ve Sağlık Gözetimi Önlemleri, *Resmî Gazete Tarihi: 12.08.2013 Resmî Gazete Sayısı: 28733*.
- MTA (2023). Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü. *İl maden potansiyelleri*, 1-5.

- OECD (1993). Organization for Economic Cooperation and Development Lead Background And National Experience With Reducing Risk. *Risk Reduction Monograph*.(67)1-295.
- Özbolat, G., & Tuli, A. (2016). Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. *Archives Medical Review Journal*. 25(4), 502-521.
- Poyraz, B. (2014). Farklı Lokasyonlardan Alınan İçme Sularında Ağır Metal Analizi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*. 2 (1),16-27.
- Sardar K., Ali S, HameedS., AfzalS. S. Fatima, M.B. Shakoor, H.M. TauqeerHeavy metals contamination and what are the impacts on living organisms
- Shorrocks, V. M. (1984). Copper and Human Health. USA, *Copper Development Association Press*.55-58.
- Thirunavukkarasu, O. S., Subramanian, K. S., Chaalal, O., & Islam, M. R. (2005). Arsenic Removal In Drinking Water- Impacts and Novel Removal Technologies. *Energy sources*. (27), 209-219.
- UNEP (2008). Interim review of scientific information on lead. Version of March 2008,*United Nations Environment Programme*. (21),45-65.
- URL (2024).Role of Heavy Metals in the Incidence of Human Cancers | IntechOpen. <https://www.intechopen.com/chapters/76911> Access date 10.09.2024.
- US ATSDR United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry, (2007). Toxicological profile for lead. U.S. Department of Health and Human Services. 1-582.
- US EPA/Global (2014). Program of action, Why the Marine Environment Needs Protection From Heavy Metals UNE/GPA Coordination Office,45-78.
- USEPA (2000). Lead compounds. U.S.Environmental Protection Agency (9),104-111.
- Uyanık, F. (2000). Bazı İz Elementlerin Organizmadaki Başlıca Fonksiyonları ve Bağışıklık Üzerine Etkileri. *Sağlık Bilim Dergisi*. (9), 49-58.
- Uysal H.(1987).Akümülatör Üreten İşyerlerinde Hava Kurşun Konsantrasyonu ile Kişilerin Kurşundan Etkilenmesini Belirlemede Kullanılan Bazı Parametreler Arasındaki Bağının Araştırılması, Hacettepe Üni. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, 57-66.
- Violante A., Cozzolino V., Perelomov Caporale, Pigna M. (2010). Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, 10 (3) 268-292.
- Virág L., Erdodi F., Gergely P. (2016). Bioinorganic Chemistry for Medical Students Scriptum, University of Debrecen, Hungary, 24-33.
- WHO (1992). Our planet, our health, report of the WHO comission on health and Environment, World Health Organization, *Health and Environment*, 22-24.
- WHO (1995). Inorganic lead, report of the WHO, Environmental health criteria, World Health Organization, *lead*, 65-168.
- WHO (2010). Hardness in drinking-water, report of the WHO background document for development of WHO Guidelines For Drinking-Water *Quality*. 1-10.
- Zhushan, F. & Shuhua, X. (2020). The Effects of Heavy Metals on Human Metabolism. *Toxicol. Mech. Meth*. 30, 167-176.

**To Cite:** Kolcu, F. & Kaya, İ. (2025). Chemical Oxidative Polymerization of 1,3-Phenylenediamine Dichloride in Aqueous Solution: Synthesis and Characterization. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 252-263.

## Chemical Oxidative Polymerization of 1,3-Phenylenediamine Dichloride in Aqueous Solution: Synthesis and Characterization

Feyza KOLCU<sup>1,2\*</sup>, İsmet KAYA<sup>2</sup>

### Highlights:

- 1,3-phenylenediamine dichloride was oxidatively polymerized in water.
- The polymer exhibited green light emission.
- Quantum yield was calculated as 11.2%.
- The LOI value of 34.31 for the polymer exhibited a low flammability with excellent thermal stability.

### ABSTRACT:

An aromatic diamine compound of 1,3-phenylenediamine dichloride (monomer), containing two polymerizable functional groups was submitted to selective polymerization in water via oxidative coupling polymerization with sodium hypochloride as the oxidant. Characterization of the synthesized polymer was performed utilizing UV-Vis, FT-IR, SEM, and photoluminescence techniques, identifying benzeneoid and quinoid units along the polymer chain. Based on the results of Gel Permeation Chromatography (GPC) analysis, the synthesized compound was identified as being in a polymeric form. The number of repeating units, as determined from  $M_w$  and  $M_n$ , was calculated as 151 and 86, respectively. Under visible light excitation, the polymer exhibited green light emission with a quantum yield of 11.2% in DMF. The monomer is oxidized via oxidative polymerization to a polymer with a higher electrochemical band gap. Scanning Electron Microscopy (SEM) revealed that the polymer particles with polyhedral and irregular sharp edges as well as spherical in the range from micro to nanometer in size were exhibited in the morphology of polymer.

### Keywords:

- Aromatic diamine
- Oxidative polymerization
- Green light emission
- LOI

<sup>1</sup> Feyza KOLCU ([Orcid ID: 0000-0002-2004-8859](https://orcid.org/0000-0002-2004-8859)), Çanakkale Onsekiz Mart University, Lapseki Vocational School, Chemistry and Chemical Processing Technologies, Çanakkale, Türkiye

<sup>2</sup> İsmet KAYA ([Orcid ID: 0000-0002-9813-2962](https://orcid.org/0000-0002-9813-2962)), Çanakkale Onsekiz Mart University, Department of Chemistry, Polymer Synthesis and Analysis Lab, Çanakkale, Türkiye

\*Corresponding Author: Feyza KOLCU, e-mail: feyzakolcu@comu.edu.tr



## INTRODUCTION

Conjugated polymers (CPs) have been extensively investigated by numerous researchers [Deng, 211; Wen et al., 2019]. To date, this class of polymers has garnered significant attention due to its advantageous characteristics and broad applicability across various fields. Notably, the optical and electronic properties of these polymers can be readily modified through alterations in the organic precursors or synthetic methods, presenting a distinct advantage over inorganic materials [Baran and Saçak, 2017]. Given their favorable processability, conjugated polymers are widely utilized in the production of electronic materials, including accumulators, conductive coatings, solar cells, rechargeable batteries, photoreceptors, ion exchangers, photodiodes, sensors, electrochromic devices, and light-emitting diodes [Tatum and Luscombo, 2018; Zhuang et al., 2021].

Polyaniline (PANI) possesses a significant category of conjugated polymers, acclaimed for its outstanding optical and electronic properties, as well as its notable environmental stability and low cost (Shenashen et al., 2011). PANI has demonstrated a wide range of practical applications, including use in electrochromic devices, biosensors, light-emitting diodes, and battery electrodes (Gerard et al., 2002; Silva et al., 2005; Borole et al., 2006). PANI is an electrically conductive polymer that can be readily synthesized through the chemical oxidation of aniline, typically in aqueous medium (Stejskal et al., 1995).

Aromatic diamine conjugated polymers exhibit unique functionalities compared to polyanilines, including notable electroactivity, conductivity, and impressive electrochromic activity. Polyphenylene diamines have been investigated for applications in electrochromic devices, electrode materials, and sensors (Samantha et al., 2016). These polymers are  $\pi$ -conjugated polymers that enable conductivity through  $\pi$ -bond delocalization (Samantha et al., 2017). Aromatic diamines are highly susceptible to oxidative polymerization, which can involve the oxidation of one or both  $-NH_2$  units, resulting in the formation of ladder poly(phenazine) or poly(aminoaniline) within the polymer chains (Zoromba, 2017; Zoromba & Abdel-Aziz, 2017). The synthesis of aromatic diamine polymers through the oxidation of one or both amino groups, resulting in structures with open rings or ladder structures (Samantha et al., 2017). Researchers have shown keen interest in the optoelectronic features of polyphenylene diamines, which are conducting polymers. These compounds have been studied in nanoscience and nanotechnology for applications such as polymer solar cells and polymer light-emitting transistors (da Rocha Rodrigues et al., 2020; Hwang et al., 2016). The polymer could be synthesized in one-step through C-C or C-N couplings by chemical oxidative polymerization route using NaOCl as the oxidant, resulting in cheap, easy, and one-pot synthesis of polymer.

The progress of low cost, convenient and eco-friendlier procedures for the synthesis of CPs is one of the goals followed by the researchers in this area. The efforts are to reduce the environmental impacts and toxic by-products, in line with the necessities of green chemistry (Marrocchi et al., 2016). To synthesize conjugated polymers through chemical oxidative polymerization to reach economic viability (Giraud et al., 2022), sustainable routes to conjugated polymers have been investigated by developing green polymer chemistry.

Based on the explanations above, this study focused on the synthesis and characterization of oxidatively polymerized compound derived from 1,3-phenylenediamine dichloride (PD) in an aqueous medium, thereby contributing to the field of chemistry. The polymer exhibiting C-N couplings was synthesized, and the product was readily isolated through chemical oxidative polymerization. Sodium hypochlorite (NaOCl) served as the oxidant in the oxidative polymerization reaction, facilitating a

straightforward, cost-effective, and one-pot synthesis of polymer. The synthesized polymer exhibited green light emission upon visible light excitation. In the chemical oxidative polymerization of PD, the oxidation of phenylenediamine produces cationic radicals, leading to the formation of *ortho*-coupled or head-to-tail units via C-N linkage formation, culminating in a polymer. PL, TGA, UV-Vis, DSC, and CV techniques were conducted to evaluate the photoluminescence, thermal, and electrochemical features of the polymer.

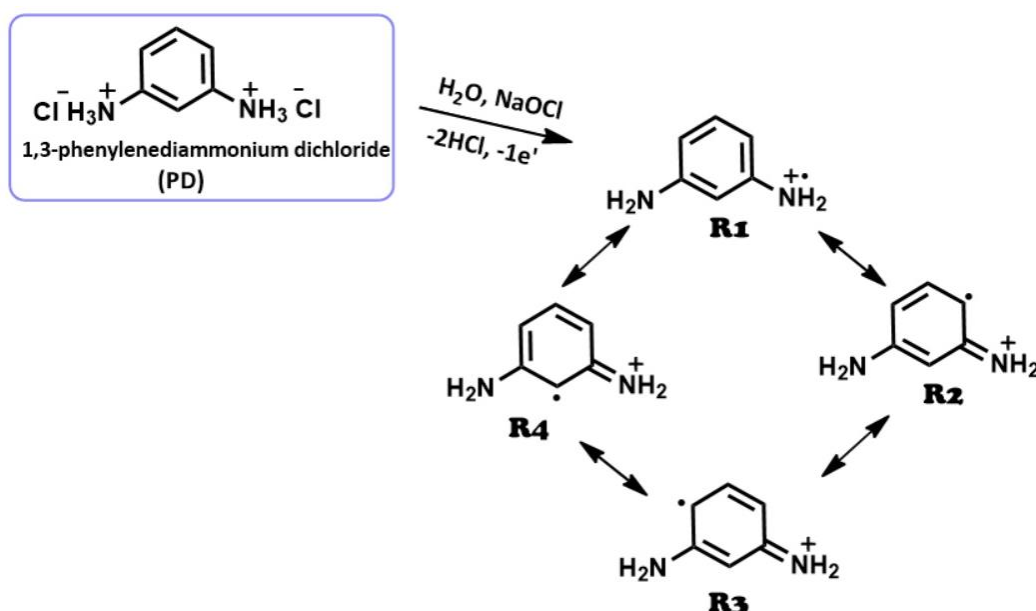
## MATERIALS AND METHODS

### Materials

Merck Chemical Co. (Germany) supplied 1,3-phenylenediamine dichloride (PD; 99%), dimethyl sulfoxide (DMSO), acetonitrile (CH<sub>3</sub>CN), tetrahydrofuran (THF), ethanol (EtOH), heptane, hexane, N,N-dimethylformamide (DMF), tetrabutylammoniumhexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>), and 30% aqueous solution of sodium hypochlorite (NaOCl), used as received.

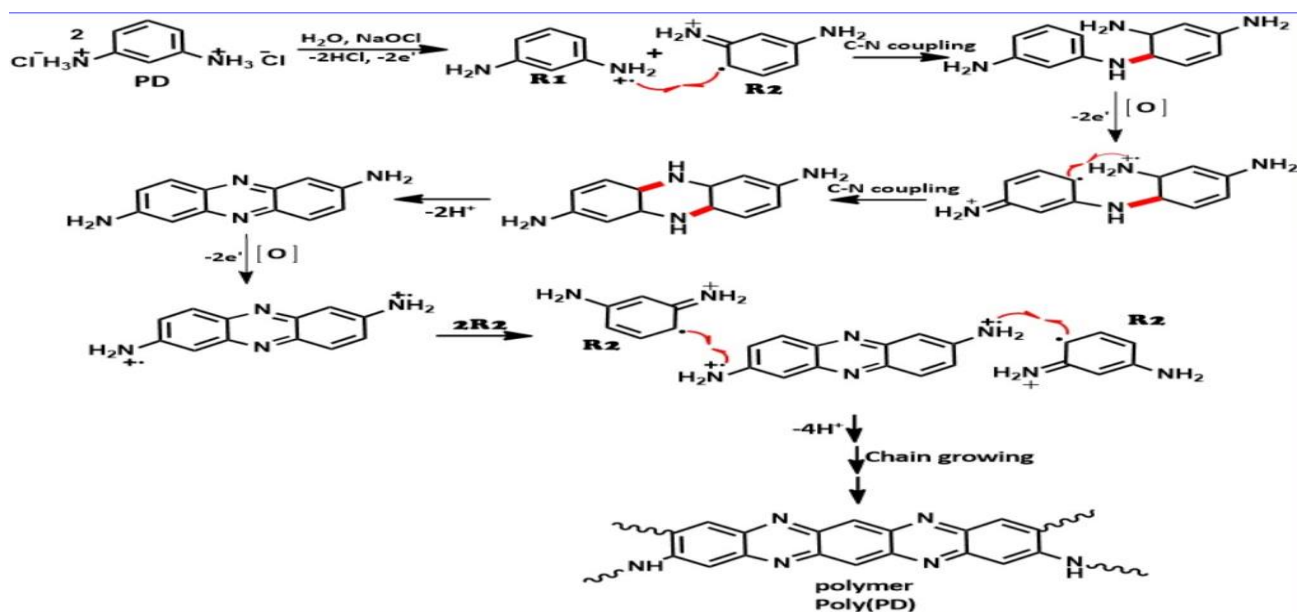
### Chemical oxidative polymerization of 1,3-phenylenediamine dichloride

Oxidative polycondensation was carried out using NaOCl as the oxidizing agent. The polymerization reaction was conducted in a 100 mL of three-necked round-bottom flask equipped with a thermometer, a condenser, and a magnetic stirrer. Approximately 0.905 g (5 mmol) of 1,3-phenylenediamine dichloride (PD) was dissolved in 30 mL of distilled water. To this solution, 1 mL of NaOCl was added dropwise over a period of 20 min. The reaction mixture was then refluxed at 50 °C for 15 h. The precipitated product was filtered to remove unreacted reactants, which were washed away with 100 mL distilled H<sub>2</sub>O three times. A subsequent drying the polymer (poly(PD)) was performed in a vacuum oven at 45 °C, yielding 21%. The radical species formed through chemical oxidative polymerization and the proposed synthetic mechanism are outlined in Scheme 1 and Scheme 2.



Scheme 1. Radical Species of PD Through Chemical Oxidation

## Chemical Oxidative Polymerization of 1,3-Phenylenediamine Dichloride in Aqueous Solution: Synthesis and Characterization



Scheme 2. Proposed Mechanism for the Polymer Synthesis

## Instruments

A solubility test was conducted with 1 mg of poly(PD), thoroughly dispersed in 1 mL of solvent. The functional groups of PD and poly(PD) were characterized using a PerkinElmer FT-IR Spectrum One, equipped with an ATR accessory, adjusting the spectral region to  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  and the spectral resolution was  $4\text{ cm}^{-1}$ . The molecular weight distribution of the poly(PD) was determined by Gel Permeation Chromatography (GPC), which was equipped with Light Scattering and Refractive Index detectors (Malvern Viscotek GPC Dual 270 max). The GPC column was maintained at  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  and calibrated with polystyrene standards (162 Da to 60.0000 Da, Polymer Laboratories). DMF containing 40 mM LiBr was used as the mobile phase. The optical features of PD and poly(PD) were assessed using an Analytikjena Specord 210 spectrometer over the range of 280-700 nm. Measurements were performed on sample solutions in a 1 cm quartz cell. Photoluminescence (PL) measurements were performed with a Shimadzu RF-5301PC spectrofluorophotometer with a slit width of 5 nm. Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis (TG-DTA) was conducted using Perkin Elmer Diamond Thermal Analyzer in the temperature range of  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis was carried out with a Perkin Elmer Sapphire Differential Scanning Calorimeter between  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$  (nitrogen atmosphere, heating rate:  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ). CHI 660C Electrochemical Analyzer was used to monitor cyclic voltammograms (CV) of the compounds. The scan rate was set to  $25\text{ mV s}^{-1}$ . The supporting electrolyte solution consisted of 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> in CH<sub>3</sub>CN solution. CV measurements were conducted in argon atmosphere using a cell immersed in the sample, which was dissolved in the supporting electrolyte solution. The cell consisted of a silver reference electrode, a platinum auxiliary electrode, and a glassy carbon electrode (GCE) as the working electrode. The electrochemical band gap ( $E'_g$ ) between the electrochemical HOMO and LUMO levels was determined from the cyclic voltammograms (Cervini et al., 1997). Scanning Electron Microscopy (SEM) photographs were acquired to analyze the morphology of the polymeric particles.

## RESULTS AND DISCUSSION

1,3-phenylenediamine dichloride (PD) was oxidatively polymerized. The product yield of dark brown powder of polymer (poly(PD)) was 21%. Because the anilinium ion is a weak acid, it undergoes deprotonation, leading to the delocalization of the lone pair into the aromatic ring. Based on Scheme 1, the oxidation of PD was initiated by forming cation radicals generated in the monomer, which are then coupled via C-N bonds. Since -NH<sub>2</sub> group is an *ortho* and *para* director, the active sites in each polymerization route are available in the *ortho*- and *para*-positioned carbon atom to the amine groups of the radical cation. The polymeric structure of PD is formed between PD radical units, as seen in Scheme 2. The anchored sites of anilinium groups on 1,3-phenylenediamine dichloride act as initiation centers for chain growth and the hydrogen atoms abstracted from the molecule during polymerization are released as protons ((Mohilner et al., 1962; Stilwell & Park, 1988). The most likely pathway for the chemical synthesis of poly(PD) involves the coupling of R1 and R2 radicals. The dimerization of two PD units results in the chain growth of poly(PD). Within the polymer chain, the coupling of R1 and R2 radicals results in the formation of simultaneous double C-N-C bonds as a consequence of intramolecular cyclization (Scheme 2). The units are likely to be linked at the *ortho* positions, with the second amino group potentially participating in a reaction pathway analogous to the intramolecular oxidative cyclization of the units, leading to the formation of phenazine rings in a ladder-type poly(PD) (Ćirić-Marjanović, 2006, et al.; Stejskal, 2008).

Figure 1 presents the FT-IR spectra of PD and its oxidatively polymerized product (poly(PD)). Due to the protonation on the nitrogen atoms, aniline HCl exhibited an amine salt stretch at 2797 cm<sup>-1</sup>, a characteristic feature of primary amines in their salt form. The related stretching frequency is not observed in the spectrum of poly(PD). Additionally, aromatic C-H and aromatic C=C were observed at 2582 and 1525–1487 cm<sup>-1</sup>, suggesting the presence of unpolymerized aniline (Li et al., 2021). The bands at 1251 and 1112 cm<sup>-1</sup> were due to C-N stretching and C-H in-plane bending, respectively. The bands at 3325 and 3197 cm<sup>-1</sup> observed in the spectrum of deprotonated poly(PD) are attributed to the N-H and aromatic C-H stretching vibrations, respectively. The peaks at 1612 and 1494 together with 1439 cm<sup>-1</sup> can be ascribed to the characteristic absorption of C=N and C=C stretching modes for the quinoid and benzenoid rings, respectively. Notably, the peak observed at 1612 cm<sup>-1</sup> in the spectrum of poly(PD) provides evidence for the formation of C=N bond, a feature that is absent in the spectrum of PD. This observation suggests that PD underwent polymerization into poly(PD), incorporating the phenazine unit, which contributed to the formation of the final poly(PD) and resulted in a polymer ladder structure (Zou & Huang, 2018). Two peaks centered at 1282 and 1209 cm<sup>-1</sup> may be ascribed to the C-N stretching vibration in the benzenoid and quinonoid units, respectively (Li et al., 2003). The absence of C-H bending vibrations in the spectrum of poly(PD) provides evidence of cyclization between the aromatic rings, resulting in a reduction in the number of hydrogen atoms surrounding poly(PD) during polymerization.

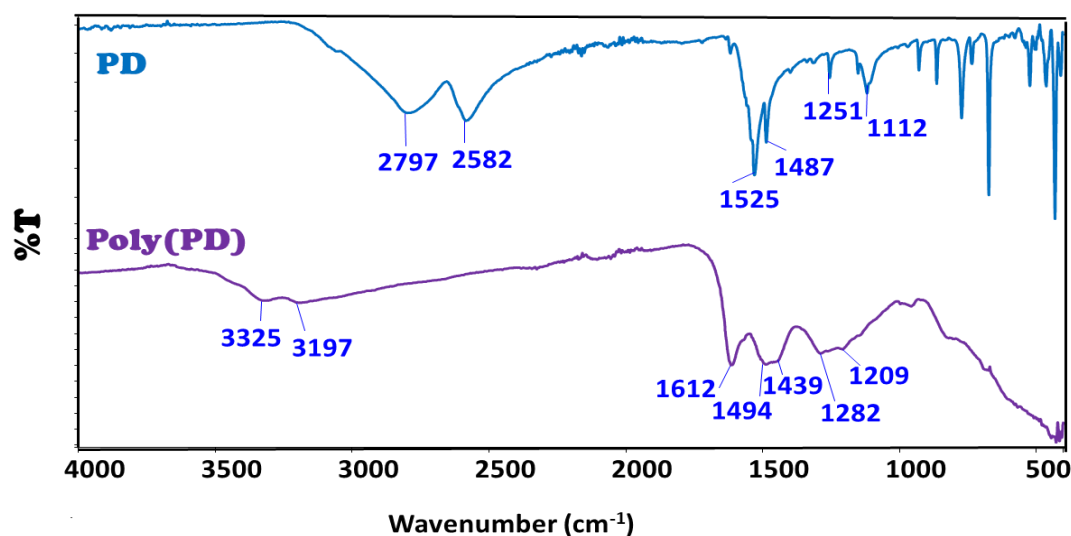


Figure 1. FT-IR Spectra of PD and Poly(PD)

UV-Vis spectral analyses were conducted for DMF solutions of PD and poly(PD) in the range of 260-800 nm, as illustrated in Figure 2. The maximum absorption wavelength corresponding to  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions induced by phenyl rings in PD and poly(PD) was observed at around 300 nm. Additionally, transitions associated with  $n \rightarrow \pi^*$  involving electron pairs on nitrogen atoms and imine bonds appeared between 350 and 465 nm region for poly(PD) (Yang & Mattes, 2002).

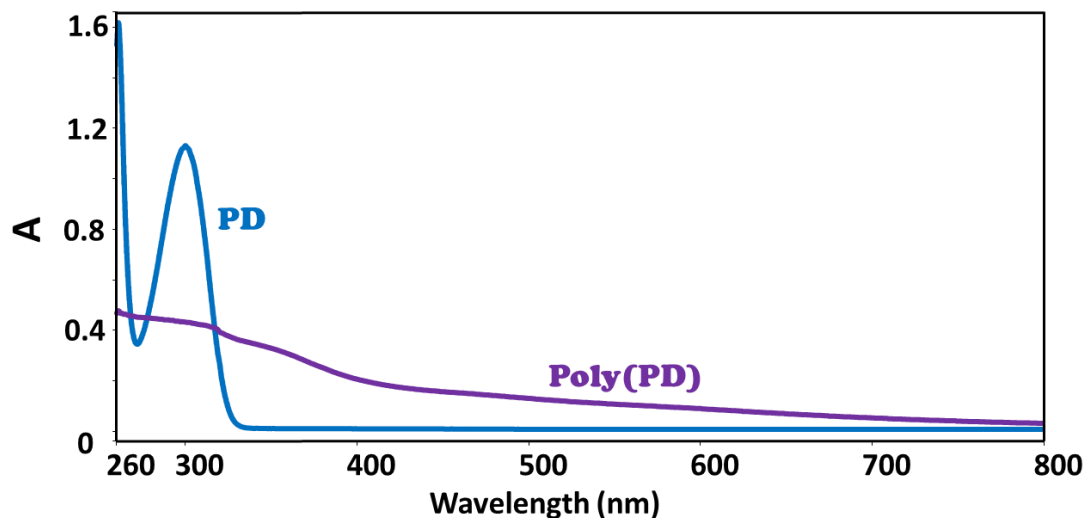


Figure 2. UV-vis Spectra of PD and Poly(PD)

A broad absorption of poly(PD) suggests the chemical complexity of the oxidation product, which is likely to include polymeric structures featuring secondary amine, imine linkages, and phenazine rings arranged within a network-like topology. It is hypothesized that the linkages between aromatic rings are primarily formed by secondary amine groups (Sulimenko et al., 2001). This extended tail phenomenon, as seen in Figure 2, is consistent with the delocalization of electrons within the quinodal structure, which is facilitated by the straightening of the polymer chain. The optical bandgap values ( $E_g$ ) for PD and poly(PD) were calculated using the formula  $E_g = 1242/\lambda_{\text{onset}}$ , where the onset of the wavelength ( $\lambda_{\text{onset}}$ ) can be identified by the tangent method (Cervini et al., 1997). The  $E_g$  values for PD and poly(PD) were calculated to be 3.86 eV and 2.95 eV, respectively. The synthesized poly(PD) exhibited a reduced band gap value in comparison to PD. A lower band gap facilitates easier



electronic transitions between the HOMO and LUMO energy levels, resulting in higher electrical conductivity compared to the monomeric form of the polymer.

The peaks for oxidation and reduction potentials of PD and poly(PD) are determined using Cyclic Voltammograms (CVs) from -1.6 V to +1.6 V, as presented in Figure 3. CV determines the oxidation ( $V_{ox}$ ) and the reduction peak ( $V_{red}$ ) potentials of PD and poly(PD). During oxidation, one electron is removed from the HOMO level of the compound. A radical cation, generated through CV oxidation, subsequently underwent a radical-radical coupling related to deprotonation, leading to the formation of a dimer (Yang et al., 1992). The anodic peaks can be ascribed to the oxidation of  $-NH_2$  of the compound, forming a polaron structure ( $^+NH_2$ ) through coupling with the parent molecule. The anodic and cathodic oxidation potentials were observed as 1236 mV and -1208 mV, respectively. For poly(PD), the anodic and cathodic oxidation potentials were noticed at 1210 mV and -896 mV, respectively. The  $E_g$  values of PD and poly(PD) were calculated as 2.44 eV and 2.09 eV, respectively, reflecting a lower energy required for an electron to reach an excited energy level and poly(PD)'s enhanced suitability for semiconductor applications (Cervini et al., 1997).

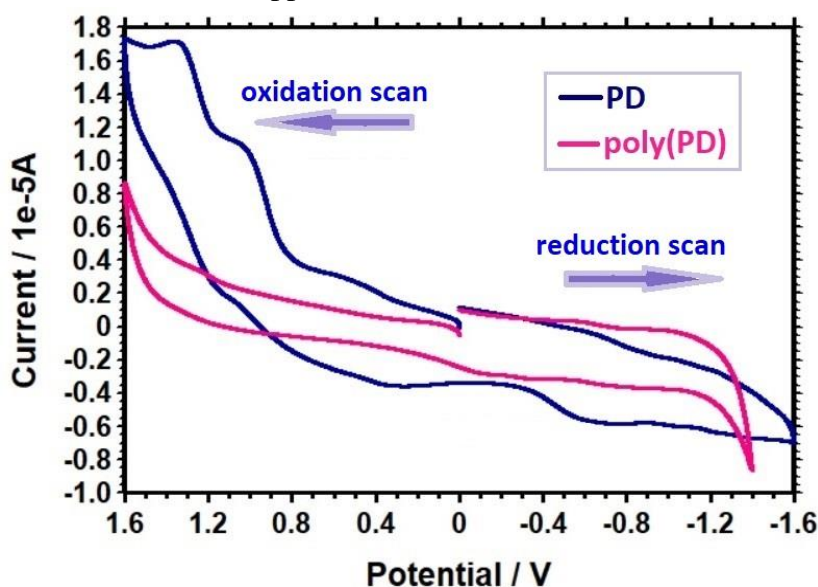
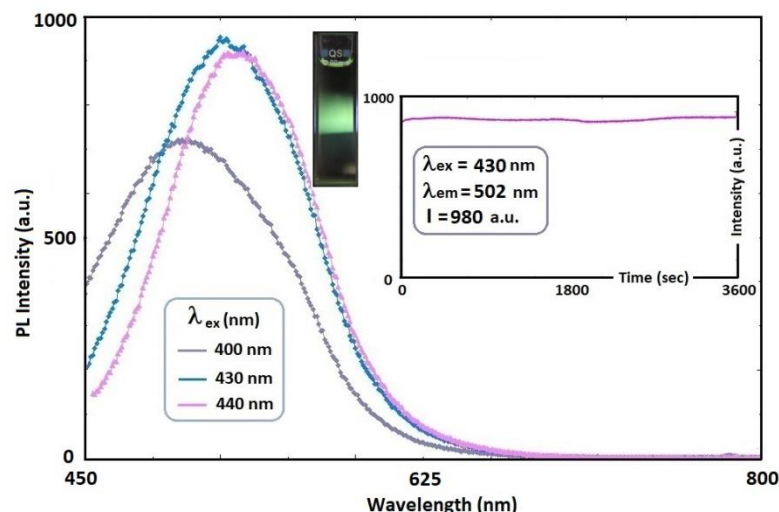


Figure 3. CVs of PD and Poly(PD)

The PL spectrum of the obtained polymer was recorded to study its photoluminescence property. Yellowish-green light emission was observed in DMF for the oxidatively synthesized polymer, as presented in Figure 4. The emission wavelength occurred at 482 nm, 502 nm and 514 nm corresponding to the emission of green light when excited by 400 nm, 430 nm, and 440 nm, respectively. The maximum PL emission intensity ( $I_{max}$ ) was measured at 980 a.u. at the excitation wavelength of 430 nm. PL characteristic could be attributed to the contribution of quantum yield (QY) (Williams et al.; 1983). The polymer synthesized oxidatively exhibited a green PL emission QY of 11.2% in DMF. Notably, the polymer appears to be a promising candidate for future development in optoelectronic devices. The inset displays the time-dependent (0-3600 s) fluorescence measurement under 430 nm light excitation. No changes in fluorescence intensity were noticed within 3600 s under identical conditions, indicating that the oxidatively synthesized polymer exhibits excellent photostability when excited by 430 nm light. Consequently, the synthesized poly(PD) shows promising potential for use in display devices and light emitting diodes.



**Figure 4.** PL Emission Spectrum of Poly(PD). (Inset: Time-dependent PL spectrum of poly(PD))

Figure 5 presents the TGA-DTG curves of PD and poly(PD). While no solvent evaporation was detected in the monomer, it was evident in the synthesized poly(PD). This was indicated by an initial weight loss of 9.50% observed between 30 °C and 125 °C, which can be attributed to moisture entrapped within the poly(PD) chain.

The degradation temperature ( $T_{on}$ ) of PD and poly(PD) started at 215 °C and 195 °C, respectively. Maximum weight loss ( $T_{max}$ ) occurred at 245 °C for PD. Two degradation steps for poly(PD) were observed with  $T_{max}$  at 300 °C and 732 °C for poly(PD). 20% weight loss ( $T_{20}$ ) and 50% weight loss ( $T_{50}$ ) temperatures were noticed at 219 °C and 238 °C; 369 °C and 885 °C for PD and poly(PD), respectively. The decomposition was fulfilled at 260 °C for PD, as seen in Figure 5A. For poly(PD), two decomposition stages were observed: the first ranged from 125 to 537 °C with a 29.80% weight loss, and the second stage ranged from 537 to 1000 °C with a 28.18% weight loss, as seen in Figure 5B. The char% was calculated to be 42.02% for poly(PD). This residual content is ascribed to the decomposition of polymer's rigid chain structure, which is organized into a structural order stabilized by phenazine units. Therefore, the synthesized polymer demonstrates potential for applications across diverse industrial sectors, including electrical applications necessitating high-temperature insulation, the production of aircraft components, weapon systems, and space vehicles (Konyushenko et al., 2006). 50% weight loss ( $T_{50}$ ) temperature at 885 °C for poly(PD) could be attributed to the conjugation due to the presence of phenazine units, as depicted in Scheme 1. Consequently, the degradation of the phenazine-type structures within the polymer takes place at higher temperatures compared to monomer. The flame retardancy value of the polymer can be obtained using the TGA curve following the Van Krevelen's calculation, utilizing the percentage of residue at 1000 °C. The formation of carbon during thermal decomposition restricts the emission of organic volatile compounds. This carbonaceous layer, produced in the process, impedes the propagation of flammable gases by diminishing heat transfer to the material. In this regard, Van Krevelen proposed a formula of  $LOI = 17.5 + 0.4(s)$  where LOI represents the limiting oxygen index and (s) denotes the percentage of residue in the polymer, respectively (van Krevelen, 1975). According to Van Krevelen's theory, an increase in residue formation correlates with the flammability of polymers. For polymers to be self-extinguishing, their LOI values must be at least 26 or higher (van Krevelen, 1975). The LOI value for poly(PD) was calculated as 34.31, indicating that the synthesized polymer exhibits a low flammability with excellent thermal stability.

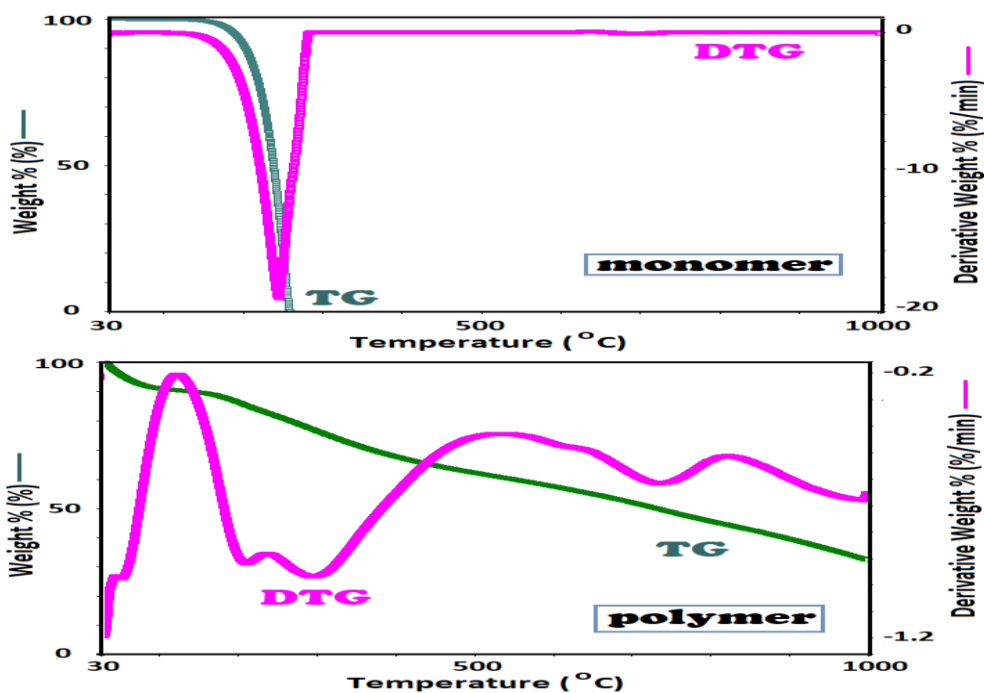


Figure 5. TG and DTG Curves of (A) PD and (B) poly(PD)

The sample was sprinkled onto the stub and subsequently subjected to a sputter coating with a 5 nm layer of gold. Morphological properties of poly(PD) were examined using SEM at different magnifications, as illustrated in Figure 6. The polymer particles with polyhedral and irregular sharp edges as well as spherical in the range from micro to nanometer in size were exhibited in the morphology of poly(PD). However, the bulk particle features are fused together rather than being discrete particles, producing larger particle sizes and greater rigidity (Chao et al., 2005).

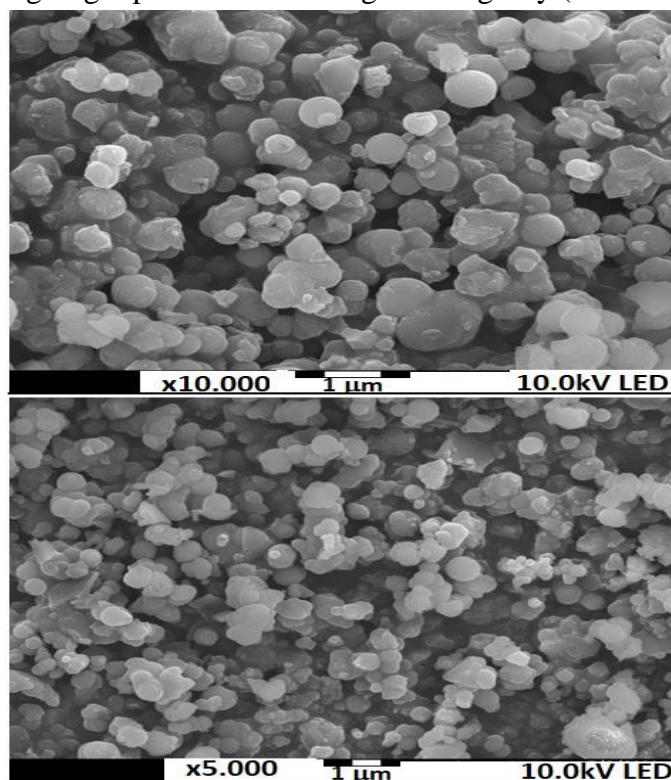


Figure 6. SEM images of Poly(PD)

## CONCLUSION

The chemical oxidation of 1,3-phenylenediamine dichloride resulted in an oxidatively coupled polymer poly(PD). An extended tail upto 800 nm observed in UV-Vis analysis, is consistent with the delocalization of electrons within the quinodal structure, which is facilitated by the straightening of the polymer chain. Due to its potential as a green light emitter with quantum yield of 11.2%, the oxidatively synthesized polymer can be a promising compound for the fabrication of display appliances and in bioscience applications. Additionally, the exceptional thermal stability of the polymer suggested to be used in the manufacture of electrical appliances requiring high- temperature insulation. These attributes highlighted the advantages of the chemically oxidative synthetic process, which provides simplicity in synthesis, environmental compatibility, chemical stability, and notable thermal and photophysical features. Analyzing and characterizing macromolecules synthesized through various catalysts and oxidative polymerization techniques applied to the monomer investigated in this study will provide valuable insights for future research.

## Conflict of Interest

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

## Author's Contributions

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

## REFERENCES

- Baran, N. Y. & Saçak, M. (2017). Synthesis, characterization and molecular weight monitoring of a novel Schiff base polymer containing phenol group: thermal stability, conductivity and antimicrobial properties. *Journal of Molecular Structure*, 1146, 104-112.
- Borole, D. D., Kapadi, U. R., Mahulikar, P. P., & Hundiwale, D. G. (2006). Conducting polymers: an emerging field of biosensors. *Designed Monomers and Polymers*, 9(1), 1–11.
- Cervini, R., Li, X.C., Spencer, G.W.C., Holme, A.B., Moratti, S.C. & Friend, R.H. (1997). Electrochemical and optical studies of PPV derivatives and poly(aromatic oxadiazoles), *Synthetic Metals* 84, 359-360.
- Chaoa, D., Chena, J., Lua, X., Chena, L., Zhang, W., & Wei, Y. (2005). SEM study of the morphology of high molecular weight polyaniline. *Synthetic Metals*, 150(1), 47-51.
- Ćirić-Marjanović, G., Konyushenko, E. N., Trchová, M., & Stejskal, J. (2008). Chemical oxidative polymerization of anilinium sulfate versus aniline: Theory and experiment. *Synthetic Metals*, 158, 200-211.
- da Rocha Rodrigues, R., da Silva, R. L. C. G., Caseli, L., & Péres, L. O. Conjugated polymers as Langmuir and Langmuir-Blodgett films: Challenges and applications in nanostructured devices. *Advances in Colloid Interface Science*, 285 (2020), Article 102277.
- Deng, X. Y. (2011). Light-emitting devices with conjugated polymers. *International Journal of Molecular Science*, 12, 1575-1594.
- Gerard, M., Chaubey, A., & Malhotra, B.D. (2002). Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 17(5), 345-359.
- Giraud, L., Grelier, S., Grau, E., Garel, L., Hadziioannou, G., Kauffmann, B., Cloutet, É., Cramail, H., & Brochon, C. (2022). Synthesis and characterization of vanillin-based  $\pi$ -conjugated polyazomethines and their oligomer model compounds. *Molecules*, 27, Article e4138.



- Hwang, K. H., Kim, D. H., Choi, M. H., Han, J. P., & Moon, D. K. (2016). Effect of side chain position and conformation of quinacridone–quinoxaline based conjugated polymers on photovoltaic properties, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 34, 66-75.
- Konyushenko, E. N., Stejskal, J., Šeděnková, I., Trchová, M., Sapurina, I., Cieslar, M. & Prokeš, J. (2006). Polyaniline nanotubes: conditions of formation, *Polymer International*, 55, 31-39.
- Li, S., Zhou, J., Noroozifar, M., & Kerman, K. (2021). Gold-Platinum Core-Shell Nanoparticles with Thiolated Polyaniline and Multi-Walled Carbon Nanotubes for the Simultaneous Voltammetric Determination of Six Drug Molecules. *Chemosensors*, 2021, 9, 24-46.
- Li, X. G., Duan, W., Huang, M. R., Yang, Y. L. Zhao, D. Y. & Dong, Q. Z. (2003). A soluble ladder copolymer from m-phenylenediamine and ethoxyaniline. *Polymer*, 44(19), 5579-5595.
- Marrocchi, A., Facchetti, A., Lanari, D., Petrucci, C., & Vaccaro, L. (2016). Current methodologies for a sustainable approach to  $\pi$ -conjugated organic semiconductors. *Energy & Environmental Science*, 9, 763-786.
- Mohilner, D. M., Adams, R. N. & Argersinger, W. J. (1962). Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 84, 3618-3622.
- Samanta, S., Roy, P. & Kar, P. (2016). Structure and properties of conducting poly(o-phenylenediamine) synthesized in different inorganic acid medium. *Macromolecular Research*, 24, 342–349.
- Samanta, S., Roy, P., & Kar, P. (2017). Synthesis of poly(o-phenylenediamine) nanofiber with novel structure and properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 28(7), 797-804.
- Shenashen, M. A., Okamoto, T., & Haraguchi, M. (2011). Study the effect of phenylenediamine compounds on the chemical polymerization of aniline. *Reactive and Functional Polymers*, 71(7), 766-773.
- Silva, R. N., Asquiere, E. R., & Fernandes, K. F. (2005). Immobilization of *Aspergillus niger* glucoamylase onto a polyaniline polymer. *Process Biochemistry*, 40(3-4), 1155-1159.
- Stejskal, J., Kratochvíl, P., & Špírková, M. (1995). Accelerating on the polymerization effect of some cation radicals of aniline. *Polymer*, 36(2), 4135-4140.
- Stejskal, J., Sapurina, I., Trchova, M., & Konyushenko, E. N. (2008). Oxidation of aniline: Polyaniline, granules, nanotubes, and oligoaniline microspheres. *Macromolecules*, 41, 3530-3536.
- Stilwell, D. E. & Park, S. M. (1988). Electrochemistry of Conductive Polymers: II . Electrochemical Studies on Growth Properties of Polyaniline. *Journal of the Electrochemical Society*, 135 (9), 2254-2262.
- Sulimenko, T., Stejskal, J., & Prokeš, J. (2001). Poly(phenylenediamine) Dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 236, 328-334.
- Tatum, W. K. & Luscombe, C. K. (2018).  $\pi$ -Conjugated polymer nanowires: advances and perspectives toward effective commercial implementation. *Polymer Journal*, 50, 659-669.
- van Krevelen, D. W. (1975). Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials, *Polymer*, 16(8), 615-620.
- Wen, S., Wu, S., Li, J., & Qu, A. (2019). Determinant factors of photocatalytic hydrogen evolution activity for Schiff base conjugated polymers. *Chemical Engineering Journal*, 374, 1055-1063.
- Williams, A. T. R., Winfield, S. A., & Miller, J. N. (1983). Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer. *Analyst*, 108, 1067-1071.



- Yang, H., Wipf, D. O., & Bard, A. J. (1992). Application of rapid scan cyclic voltammetry to a study of the oxidation and dimerization of N,N-dimethylaniline in acetonitrile, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 331(1-2), 913-924.
- Yang, D. & Mattes, B. R. (2002). Poly aniline emeraldine base in N-methyl-2-pyrrolidinone containing secondary amine additives: a rheological investigation of solutions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(23), 2702-2713.
- Zhuang, B., Wang, X., Zhang, Q., Liu, J., Jin, Y., & Wang, H. (2021). Nanoengineering of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for boosting electrochemical applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 232, Article 111357.
- Zoromba, M. S. & Abdel-Aziz, M. (2017) Ecofriendly method to synthesize poly(*o*-aminophenol) based on solid state polymerization and fabrication of nanostructured semiconductor thin film. *Polymer*, 120, 20-29.
- Zoromba, M. S. (2017). Novel and economic acid-base indicator based on (*p*-toluidine) oligomer: Synthesis; characterization and solvatochromism applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 187, 61-67.
- Zou, F. & Huang, X. (2018). Electropolymerization in proton-functionalized anilinium salts/glycol deep eutectic solvents. *Journal of Materials Science*, 53(11), 8132-8140..

**To Cite:** Akocak, S. (2025). Innovative design, synthesis, and *In silico* evaluation of bis-ureido substituted antipyrine derivatives: Molecular modeling and ADME insights. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 264-278.

**Innovative Design, Synthesis, and *In Silico* Evaluation of Bis-Ureido Substituted Antipyrine Derivatives: Molecular Modeling and ADME Insights**

Süleyman AKOCAK<sup>1\*</sup>

**Highlights:**

- Antipyrine
- *In silico*
- ADME
- Bis-ureido
- Anticholinesterase

**Keywords:**

- Antipyrine
- *In silico*
- ADME
- Bis-ureido
- Anticholinesterase

**ABSTRACT:**

Molecular docking is a computational modeling technique that predicts the interactions between molecules of interest and certain protein structures. This approach estimates binding affinities and visualizes bond interactions, making it a useful tool for drug discovery. Molecular docking helps to rationally design new therapeutic medicines by offering insight into potential binding connections between molecular structures prior to laboratory testing. ADME investigations supplement molecular docking by assessing the pharmacokinetic features of the examined compounds, consequently determining their eligibility as possible therapeutic candidates. In this study, we show the creative design, synthesis, and *In silico* evaluation of a novel series of bis-ureido substituted antipyrine derivatives, with a focus on their potential as cholinesterase inhibitors. Using molecular modeling tools, we combined the bis-ureido group with the antipyrine drug to improve the pharmacological properties of these molecules. The newly synthesized compounds were comprehensively characterized by spectroscopic approaches, including FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>13</sup>C-NMR, followed by molecular docking experiments to analyze their interactions with acetylcholinesterase (AChE) and butyrylcholinesterase (BChE). Additionally, *In silico* ADME assessments were performed to determine the compounds' pharmacokinetic characteristics and drug-likeness properties. Notably, compound **10** showed strong binding affinities against AChE and BChE, with binding energies of -14.47 and -11.75 kcal/mol, respectively. The docking data revealed high binding affinities, indicating a significant inhibitory potential for both AChE and BChE. This study points out the need of combining molecular docking and ADME investigations in contemporary pharmaceutical design and development.

<sup>1</sup> Suleyman AKOCAK ([Orcid ID: 0000-0003-4506-5265](https://orcid.org/0000-0003-4506-5265)), Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Adiyaman University, Adiyaman, Türkiye

\*Corresponding Author: Süleyman AKOCAK, e-mail: sakocak@adiyaman.edu.tr

## INTRODUCTION

Alzheimer's disease (AD) is a progressive neurological disorder that causes cognitive decline, loss of memory, and dementia (Reale et al. 2018; Türkeş et al. 2022a). According to the World Alzheimer Report, around 50 million individuals worldwide currently have been impacted by Alzheimer's disease, with that number expected to triple to 152 million by 2050 (2024; Breijyeh et al. 2020). Despite its growing prevalence, there is no conclusive cure or treatment for Alzheimer's disease (Deture and Dickson 2019; Lane, Hardy, and Schott 2018).

The natural history of Alzheimer's disease is complicated and multifaceted, with numerous pathways contributing to its origin and progression. These include beta-amyloid plaque buildup, chronic inflammation, oxidative stress, disruption of metal ion homeostasis, and tau protein aggregation (Kumar et al., 2018). Deficits in neurotransmitters acetylcholine (ACh) and butyrylcholine (BCh) may contribute to cognitive deterioration in AD patients (Işık and Beydemir 2022). Inhibiting acetylcholinesterase (AChE) and butyrylcholinesterase (BChE), enzymes responsible for the breakdown of ACh and BCh, is a well acknowledged therapeutic method for treating these neurotransmitter difficulties (Lolak et al. 2020; Taslimi et al. 2018; Budak et al. 2017). Cholinesterase inhibitors may improve the concentration of these neurotransmitters at synapses by blocking these enzymes, thereby contributing in the restoration of cholinergic neurotransmission and cognitive function (Walczak-Nowicka and Herbet 2021; Yang, Zou, and Wang 2023). This idea underlies the current first-line treatments for Alzheimer's disease symptoms, including rivastigmine, galantamine, and donepezil. While these drugs can be beneficial in some cases, they are frequently linked with negative side effects such as nausea, gastrointestinal disturbances, diarrhea, muscle weakness, syncope, and weight loss. Given these limitations, there is an urgent need to develop novel cholinesterase inhibitors that are not only more effective but also have fewer adverse effects (Kandimalla and Reddy 2017; Walczak-Nowicka and Herbet 2021; Yang et al. 2023).

Multifunctional molecules with notable pharmacological activity have been produced by functionalizing the pyrazole core with amino substituents at different locations (Ansari et al. 2016; Pérez-Fernández, Goya, and Elguero 2013; Akocak et al. 2023). In drug discovery, aminopyrazoles in particular have become a very useful and adaptable scaffold (Lusardi, Spallarossa, and Brullo 2023). Some derivatives incorporate the amino function into other heterocyclic systems, and these compounds can have a range of amino group configurations, from substituted amino groups to free amino groups (-NH<sub>2</sub>).

Antipyrine (AP), first synthesized by Knorr in 1883 (Knorr 1883), has caused significant and long-term interest in the scientific community, particularly in studies involving its derivatives, known as antipyrine derivatives (APDs) (Nishio et al. 2005; Rostom et al. 2009). These compounds have attracted interest due to their wide range of biological actions, making them extremely valuable in medicinal chemistry.

Extensive research has been conducted to investigate the diverse therapeutic potentials of APDs, including their antitumor properties (Marengo et al. 2020), antimicrobial effects (Mamaghani et al. 2015), antiviral capabilities (Youssef et al. 2023), and role as analgesic and anti-inflammatory agents (El-Feky et al. 2015). The diversity of APDs in regulating numerous biological pathways highlights their significance in therapeutic development. Their ability to modulate cellular responses across various biological systems has led to their acceptance as model compounds for studying drug

interactions and biological mechanisms (Ansari et al. 2016; Antunes-Ricardo et al. 2022; Lusardi et al. 2023).

Beyond their traditional applications, antipyrene derivatives continue to be critical molecular frameworks for the development of new drugs. Their diverse bioactivity not only has a chance to treat chronic diseases such as cancer, infections, and inflammatory disorders, but it also sets the basis for the development of more targeted and efficient drugs (Abbas et al. 2023; Akhmadiev et al. 2021; Fatima et al. 2024). This ongoing research focus on APDs reflects their importance of enhancing our understanding of how drugs behave and processing pharmacological profiles for a wide range of clinical applications.

Our research group recently showed the powerful cholinesterase inhibition displayed by a class of aromatic and heterocyclic mono- and bis-ureido-substituted benzenesulfonamide derivatives (Akocak et al. 2021; Lolak et al. 2023; Tekeli et al. 2022; Tekeli et al. 2024). Building on these compounds' significant inhibitory potential, our current study aims to further innovate by introducing bis-ureido substitutions into the antipyrene framework. With an emphasis on their effectiveness as cholinesterase inhibitors, this method seeks to synthesize new antipyrene compounds and extensively assess their biological functions. Additionally, *In silico* methods like molecular docking studies will be used to thoroughly assess their ADME (absorption, distribution, metabolism, and excretion) profiles. By predicting and optimizing the compounds' interactions with important biological targets, these computational techniques will help us better understand the compounds' pharmacokinetic characteristics and possible therapeutic uses. The goal of this research is to help create more effective and selective treatments for neurodegenerative illnesses like Alzheimer's by combining computer analysis and rational medication design.

## MATERYAL VE METOT

### Chemistry

4-aminoantipyrene (2 mmol) was initially dissolved in 10–15 mL of acetonitrile, after which it was sequentially reacted with various bis-isocyanates (1 mmol). The specific bis-isocyanates used were 1,4-phenylene diisocyanide for **A1**, 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) for **A2**, 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate for **A3**, 4-methyl-1,3-phenylene diisocyanate for **A4**, and 1,5-Diisocyanatonaphthalene for **A5**. The resultant mixture was stirred at room temperature for around 6 hours before being gently heated to 50 °C to complete the reaction, which was confirmed by thin-layer chromatography (TLC). After completion, the precipitated product was carefully filtered, washed with 50 mL of diethyl ether to eliminate impurities, and then dried under vacuum conditions. The final purified products were thoroughly characterized using various spectroscopic and analytical techniques. Scheme 1 illustrates the total synthetic pathway for these reactions.

1,1'-(1,4-phenylene)bis(3-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)urea) (**6**)

Yield: 78.35 %; Color: white solid; Melting Point: >300 °C; FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3327, 3306 (NH), 1650 (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, δ ppm): 8.45 (s, 2H, -NH-), 8.32 (s, 2H, -NH-), 7.50-7.45 (m, 5H, Ar-H), 7.35-7.29 (m, 5H, Ar-H), 7.27-7.23 (m, 4H, Ar-H), 3.05 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2.14 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz, δ ppm): 162.45, 152.24, 138.37, 134.21, 133.42, 129.15, 123.35, 121.53, 118.42, 114.26, 35.40, 17.68.

1,1'-(methylenebis(4,1-phenylene))bis(3-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)urea) (**7**)

Yield: 72.18 %; Color: white solid; Melting Point: 245-246 °C; FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3335, 3298 (NH), 1640 (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, δ ppm): 8.20 (s, 2H, -NH-), 8.00 (s, 2H, -NH-), 7.90 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.81 (s, 2H, Ar-H), 7.49-7.45 (m, 4H, Ar-H), 7.38-7.34 (m, 4H, Ar-H), 7.31-7.29 (m, 4H, Ar-H), 7.15 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (t, 2H, Ar-H), 3.02 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 2H, -CH<sub>2</sub>-), 2.19 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz, δ ppm): 162.63, 152.46, 138.44, 138.20, 135.50, 130.58, 129.52, 126.62, 123.82, 121.14, 113.00, 36.70, 17.69, 11.71.

1,1'-(3,3'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(3-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)urea) (**8**)

Yield: 69.35 %; Color: white solid; Melting Point: 276-277 °C; FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3326, 3292 (NH), 1645 (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, δ ppm): 8.36 (s, 2H, -NH-), 8.04 (s, 2H, -NH-), 7.66 (s, 2H, Ar-H), 7.62 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (t, 3H, Ar-H), 7.35-7.31 (m, 3H, Ar-H), 7.25 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.21 (s, 2H, Ar-H), 7.17 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.64 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 3.04 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz, δ ppm): 162.69, 152.44, 145.97, 135.71, 129.65, 128.43, 128.25, 127.60, 127.18, 124.79, 124.46, 123.54, 122.16, 115.02, 36.08, 17.88, 11.76.

1,1'-(4-methyl-1,3-phenylene)bis(3-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)urea) (**9**)

Yield: 62.48 %; Color: white solid; Melting Point: >300 °C; FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3308, 3287 (NH), 1640 (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, δ ppm): 8.33 (s, 2H, -NH-), 8.08 (s, 2H, -NH-), 7.89 (s, 1H, Ar-H), 7.68 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, Ar-H), 7.55-7.51 (m, 3H, Ar-H), 7.45-7.38 (m, 3H, Ar-H), 7.21 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.08-7.02 (m, 2H, Ar-H), 3.01 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2.03 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz, δ ppm): 162.11, 152.33, 138.36, 133.15, 132.68, 129.73, 129.42, 123.54, 123.12, 121.64, 120.53, 119.32, 118.15, 117.52, 113.42, 35.63, 17.32, 11.66.

1,1'-(naphthalene-1,5-diyl)bis(3-(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)urea) (**10**)

Yield: 74.54 %; Color: white solid; Melting Point: 296-297 °C; FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3291, 3264 (NH), 1643 (C=O); <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz, δ ppm): 8.28 (s, 2H, -NH-), 8.02 (s, 2H, -NH-), 7.86 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.62-7.58 (m, 3H, Ar-H), 7.47 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.39-7.35 (m, 3H, Ar-H), 7.23 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H, Ar-H), 7.01-6.98 (m, 2H, Ar-H), 3.02 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 125 MHz, δ ppm): 162.41, 152.65, 139.43, 133.27, 130.19, 129.33, 128.62, 123.17, 121.58, 120.29, 119.49, 118.23, 117.15, 113.67, 35.42, 17.55, 11.40.

### Molecular modelling and ADME(T) predictions

The AutoDock 4.2 molecular docking software was used to investigate the best binding interactions of the newly synthesized bis-ureido substituted antipyrene derivatives (**6-10**) against AChE and BChE. The three-dimensional (3D) structures of AChE (PDB ID: 4EY7) (Cheung et al. 2012) and BChE (PDB ID: 6QAA) (Meden et al. 2019) were obtained from the Protein Data Bank (PDB) and used as the target enzymes in docking examinations.

The molecular structures of the antipyrene derivatives were first created with ChemDraw and then exported to sdf format. These structures were subsequently transformed to PDB format using the Avogadro 1.2 program (Muglu et al. 2024). During this stage, energy minimization was performed, torsional flexibility of the ligands was investigated, and the files were then transformed into PDBQT format using AutoDock tools to prepare them for the docking simulation (Durgun et al. 2024; Durmaz et al. 2023; Lolak et al. 2024).



In order to identify the most advantageous binding modes between the ligands and the target enzymes, the molecular docking procedure was carried out using AutoDock 4.2. In order to explore possible binding sites over the target proteins' whole surface, a blind docking technique was used during the grid creation step (Durmaz et al. 2023). The optimization examine was the Lamarckian Genetic approach (LGA), which produced 100 docking runs for each ligand with a population size of 300 individuals, a maximum of 2,500,000 energy evaluations, and up to 54,000 generations (Yilmaz et al. 2023; Yasar et al.2021).

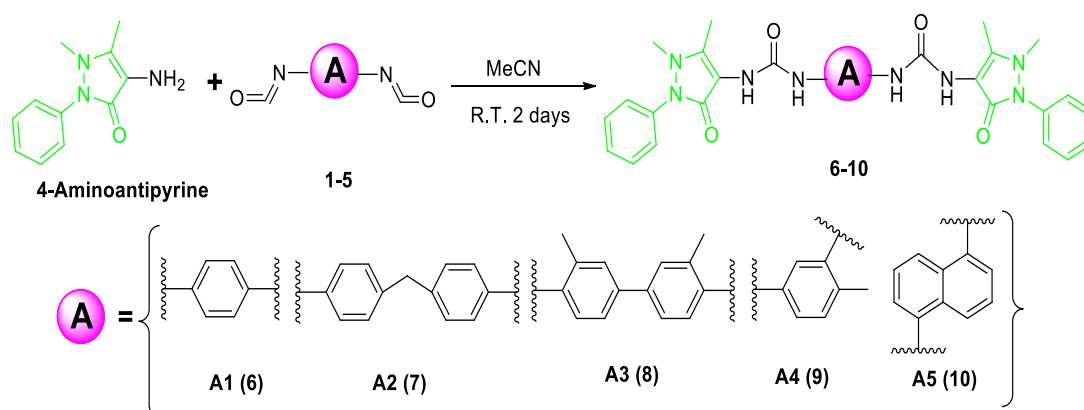
In the best docking conformations, the lowest docked binding free energy was accepted as the preferred binding pose of each compound. Inference and visualization of docking outcomes were carried out by BIOVIA Discovery Studio Visualizer 2020. The aforementioned tools were key in generating quality visual representations of the docked structures, allowing for a deeper understanding of the bis-ureido substituted antipyrene derivatives binding interactions with the target enzymes. SwissADME web tool was used for further evaluation of the physicochemical, pharmacokinetic, and solubility (ADME) properties of the synthesized compounds. The platform generates an assessment of the bioavailability, metabolic stability and solubility potential of each compound, which are necessary characteristics to assess drug candidates. Additionally, *in silico* toxicity prediction tools, including ProTox-II server are also highly used for preliminary toxicity estimates due to their easy accessibility and higher performance. ProTox-II enables the prediction of key toxicological profiles, including hepatotoxicity, neurotoxicity, nephrotoxicity, carcinogenicity, immunotoxicity, and clinical toxicity. By evaluating these multiple toxicological attributes, the overall drug toxicity profile can be more thoroughly understood. Table 2 presents a detailed interpretation of the compounds, summarizing their predicted toxicological profiles for a more informed evaluation.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Chemistry

Scheme 1 depicts the general synthesis process for producing bis-ureido substituted antipyrene derivatives. These chemicals were synthesized using a previously disclosed process from our research group (Akocak et al. 2021; Lolak et al. 2023; Tekeli et al. 2022; Tekeli et al. 2024). In summary, the procedure comprises the conjugation of 4-aminoantipyrene with bis-isocyanates, which yields bis-ureido-substituted antipyrene derivatives. Chemical diversity was achieved by using various aromatic bis-isocyanates, including 1,4-phenylene diisocyanide for **A1**, 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) for **A2**, 3,3'-dimethyl-4,4'-biphenylene diisocyanate for **A3**, 4-methyl-1,3-phenylene diisocyanate for **A4**, and 1,5-Diisocyanatonaphthalene for **A5**. The reaction was carried out in acetonitrile as the solvent under mild conditions ranging from room temperature (RT) to 50 °C. After completion, the white precipitate was filtered and carefully washed with diethyl ether to assure purity. The final products were subjected to comprehensive characterization using a variety of spectroscopic and analytical techniques, including FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, and melting point methods. This multi-technique approach provided precise structural verification and confirmed the successful synthesis of the target compounds.

Furthermore, the reaction conditions were modified to maximize yield and purity, resulting in highly reproducible bis-ureido derivatives. The mild temperature range used during the reaction emphasizes the synthetic process's efficiency and scalability. These characteristics make the synthetic route a reliable and efficient method for producing new compounds with potential biological applications.

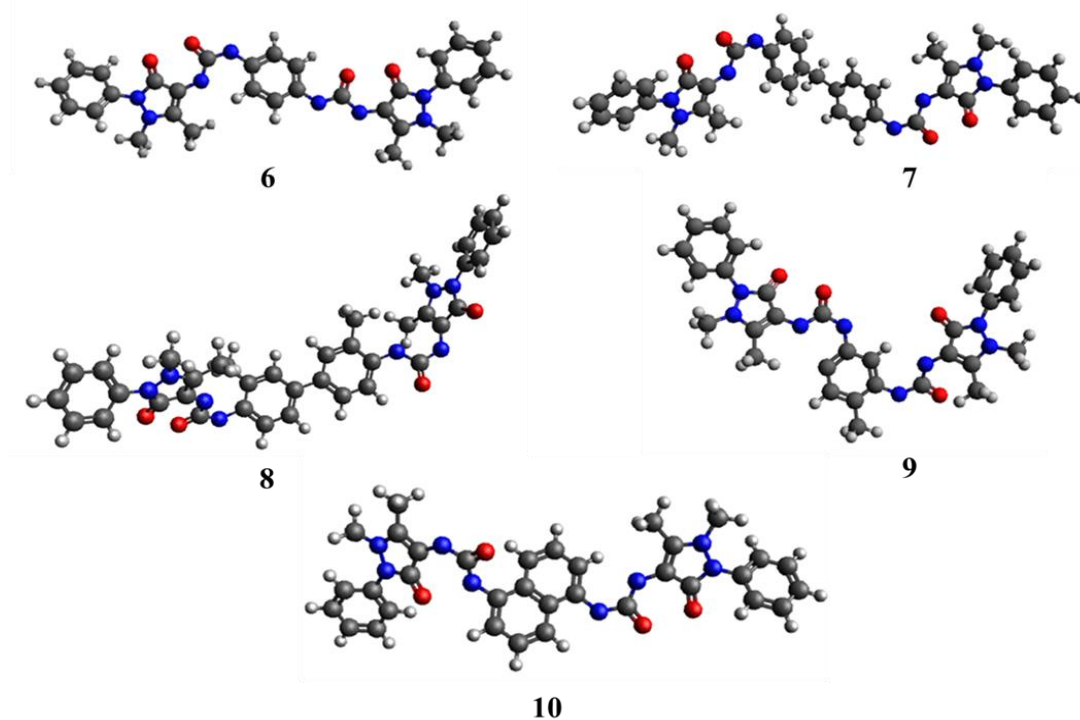


**Scheme 1.** General Synthetic Route for the Synthesis of Novel Bis-ureido Substituted Antipyrene Derivatives (6-10)

In order to offer comprehensive information into the spectroscopic characterisation of the synthesized compounds, FT-IR spectra of the starting materials and bis-ureido derivatives were collected using U-ATR in the region of 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Sharp C=O vibrations were recorded between 1650-1640  $\text{cm}^{-1}$ , consistent with previous findings. In the  $^1\text{H-NMR}$  spectra, individual -NH- peaks of the ureido group appeared as singlets at 8.20-8.45 and 8.00-8.32 ppm, whereas aromatic protons were detected as singlet, doublet, triplet, or multiplet signals at 7.90-6.64 ppm. Antipyrene's -NCH<sub>3</sub> and -CH<sub>3</sub> signals were detected as singlets at 3.05-3.01 ppm and 2.24-2.14 ppm. The  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra revealed a constant carbonyl (C=O) peak around 162 ppm, indicating effective synthesis. These results are consistent with our previous studies and validate the structural strength of the synthesized compounds (Akocak et al. 2021; Lolak et al. 2023; Tekeli et al. 2022; Tekeli et al. 2024).

### Ligand optimization

The molecular structures of the newly synthesized bis-ureido substituted antipyrene derivatives were first drawn with ChemDraw software. These structures were optimized for molecular modeling using the Avogadro 1.2 software, which transformed them to PDB format. During this conversion, energy minimization was used to achieve the molecules' most stable conformations (Figure 1). Furthermore, the ligands' torsional flexibility was carefully investigated to ensure an accurate description of their dynamic behavior. This stage was critical for determining the most effective binding interactions with biological targets in future molecular docking experiments. The rigorous energy minimization and flexibility analysis provided the basis for reputable *In silico* evaluation, offering that the produced structures were appropriate for comprehensive docking simulations and additional ADME characterization. These processes provided a robust foundation for the computational assessment of the bis-ureido substituted antipyrene derivatives' biological activity, particularly in their interaction with target enzymes such as AChE and BChE.



**Figure 1.** 3D Structures of Optimized Ligands Novel Bis-ureido Substituted Antipyrene Derivatives (**6-10**) by Avogadro 1.2 Software

### Molecular docking

The AutoDock Vina software was used to investigate the binding interactions and affinities of the new bis-ureido substituted antipyrene derivatives (**6-10**) with acetylcholinesterase (AChE, PDB ID: 4EY7) and butyrylcholinesterase (BChE, PDB ID: 6QAA). The docking simulations revealed that compound **10** had the highest binding affinity for AChE, with a predicted binding energy of -14.47 kcal/mol, whereas compound **9** had the strongest binding to BChE, with a binding energy of -11.78 kcal/mol (Table 1). Docking studies revealed that hydrogen bonds,  $\pi$ -interactions, and van der Waals forces stabilized these ligand-enzyme complexes (Figures 2 and 3).

**Table 1.** The Docking Scores of Novel Bis-ureido Substituted Antipyrene Derivatives (**6-10**)

Compound ID	Binding Energy (kcal/mol) AChE (PDB ID: 4EY7)	Inhibition Constant	Binding Energy (kcal/mol) BChE (PDB ID: 6QAA)	Inhibition Constant
<b>6</b>	-12.95	320.56 pM	-11.46	3.96 nM
<b>7</b>	-12.75	448.35 pM	-11.10	7.26 nM
<b>8</b>	-14.12	44.62 pM	-11.56	3.34 nM
<b>9</b>	-12.88	359.79 pM	-11.78	2.30 nM
<b>10</b>	-14.47	24.69 pM	-11.75	2.42 nM
Donepezil	-11.88	1.95 nM	-9.77	69.16 nM

In the present research, all newly synthesized compounds (**6-10**) were docked into AChE's active site in order to identify the most promising candidates. As demonstrated in Table 1, all compounds exhibited better inhibition properties as compared with standard drug donepezil (binding energy of -11.88 kcal/mol). More specifically, compound **10** has the highest binding energy of -14.47 kcal/mol, indicating a strong inhibitory activity. Compound **8** additionally showed a high binding affinity, with a binding energy of -14.12 kcal/mol. Figure 2 shows an in-depth evaluation of the docking results, highlighting crucial interactions between the synthesized molecules and essential amino acid residues

in the AChE active region. Trp86, Tyr124, Ser125, Trp286, Leu289, Ser293, Val294, Arg296, Phe338, and Tyr341 were discovered to play important roles in the stability of ligand-enzyme complexes. In the case of AChE, the pyrazole moiety of the antipyrine scaffold exhibited strong hydrogen bonding interactions with Tyr124, Ser125, and Ser293, contributing to the high binding affinity observed for compound **10** (Figure 2).

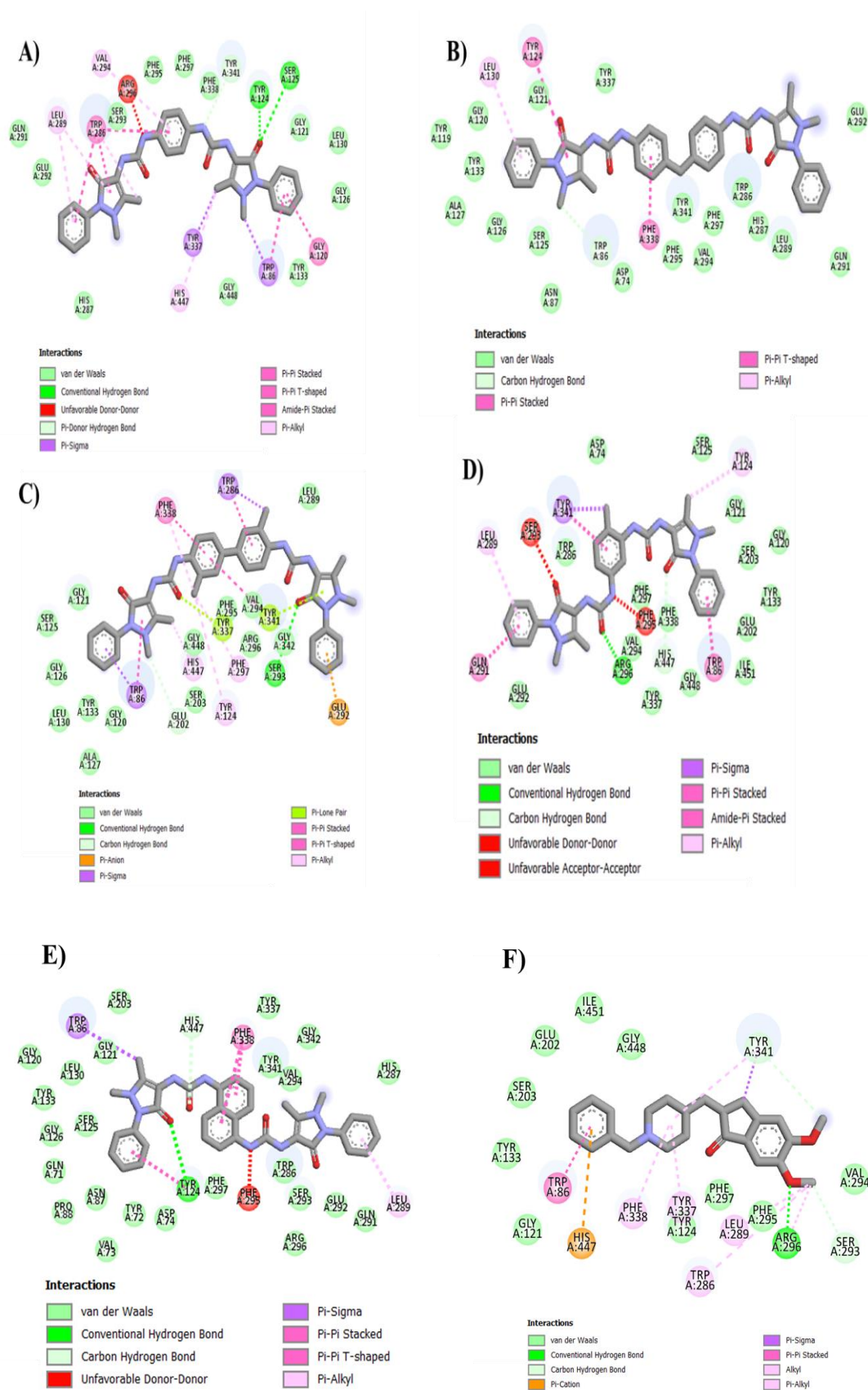
In this investigation, all produced compounds (**6-10**) were subjected to molecular docking studies to identify their binding interactions with BChE, with the goal of selecting the most promising inhibitors. The results showed that all compounds had similar inhibitory action, with binding affinities ranging from -11.10 to -11.78 kcal/mol, indicating promise as BChE inhibitors. All produced compounds had higher binding affinities than donepezil, the reference drug. Compound **9** had the most significant action, with a binding energy of -11.78 kcal/mol, as shown in Table 1. This finding identifies compound **9** as the most potent molecule in the series, indicating a strong contact with the target site and potential as a possible lead molecule for future development as a cholinesterase inhibitor. The docking studies revealed that compound **9** built several strong  $\pi$ -interactions, such as  $\pi$ - $\sigma$ ,  $\pi$ - $\pi$  stacking, and  $\pi$ - $\pi$  T-shaped interactions, which contributed significantly to its high binding affinity. These interactions were predominantly stabilized by critical amino acid residues in the BChE active site, including Trp82, Phe229, Pro285, Ala328, Tyr332, and His438. These residues were crucial in stabilizing the compound within the enzyme's binding pocket, notably through aromatic interactions, which increased compound **9**'s overall inhibitory potency.

Comparable docking studies have been reported in the literature for synthesized compounds targeting cholinesterase enzymes. For instance, novel  $\beta$ -lactam derivatives were synthesized and evaluated as acetylcholinesterase (AChE) inhibitors using PDB ID: 4EY7, yielding docking scores of -9.0234 and -9.8652 kcal/mol for compounds **5a** and **5b**, respectively (Fahim et al. 2021). In another study by Medetalibeyoğlu et al., novel 4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives demonstrated potent AChE inhibition, with compounds **4e** and **4g** exhibiting exceptional binding energies of -12.0 kcal/mol (Medetalibeyoğlu et al. 2023). Additionally, butyrylcholinesterase (BuChE, PDB ID: 6QAA) was docked with **SPH4**, showing a binding energy of -9.56 kcal/mol (Lolak et al. 2022). These findings highlight the relevance of molecular docking in confirming inhibitory activity and binding affinities for cholinesterase inhibitors.

The constant binding affinities reported across the series of bis-ureido substituted antipyrine derivatives indicate that these compounds are well-optimized for efficient inhibition of AChE and BChE. Among the investigated chemicals, **9** and **10** demonstrated superior binding interactions, making them especially appealing candidates for further research. Their strong  $\pi$ -interactions and favorable binding energies highlight their potential as therapeutic agents for cholinesterase-related illnesses namely Alzheimer's disease.

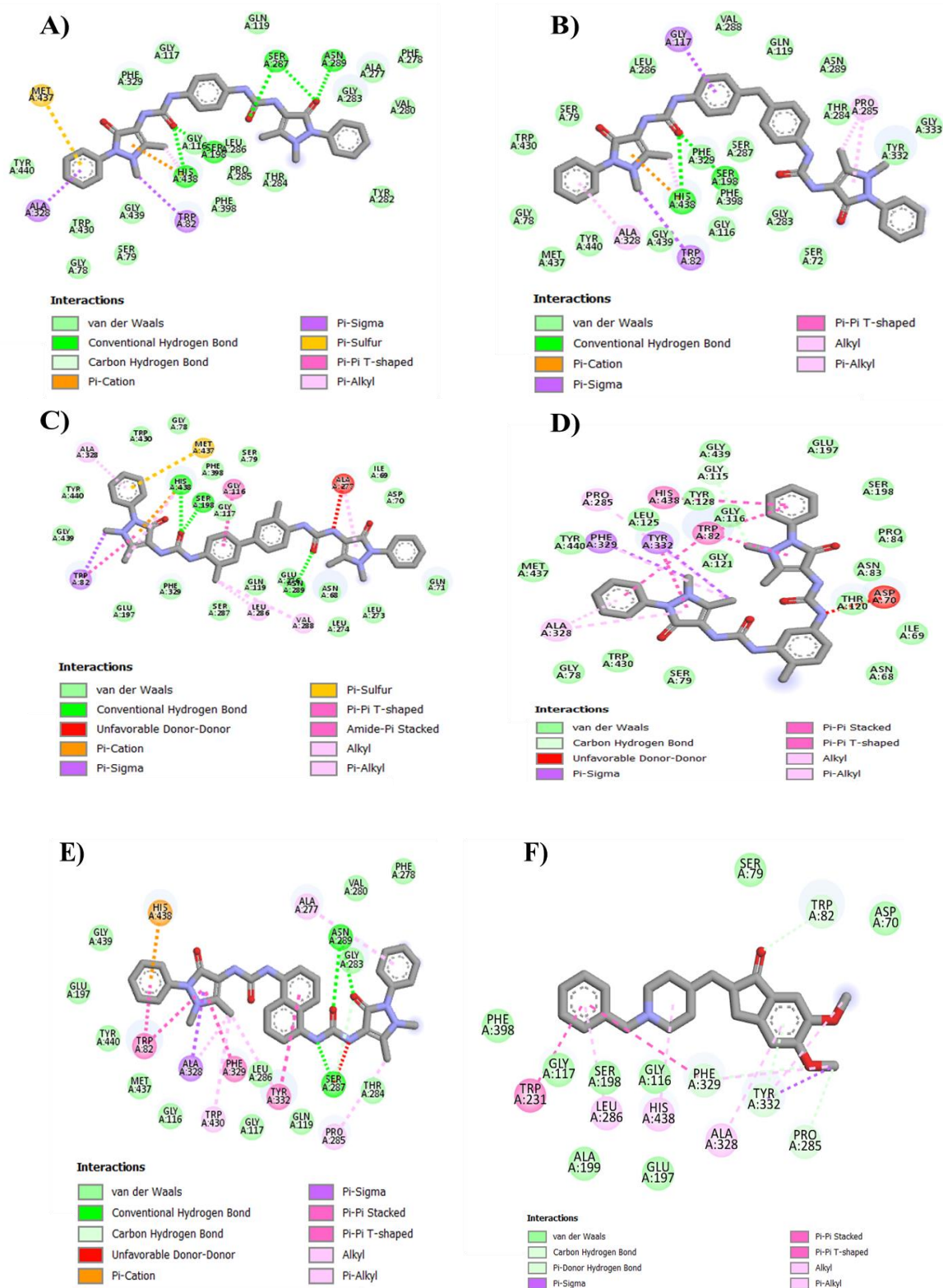
Our molecular docking data show that the structural design of these molecules promotes stable and efficient interactions with enzymes, making them attractive lead molecules in drug design efforts. The favorable interactions with essential amino acids in enzyme active areas emphasize their importance in therapeutic applications. Moving ahead, detailed structure-activity relationship (SAR) studies will be required to optimize the inhibitory characteristics of these derivatives, which will improve their efficacy and selectivity. Future biochemical investigations should include pharmacokinetics and toxicity profiling to optimize these newly synthesized compounds for possible therapeutic applications. This study offers the framework for further investigation of bis-ureido substituted antipyrine derivatives in the treatment of neurodegenerative diseases.





**Figure 2.** 2D Interactions of Novel Bis-ureido Substituted Antipyrene Derivatives (**6-10**) and Donepezil (**F**) with Amino Acids of the AChE Enzyme (PDB ID:4EY7) Binding Site

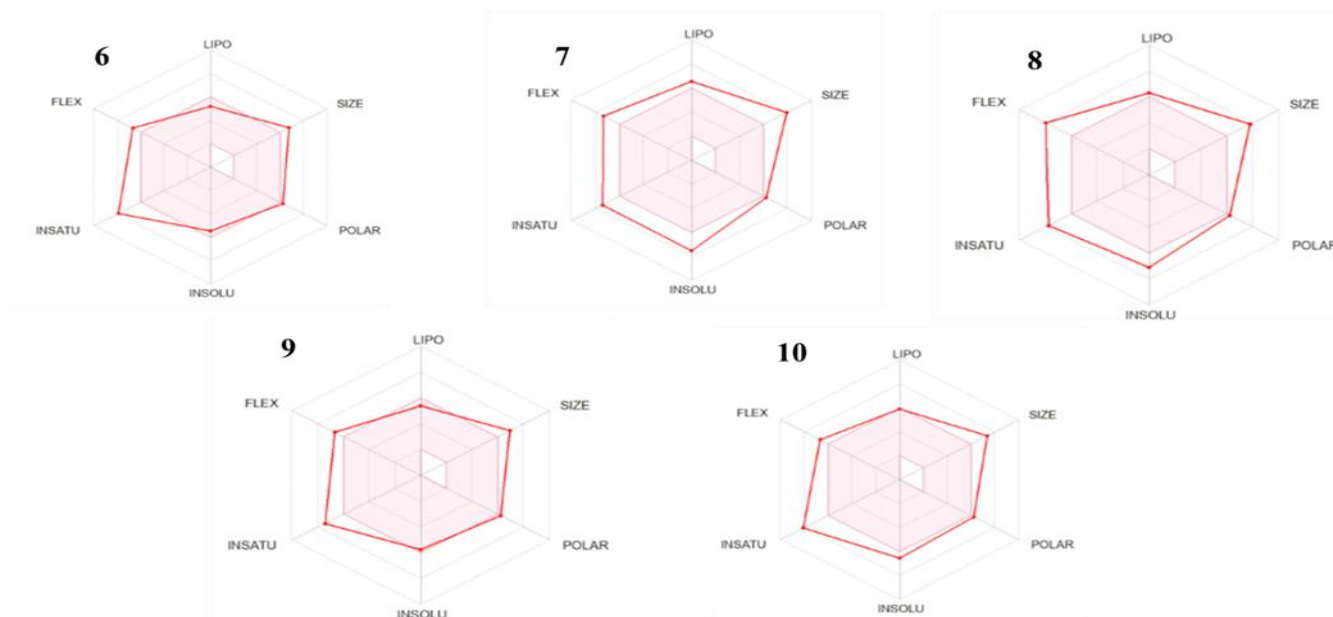




**Figure 3.** 2D Interactions of Novel Bis-ureido Substituted Antipyrene Derivatives (**6-10**) and Donepezil (**F**) with Amino Acids of the BChE Enzyme (PDB ID:6QAA) Binding Site

**Table 2.** *In silico* pharmacokinetic properties and toxicity prediction of novel bis-ureido substituted antipyrene derivatives (6-10).

Properties	Parameters	Compound 6	Compound 7	Compound 8	Compound 9	Compound 10
Physicochemical properties	MW (g/mol)	566.61	656.73	670.76	580.64	616.67
	Heavy atoms	42	49	50	43	46
	Aromatic heavy atoms	28	34	34	28	32
	Rotatable atoms	10	12	11	10	10
	H-bond acceptors	4	4	4	4	4
	H-bond donars	4	4	4	4	4
	Molar refractivity	163.51	192.97	198.88	168.48	181.02
Lipophilicity	M Log P	3.94	5.04	5.21	4.13	4.53
Water solubility	LogS (ESOL)	-5.45	-7.11	-7.52	-5.76	-6.57
	Solubility	Moderately soluble	Poorly soluble	Poorly soluble	Moderately soluble	Poorly soluble
Pharmacokinetics	BBB permeant	No	No	No	No	No
	CYP1A2 inhibitor	No	Yes	No	No	Yes
	CYP2C19 inhibitor	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
	CYP2C9 inhibitor	Yes	No	No	Yes	No
	CYP3A4 inhibitor	No	No	No	Yes	No
Druglikeness	Lipinski violation	2	3	3	2	3
	Ghose violation	3	3	4	3	3
	Veber violation	Yes	No	No	Yes	Yes
	Bioavailability score	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
Medicinal chemistry	Synthetic accessibility	4.00	4.55	4.69	4.24	4.24
Organ toxicity	Hepatotoxicity	Active	Active	Active	Active	Active
	Neurotoxicity	Active	Active	Active	Active	Active
	Nephrotoxicity	Inactive	Inactive	Inactive	Inactive	Inactive
Toxicity end points	Carcinogenicity	Inactive	Inactive	Inactive	Inactive	Inactive
	Immunotoxicity	Inactive	Inactive	Inactive	Inactive	Inactive
	BBB-barrier	Active	Active	Active	Active	Active
	Clinical toxicity	Active	Active	Active	Active	Active
	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	2300	1556	2300	2300	2300



**Figure 4.** Bioavailability Radar Plot Illustrating the Optimal Physicochemical Parameters for Synthesized Compounds (6-10), Providing a Visual Representation of Key Factors That Influence Drug Absorption and Efficacy

To acquire a better understanding of the ADME properties of our synthesized compounds, we performed a thorough investigation using the SWISSADME website. This extensive investigation, shown in Table 2, provides essential information about the drug-likeness and pharmacokinetic characteristics of the newly synthesized bis-ureido substituted antipyrine derivatives (6-10). In addition to pharmacokinetic evaluation, determining possible toxicity is an important parameter in the drug discovery process. For predicting toxicity profiles, we used the ProTox-II server, a dependable and easy-to-use *In silico* tool. ProTox-II allowed us to estimate a variety of preliminary toxicity metrics, such as hepatotoxicity, neurotoxicity, nephrotoxicity, carcinogenesis, immunotoxicity, and clinical toxicity. By taking into account different toxicological factors, we were able to create a thorough toxicity profile for each compound. The results, summarized in Table 2, provide a comparative interpretation of the safety profiles for these synthesized compounds, highlighting their potential suitability as therapeutic agents.

## CONCLUSION

In summary, this study emphasizes the successful design and synthesis of a novel class of bis-ureido substituted antipyrine derivatives, indicating their potential as cholinesterase inhibitors. Using molecular docking and *In silico* ADME evaluations, we were able to anticipate substantial binding affinities between these compounds and important enzymes involved in neurodegenerative disorders. The strong inhibitory efficacy discovered, particularly with compound 10, highlights the compounds' potential as new Alzheimer's disease therapeutics. This study stresses the importance of incorporating computational methods such as molecular docking and ADME analysis into the drug discovery process, providing a more efficient approach to identifying potent drug candidates with good pharmacokinetic properties.

## Conflict of Interest

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

## REFERENCES

- Abbas, Samir Y., Maha M. Abd El-Aziz, Samir M. Awad, and Mosaad S. Mohamed. (2023). Synthesis and Evaluation of Antipyrene Derivatives Bearing a Thiazole Moiety as Antibacterial and Antifungal Agents. *Synthetic Communications* 53(21):1812–1822.
- Akhmadiev, Nail S., Ekaterina S. Mescheryakova, Vnira R. Akhmetova, Veronica R. Khairullina, Leonard M. Khalilov, and Askhat G. Ibragimov. (2021). Synthesis, Crystal Structure and Docking Studies as Potential Anti-Inflammatory Agents of Novel Antipyrene Sulfanyl Derivatives. *Journal of Molecular Structure* 1228:129734.
- Akocak, Suleyman, Nebih Lolak, Simone Giovannuzzi, and Claudiu T. Supuran. (2023). Potent and selective carbonic anhydrase inhibition activities of pyrazolones bearing benzenesulfonamides *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 95:129479.
- Akocak, Suleyman, Parham Taslimi, Nebih Lolak, Mesut Işık, Mustafa Durgun, Yakup Budak, Cüneyt Türkeş, İlhami Gülçin, and Şükrü Beydemir. (2021). Synthesis, Characterization, and Inhibition Study of Novel Substituted Phenylureido Sulfaguanidine Derivatives as  $\alpha$ -Glycosidase and Cholinesterase Inhibitors. *Chemistry and Biodiversity* 18(4):e2000958.
- 2024 Alzheimer's disease facts and figures. *Alzheimer's Dement.* 2024;20(5):3708–3821. Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/alz.13809>
- Ansari, Anam, Abad Ali, Mohd Asif, and Shamsuzzaman. (2016). Review: Biologically Active Pyrazole Derivatives. *New Journal of Chemistry* 41(1):16–41.
- Antunes-Ricardo, Marilena, Chiara Brullo, Debora Caviglia, Andrea Spallarossa, Silvana Alfei, Scott G. Franzblau, Bruno Tasso, and Anna Maria Schito. (2022). Microbiological Screening of 5-Functionalized Pyrazoles for the Future Development of Optimized Pyrazole-Based Delivery Systems. *Pharmaceutics*, (9):1770.
- Brejyeh, Zeinab, Rafik Karaman, Diego Muñoz-Torrero, and Roman Dembinski. (2020). Comprehensive Review on Alzheimer's Disease: Causes and Treatment. *Molecules* 25(24):5789.
- Budak, Yakup, Umit M. Kocyigit, Meliha Burcu Gurdere, Kezban Ozcan, Parham Taslimi, İlhami Gulcin, and Mustafa Ceylan. (2017). Synthesis and investigation of antibacterial activities and carbonic anhydrase and acetyl cholinesterase inhibition profiles of novel 4,5-dihydropyrazol and pyrazolyl-thiazole derivatives containing methanoisindol-1,3-dion unit. *Synthetic Communications*.47(24):2313-2323.
- Cheung J, Rudolph MJ, Burshteyn F, Cassidy MS, Gary EN, Love J, et al. (2012). Structures of Human Acetylcholinesterase in Complex with Pharmacologically Important Ligands. *Journal of Medicinal Chemistry*. 55(22):10282-10286.
- Deture, Michael A., and Dennis W. Dickson. (2019). The Neuropathological Diagnosis of Alzheimer's Disease. *Molecular Neurodegeneration* 14(1):1–18.
- Durgun, Mustafa, Suleyman Akocak, Nebih Lolak, Fevzi Topal, Umit M. Kocyigit, Cüneyt Türkeş, Mesut Işık, and Sukru Beydemir. (2024). Design and Synthesis of Pyrazole Carboxamide Derivatives as Selective Cholinesterase and Carbonic Anhydrase Inhibitors: Molecular Docking and Biological Evaluation. *Chemistry and Biodiversity*. 21(2):e202301824.
- Durmaz L, Gulcin I, Taslimi P, Tuzun B. (2023). Isofraxidin: Antioxidant, Anti-carbonic Anhydrase, Anti-cholinesterase, Anti-diabetic, and *in Silico* Properties. *ChemistrySelect*. 8(34):e202300170.
- El-Feky, Said A. H., Zakaria K. Abd El-Samii, Nermine A. Osman, Jasmine Lashine, Mohamed A. Kamel, and Hamdy Kh Thabet. (2015). Synthesis, Molecular Docking and Anti-Inflammatory Screening of Novel Quinoline Incorporated Pyrazole Derivatives Using the Pfitzinger Reaction II. *Bioorganic Chemistry* 58:104–116.
- Fahim, Asmaa M., Ahmad M. Farag, Arif Mermer, Hacer Bayrak, and Yakup Sirin. (2021). Synthesis of novel  $\beta$ -lactams: Antioxidant activity, acetylcholinesterase inhibition and computational studies. *Journal of Molecular Structure*. 1233:130092.
- Fatima, Mahwish, Bharath Rathna Kumar. P, Venu Priya. R, and Sunil Kumar Kadiri. (2024). Synthesis,



- Characterization and Antioxidant Activity of Some New Antipyrene Derived Schiff Bases. *Asian Journal of Research in Chemistry* 73–77. doi: 10.52711/0974-4150.2024.00014.
- Işık, Mesut, and Şükrü Beydemir. (2022). AChE mRNA Expression as a Possible Novel Biomarker for the Diagnosis of Coronary Artery Disease and Alzheimer's Disease, and Its Association with Oxidative Stress. *Archives of Physiology and Biochemistry* 128(2):352–539.
- Kandimalla, Ramesh, and P. Hemachandra Reddy. (2017). Therapeutics of Neurotransmitters in Alzheimer's Disease. *Journal of Alzheimer's Disease* 57(4):1049–1069.
- Knorr L. (1883). Einwirkung von Acetessigester auf Phenylhydrazin. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. 16(2):2597-2599.
- Kumar, Devendra, Ankit Ganeshpurkar, Dileep Kumar, Gyan Modi, Sanjeev Kumar Gupta, and Sushil Kumar Singh. (2018). Secretase Inhibitors for the Treatment of Alzheimer's Disease: Long Road Ahead. *European Journal of Medicinal Chemistry* 148:436–452.
- Lane, C. A., J. Hardy, and J. M. Schott. (2018). Alzheimer's Disease. *European Journal of Neurology* 25(1):59–70.
- Lolak, Nebih, Cüneyt Türkeş, Süleyman Akocak, Hatice Esra Duran, Mesut Işık, Mustafa Durgun, and Şükrü Beydemir. (2024). Interactions of novel 1,3-diaryltriazene-sulfamethazines with carbonic anhydrases: Kinetic studies and in silico simulations. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 761:110181.
- Lolak, Nebih, Süleyman Akocak, Mustafa Durgun, Hatice Esra Duran, Adem Necip, Cüneyt Türkeş, Mesut Işık, and Şükrü Beydemir. (2023). Novel Bis-Ureido-Substituted Sulfaguanidines and Sulfisoxazoles as Carbonic Anhydrase and Acetylcholinesterase Inhibitors. *Molecular Diversity* 27(4):1735–1749.
- Lolak, Nebih, Mehmet Boga, Gorkem Deniz Sonmez, Muhammed Tuneg, Aslinur Dogan, and Süleyman Akocak. (2022). *In Silico* Studies and DNA Cleavage, Antioxidant, Acetylcholinesterase, and Butyrylcholinesterase Activity Evaluation of Bis-Histamine Schiff Bases and Bis-Spinaceamine Substituted Derivatives. *Pharmaceutical Chemistry Journal*. 55:1338–1344.
- Lolak, Nebih, Süleyman Akocak, Cüneyt Türkeş, Parham Taslimi, Mesut Işık, Şükrü Beydemir, İlhami Gülçin, and Mustafa Durgun. (2020). Synthesis, Characterization, Inhibition Effects, and Molecular Docking Studies as Acetylcholinesterase,  $\alpha$ -Glycosidase, and Carbonic Anhydrase Inhibitors of Novel Benzenesulfonamides Incorporating 1,3,5-Triazine Structural Motifs. *Bioorganic Chemistry* 100:103897.
- Lusardi, Matteo, Andrea Spallarossa, and Chiara Brullo. (2023). Amino-Pyrazoles in Medicinal Chemistry: A Review. *International Journal of Molecular Sciences* 24(9):7834.
- Mamaghani, Manouchehr, Roghayeh Hossein Nia, Farhad Shirini, Khalil Tabatabaeian, and Mehdi Rassa. (2015). An Efficient and Eco-Friendly Synthesis and Evaluation of Antibacterial Activity of Pyrano[2,3-c]Pyrazole Derivatives. *Medicinal Chemistry Research* 24(5):1916–1926.
- Marengo, Barbara, Elda Meta, Chiara Brullo, Chiara de Ciucis, Renata Colla, Andrea Speciale, Ombretta Garbarino, Olga Bruno, and Cinzia Domenicotti. (2020). Biological Evaluation of Pyrazolyl-Urea and Dihydro-Imidazopyrazolyl-Urea Derivatives as Potential Anti-Angiogenetic Agents in the Treatment of Neuroblastoma. *Oncotarget* 11(37):3459–3472.
- Meden A, Knez D, Jukic M, Brazzolotto X, Grsic M, Pisljar A, et al. (2019). Tryptophan-derived butyrylcholinesterase inhibitors as promising leads against Alzheimer's disease. *Chemical Communications*. 55:3765-3768.
- Medetallibeyoglu, Hilal, Fikret Turkan, Sevda Manap, Ercan Bursal, Murat Beytur, Abdulmelik Aras, Onur Akyıldırım, Gul Kotan, Ozlem Gursoy Kol, and Haydar Yuksek. (2023). Synthesis and acetylcholinesterase enzyme inhibitory effects of some novel 4,5-Dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-one derivatives; an *in vitro* and *in silico* study. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*. 41(10): 4286-4294.
- Muglu H, Yakan H, Erdogan M, Topal F, Topal M, Turkes C, Beydemir S. (2024). Novel asymmetric biscarbothioamides as Alzheimer's disease associated cholinesterase inhibitors: synthesis, biological



- activity, and molecular docking studies. *New Journal of Chemistry*. 48:10979-10989.
- Nishio, Makoto, Masanori Matsuda, Fumiyoshi Ohyanagi, Yukitohi Sato, Sakae Okumura, Daisuke Tabata, Akinobu Morikawa, Ken Nakagawa, and Takeshi Horai. (2005). Antipyridine Test Predicts Pharmacodynamics in Docetaxel and Cisplatin Combination Chemotherapy. *Lung Cancer* 49(2):245–251.
- Pérez-Fernández, Ruth, Pilar Goya, and José Elguero. (2013). A Review of Recent Progress (2002-2012) on the Biological Activities of Pyrazoles. *Arkivoc* 2014(2):233–293.
- Reale, Marcella, Erica Costantini, Marta Di Nicola, Chiara D'Angelo, Sara Franchi, Marco D'Aurora, Maria Di Bari, Viviana Orlando, Sabrina Galizia, Serena Ruggieri, Liborio Stupia, Claudio Gasperini, Ada Maria Tata, and Valentina Gatta. (2018). Butyrylcholinesterase and Acetylcholinesterase Polymorphisms in Multiple Sclerosis Patients: Implication in Peripheral Inflammation. *Scientific Reports* 8(1):1319.
- Rostom, Sherif A. F., Ibrahim M. El-Ashmawy, Heba A. Abd El Razik, Mona H. Badr, and Hayam M. A. Ashour. (2009). Design and Synthesis of Some Thiazolyl and Thiadiazolyl Derivatives of Antipyridine as Potential Non-Acidic Anti-Inflammatory, Analgesic and Antimicrobial Agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 17(2):882–895.
- Taslimi, Parham, Cüneyt Caglayan, Vagif Farzaliyev, Oruj Nabiyev, Afsun Sujayev, Fikret Turkan, Ruya Kaya, and İlhami Gülçin. (2018). Synthesis and Discovery of Potent Carbonic Anhydrase, Acetylcholinesterase, Butyrylcholinesterase, and  $\alpha$ -Glycosidase Enzymes Inhibitors: The Novel N,N'-Bis-Cyanomethylamine and Alkoxyethylamine Derivatives. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology* 32(4):e22042.
- Tekeli, Tuba, Nebih Lolak, Yener Tekeli, Esra Bozgeyik, Deniz Akın Anakok, Servet Cete, İlhami Gülçin, and Süleyman Akocak. (2024). Bis-Ureido-Substituted Benzenesulfonamides: Evaluation of Their Antibacterial, Anticholinesterase, and Cytotoxicity Properties. *ChemistrySelect*. 9(23):e202400485.
- Tekeli, Yener, Nebih Lolak, Gorkem Deniz Sonmez, Tuba Tekeli, and Süleyman Akocak. (2022). Antibacterial, Antioxidant and DNA Cleavage Activity Evaluation of Substituted Phenylureido Sulfaguanidine and Sulfamethazine Derivatives. *Pharmaceutical Chemistry Journal* 56(3):345–349.
- Türkeş, Cüneyt, Süleyman Akocak, Mesut Işık, Nebih Lolak, Parham Taslimi, Mustafa Durgun, İlhami Gülçin, Yakup Budak, and Şükrü Beydemir. (2022). Novel Inhibitors with Sulfamethazine Backbone: Synthesis and Biological Study of Multi-Target Cholinesterases and  $\alpha$ -Glucosidase Inhibitors. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics* 40(19):8752–8764.
- Walczak-Nowicka, Łucja Justyna, and Mariola Herbet. (2021). Acetylcholinesterase Inhibitors in the Treatment of Neurodegenerative Diseases and the Role of Acetylcholinesterase in Their Pathogenesis. *International Journal of Molecular Sciences* 22(17):9290.
- Yang, Zhenqi, Yong Zou, and Lifeng Wang. (2023). Neurotransmitters in Prevention and Treatment of Alzheimer's Disease. *International Journal of Molecular Sciences* 24(4):3841. doi: 10.3390/IJMS24043841.
- Yasar U, Gonul I, Turkes C, Demir Y, Beydemir S. (2021). Transition-Metal Complexes of Bidentate Schiff-Base Ligands: In Vitro and In Silico Evaluation as Non-Classical Carbonic Anhydrase and Potential Acetylcholinesterase Inhibitors. *ChemistrySelect*. 6(29):7278-7284.
- Yilmaz A, Koca M, Boga M, Kurt A, Ozturk T. (2023). Synthesis of Novel Oxime and Benzofuran Chemical Frameworks Possessing Potent Anticholinesterase Activity: A SAR Study Related to Alzheimer Disease. *ChemistrySelect*. 8(30):e202302058.
- Youssef, Youssef M., Mohammad E. Azab, Galal A. Elsayed, Amira A. El-Sayed, Aya I. Hassaballah, Mounir M. El-Safty, Reem A. Soliman, and Eman A. E. El-Helw. (2023). Synthesis and Antioxidant, Antimicrobial, and Antiviral Activity of Some Pyrazole-Based Heterocycles Using a 2(3H)-Furanone Derivative. *Journal of the Iranian Chemical Society* 20(9):2203–2216.

**Atf İçin:** Mandev, E. (2025). Termoelektrik Buzdolaplarında Çoklu Düzenlemenin ve Elektrik Gücünün Soğutma Performansına Etkilerinin Deneysel Olarak İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 279-290.

**To Cite:** Mandev, E. (2025). Experimental Investigation of the Effects of Multiple Configurations and Electrical Power on the Cooling Performance of Thermoelectric Refrigerators. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 279-290.

## Termoelektrik Buzdolaplarında Çoklu Düzenlemenin ve Elektrik Gücünün Soğutma Performansına Etkilerinin Deneysel Olarak İncelenmesi

Emre MANDEV

### **Öne Çıkanlar:**

- Termoelektrik soğutucuların performans analizi
- Çoklu düzenleme ve uygulanan gerilim soğutma performansına etkileri
- Deneysel çalışma

### **Anahtar Kelimeler:**

- Termoelektrik
- Soğutucu
- Performans katsayısı
- Soğutma performansı
- Soğutma yükü

### **ÖZET:**

Termoelektrik (TE) soğutma teknolojisi, kompakt ve hafif yapısı ile taşınabilir soğutma sistemlerinde popüler bir çözüm sunmaktadır. Bu çalışmada, TE soğutucuların soğutma performansı ve enerji verimliliği üzerinde çeşitli tasarım parametrelerinin etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Araştırmada, aktif modül sayısı (1 ila 3 arasında) ve uygulanan besleme gerilim (8, 10 ve 12 V) gibi kritik değişkenlerin sistem performansına etkileri deneysel olarak ele alınmaktadır. Bu deneysel parametreler farklı soğutma hacimleri için incelenerek sonuçlar detaylandırılmıştır. Ayrıca bu parametrelerin soğutma kapasitesi, sıcaklık düşümü, COP ve enerji tüketimi üzerindeki etkileşimleri ortaya koyularak, TE soğutma teknolojisinin performanslarını geliştirme yollarını araştırılmıştır. Elde edilen bulgular daha büyük soğutma hacimlerinde termodinamik açıdan daha verimli TE soğutma sistemlerinin uygulanabileceğini göstermektedir. Buna karşın küçük hacimlerde daha düşük kararlı hal sıcaklıkları elde edilmiştir. Ayrıca uygulanan besleme geriliminin geometrik parametrelere göre optimize edilmesi gerekliliği ortaya çıkmış ve en etkili soğutma yükü 10 V besleme gerilimi ve 3P modu için elde edilmiştir. Sonuç olarak, bu çalışma, termoelektrik soğutma sistemlerinin tasarımı ve işletilmesinde karşılaşılan zorlukları aşmak için kritik parametrelerin derinlemesine anlaşılmasının önemini vurgulamaktadır. Aktif modül sayısı ve uygulanan besleme geriliminin optimizasyonu, bu teknolojinin farklı uygulama alanlarına uyum sağlamasını ve enerji verimliliğini artırarak daha geniş bir kullanım potansiyeline ulaşmasını sağlayacak temel unsurlardır.

## Experimental Investigation of the Effects of Multiple Configurations and Electrical Power on the Cooling Performance of Thermoelectric Refrigerators

### **Highlights:**

- Performance analysis of thermoelectric coolers
- Effects of multiple arrangements and applied voltage on cooling performance
- Experimental study

### **Keywords:**

- Thermoelectric
- Refrigeration
- Coefficient of performance
- Cooling performance
- Cooling load

### **ABSTRACT:**

Thermoelectric (TE) cooling technology offers a popular solution for portable cooling systems due to its compact and lightweight structure. This study experimentally investigates the impact of various design parameters on the cooling performance and energy efficiency of TE coolers. The effects of critical variables such as the number of active modules (ranging from 1 to 3) and the applied supply voltage (8, 10 and 12 V) on system performance have been experimentally evaluated. These experimental parameters were examined across different cooling volumes, with detailed results presented. Additionally, the interactions of these parameters with cooling capacity, temperature reduction, COP, and energy consumption were explored to identify ways to enhance the performance of TE cooling technology. The findings indicate that TE cooling systems can be more thermodynamically efficient in larger cooling volumes. On the other hand, lower steady-state temperatures were achieved in smaller volumes. It has also emerged that the applied supply voltage needs to be optimized according to geometric parameters, with the most effective cooling load obtained at a 10 V supply voltage and a 3P mode. In conclusion, this study underscores the importance of a thorough understanding of critical parameters to overcome the challenges encountered in the design and operation of thermoelectric cooling systems. The optimization of the number of active modules and the applied supply voltage are fundamental elements that will enable this technology to adapt to various application areas and achieve greater energy efficiency and broader usage potential.

## GİRİŞ

Soğutma sistemleri, günümüzde birçok sektörde kritik görevler icra etmektedir. Yiyecek ve içeceklerin saklanması, elektronik cihazların ve bileşenlerinin soğutulması, ilaçların belirli koşullarda depolanması gibi birçok alanda etkili soğutma sistemlerine olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır (Mirmanto ve ark., 2019). Geleneksel olarak, bu ihtiyacı karşılamak için kullanılan soğutma sistemleri genellikle sıkıştırma prensibine dayanan kompresörler barındırmaktadır. Ancak, bu sistemlerin nispeten büyük ve ağır bileşenler içermesi ve yüksek enerji tüketimleri; taşınabilir, hafif ve kompakt bir soğutma sistemi gerektiren bazı uygulamalarda yetersiz kalmaktadır (Afshari ve ark., 2016; Khanlari ve ark., 2020).

Bu bağlamda, termoelektrik (TE) soğutma sistemleri, mevcut buhar sıkıştırma sistemlerine alternatif bir çözüm sunmaktadır. Bu sistemler, taşınabilirlik ve bakım kolaylığı gibi avantajlar sunarak belirli uygulamalar için ideal bir seçenek olarak görülmektedir (Dai ve ark., 2003). Ancak, TE soğutma sistemlerinin performansı, özellikle performans katsayısı (COP) açısından bazı sınırlamalara sahiptir ve bu durum, TE soğutma teknolojisinin daha geniş bir kabulünü engellemektedir (Abdul-Wahab ve ark., 2009; Martínez ve ark., 2016). Bu nedenle, TE teknolojisinin soğutma uygulamalarındaki potansiyelini tam anlamıyla açığa çıkarmak için geliştirilmiş tasarım ve işletme stratejileri üzerine yapılan araştırmalar giderek daha büyük bir önem kazanmaktadır. Bu hususa örnek olarak Afshari ve ark. (2022), Mandev ve ark. (2023), Çolak ve ark. (2023), Muratçobanoğlu ve ark. (2024a) ve Umut ve Akal (2024) tarafından yürütülen çalışmalar gösterilebilir.

TE soğutuculara yönelik önemli mühendislik gelişmelerinden birinin incelendiği kapsamlı bir çalışma Gökçek ve Şahin (2017) tarafından ortaya konmuştur. Bu çalışmadaki TE soğutucular, sıcak taraftaki modülün soğutulmasında su kullanarak tasarlanmış bir mini kanal sistemiyle geliştirilmiştir. Bu sistem, farklı çalışma koşullarında COP değerlerinin gözlemlendiği bir dizi deney ile değerlendirilmiştir. Ayrıca, su akış hızları ve elektrik gerilim seviyeleri, sistem performansının optimize edilmesi için test süresince dikkatle ayarlanmıştır. Bir başka çalışmada ise çok aşamalı TE soğutucular tasarlanmış ve detaylı olarak incelenmiştir. Çok aşamalı TE soğutucu tasarımıyla soğutma oran ve COP değerinin artırılması hedeflenmiştir. Ayrıca bu çalışmada TE modülünü için kullanılan elektrik akımı ve enerji tüketimi Cheng ve ark. (2006) tarafından optimize edilmiştir.

Ohara ve ark. (2015) tarafından yapılan deneysel çalışma, taşınabilir bir termoelektrik aşı soğutma sistemi için optimize stratejiler sunulmaktadır. Bu çalışmada, termoelektrik modüllerin optimum akımını ve geometrisini belirlemek için bir modelleme yaklaşımı geliştirilmiştir. Prototip, geliştirilen model doğrultusunda inşa edilmiş ve minimum 3.4 °C sıcaklıkta aşılarda muhafaza edebilme kapasitesine sahip olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, modül geometrisinin optimize edilmesi ile güç tüketimini %50 azaltılırken sıcaklık farkını iki katına çıkarılabileceği öne sürülmüştür. Bu çalışma, taşınabilir aşı taşıma sistemlerinin geliştirilmesinde termoelektrik soğutmanın potansiyelini ortaya koymuştur. Muratçobanoğlu ve ark. (2024b) ise, sıvı soğutmalı ısı alıcıya sahip termoelektrik soğutucunun soğutma performansını inceleyen sayısal ve deneysel bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, hava-su mini termoelektrik soğutma sistemi tasarlanmış ve üretilmiştir. Farklı konfigürasyonlarda termoelektrik modüller kullanılarak ve farklı seviyede besleme gerilimleri uygulanarak gerçekleştirilen deneylerde, sistemin soğutma kapasitesi ve COP değerleri analiz edilmiştir. Ayrıca, sıvı akış hızının sistem performansı üzerindeki etkisi ve giriş-çıkış bölümleri arasındaki sıcaklık farkı değerlendirilmiştir. Bu çalışmada 0.011 kg/s kütle akış hızı ve 12 V besleme gerilimi koşullarında, TE soğutucusundaki modül sayısı 1'den 3'e çıkarıldığında soğutma yükünde maksimum %35 artış elde edilmiştir. Bir mini TE buzdolabı sisteminin üretildiği ve optimum çalışma koşullarının elde edildiği bir çalışma ise Çağlar

(2018) tarafından yürütülmüştür. Ana bileşen olarak bir Peltier modülünün kullanıldığı bu çalışmada buzdolabı olarak kullanılan soğutma odası, sıcak ve soğuk taraflarından Peltier-fan entegrasyonu ile donatılmıştır. Deneyler neticesinde soğutma odasının sıcaklığının 20 °C'den -18 °C'ye düşürülebileceği gösterilmiştir. Buna karşın COP değerinin çalışma sürecinde 0.3'ten 0.01'e kadar düştüğü ortaya konulmuştur. Tan ve ark. (2017) tarafından yapılan bir çalışmada ise TE soğutma sistemlerinin optimum çalışma koşullarını tahmin etmek için ikinci kanun analizleri gerçekleştirilmiştir. Termal iletkenlik, elektrik akımı ve soğutma sıcaklığı gibi farklı parametrelerin soğutma cihazının performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

TE soğutma performansını tasarlama ve optimize etme sürecinde termal, elektriksel ve geometrik parametreleri kapsamlı bir şekilde değerlendirildiği bir çalışma Hao ve ark. (2020) tarafından ortaya konmuştur. Bu çalışmada ise boyutsal analiz yöntemi kullanılarak TE soğutucunun performansını analiz etmek için boyutsuz soğutma gücü, çalışma akımı ve termal iletkenlik gibi boyutsuz katsayılar türetilmiştir. Çalışma akımı ile ilgili boyutsuz katsayıda dahil olmak üzere belirlenen tüm boyutsuz katsayıların, TE soğutma performansını iyileştirmek için önemli olduğu ve soğutma gücü, soğuk tarafın sıcaklığı ve enerji dönüşüm verimliliğinin bu katsayılara bağlı olduğu ileri sürülmüştür. Çalışma neticesinde deney ve simülasyon sonuçlarının uyumlu olduğu gösterilmiş ve ayrıca bu boyutsuz katsayıların TE soğutucunun kapsamlı analizi ve optimizasyonu için geçerli ve kullanışlı olduğunu belirtilmiştir.

Moazzez ve ark. (2020) ise otomobillerdeki klima sistemleri için bir alternatif olarak TE kullanımını inceleyen sayısal ve deneysel bir çalışma yapmışlardır. Elde edilen sonuçlar, kullanılan ısı emicilerin tasarımında uygun bir yaklaşımın soğutma sisteminin performansını artırabileceğini ortaya koymaktadır. Ayrıca sonuçlar soğutma performansının TE modüle uygulanan akım ve gerilim değerlerinden kuvvetli şekilde etkilendiğini göstermektedir.

TE soğutma, Peltier etkisi olarak bilinen fiziksel bir etkiyi kullanır. TE modüller, iki farklı iletken malzeme arasında bir sıcaklık farkı oluşturarak çalışırlar. TE modül üzerinden elektrik akımı geçirildiğinde, cihaz yüzeyleri arasında bir sıcaklık farkı oluşur ve bu fark elektrik gücünün artışıyla artar. Bu nedenle, bir yüzey soğuturken diğer yüzey ısınır. Bu prensip, sıcaklığı düşürmek veya artırmak amacıyla kullanılabilir. Yukarıdaki literatür özetinde de ortaya konulduğu gibi TE soğutucuların ve buzdolaplarının performansını artırmak için, akım ve gerilim optimizasyonu kritik bir rol oynamaktadır. Akım yoğunluğu ve gerilim düzeyi, TE modüllerin soğutma kapasitesini ve verimliliğini doğrudan etkiler. Bu nedenle, bu faktörlerin dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi, daha etkili ve enerji verimli TE soğutucuların tasarlanmasına olanak tanır. İşte bu sebeple bu çalışmada, farklı boyutlarda buzdolabı tipi hava-hava TE soğutma sistemleri tasarlanmış ve kurulmuştur. Bu termoelektrik buzdolapları üzerinde sistemin performansını artırmak amacıyla farklı Peltier modül diziliminin ve uygulanan geriliminin etkisi incelenmektedir. Bu çalışma, TE buzdolabı ve soğutma sistemlerinin verimliliğini artırmaya yönelik yeni yaklaşımları araştırmak ve gelecekteki uygulamalara katkı sağlamayı amaçlamaktadır.

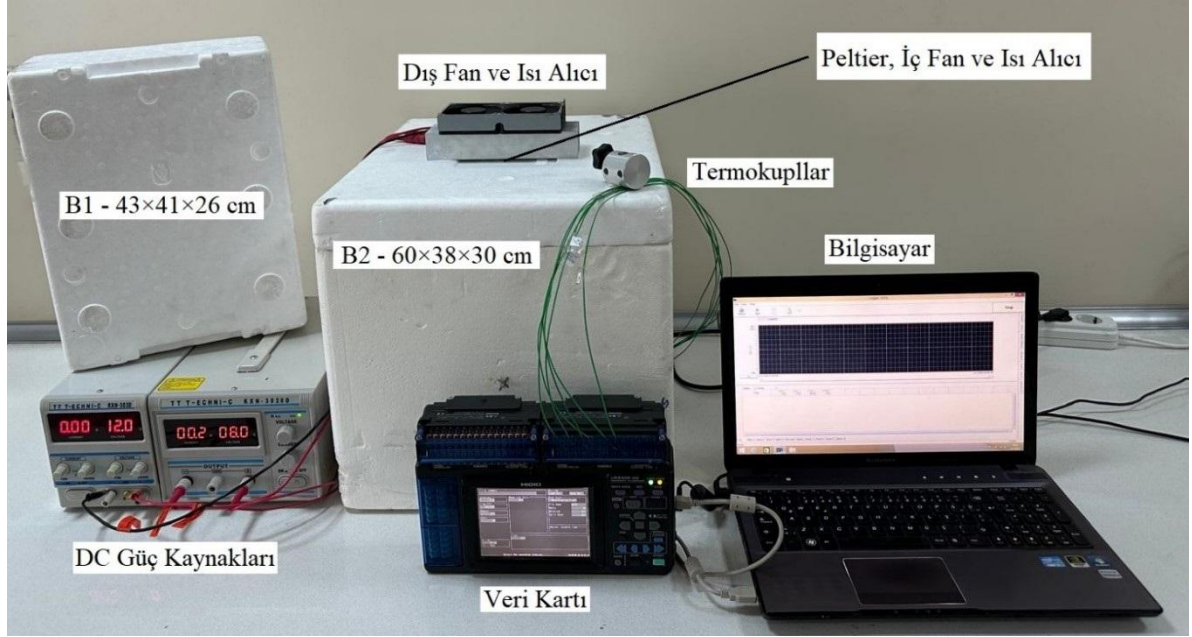
## MATERYAL VE METOT

### Deney Düzenekinin Kurulumu

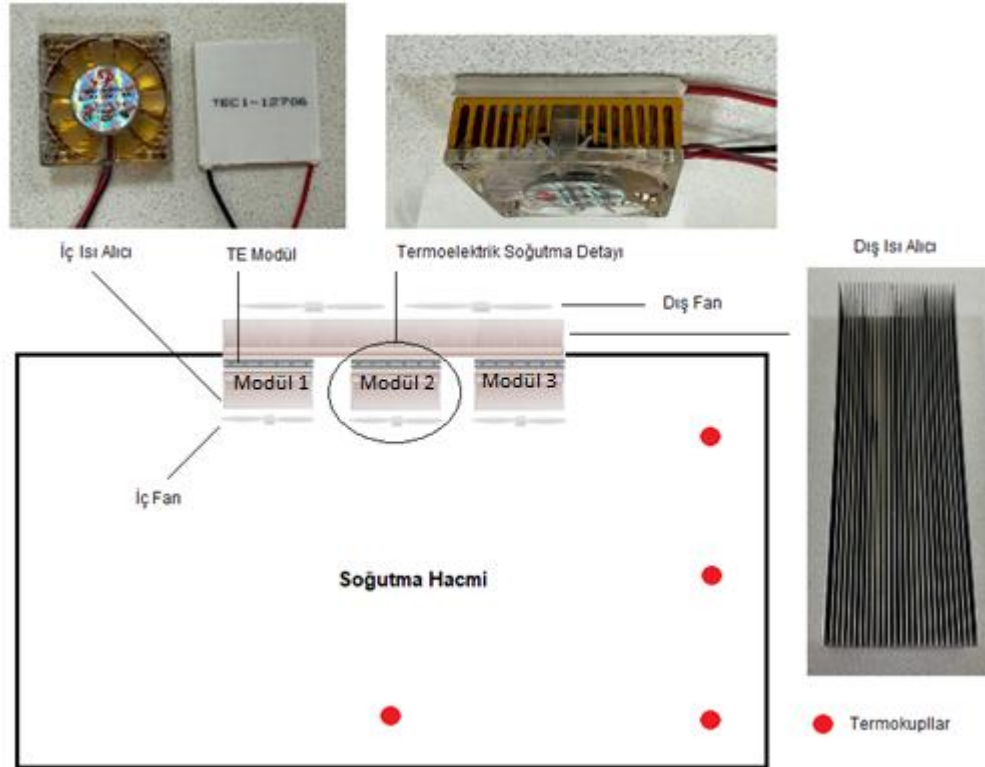
Bu çalışmada, TE soğutma sisteminin farklı çalışma koşulları altındaki performansını değerlendirmek için polistiren köpükten yapılmış iki farklı buzdolabı (soğutma odası) tasarlanmış ve üretilmiştir. Bu soğutma odalarının ölçüleri sırasıyla 43×41×26 cm (B1 – 0.046 m<sup>3</sup>) ve 60×38×30 cm'ye (B2 – 0.068 m<sup>3</sup>) karşılık gelmektedir. Belirtilen iki farklı soğutma odasının tasarlanmasının nedeni, termoelektrik modüllerin farklı hacimlerdeki performansını karşılaştırmak ve bu soğutma teknolojisinin



potansiyelini farklı soğutma hacimleri gerektiren uygulama alanları için değerlendirmektedir. Bu iki farklı hacim, soğutucuların termal performansını, soğutma kapasitesini ve enerji tüketim verimliliğini etkileyen faktörlerin daha iyi anlaşılmasını sağlamak için kullanılmıştır. Soğutma odasında kullanılan polistiren malzemenin termal iletkenliği  $0.039 \text{ W/mK}$ 'dir. Bu malzeme, 40 mm kalınlığında soğutma odasının tamamında kullanılmıştır. Bu kullanım ile ısı kayıpları ihmal edilebilir düzeylere düşürülmüştür. Havadan havaya TE buzdolabı deney düzeneğimin görseli Şekil 1'de sunulmaktadır. Ayrıca bazı detayları içeren şematik bir görsel ise Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 1. TE buzdolabı deney düzeneği fotoğrafı



Şekil 2. TE buzdolabı deney düzeneği şematik resmi ve detayları



**Termoelektrik Buzdolaplarında Çoklu Düzenlemenin ve Elektrik Gücünün Soğutma Performansına Etkilerinin Deneysel Olarak İncelenmesi**

Şekilde görüldüğü üzere soğutma hacminin üst bölümünde yer alan TE modüllerinin üzerine iç ve dış ısı alıcılar olmak üzere genişletilmiş yüzeyler ilave edilmiştir. Bu ısı alıcılar etkin bir ısı transferi sağlamak ve yüksek taşınım katsayıları elde etmek amacıyla fanlar ile desteklenmiştir. Bu şekilde havadan havaya zorlanmış taşınım mekanizmasıyla ısı transferi sağlanmıştır. İç ve dıştaki ısı değiştiricilerinin ölçüleri sırasıyla 4×4×1 cm ve 20×7×3.5 cm olarak seçilmiştir. Peltier ile her iki yönde bulunan ısı alıcıların, ısıl temas direncine sebebiyet verebilecek katı temas yüzeyleri bulundurduğu görülmektedir. Bu yüzeylerdeki ısıl temas direncini bertaraf amacıyla HY510 ısı transfer macunu kullanılmıştır. Soğutma sistemlerinin ana bileşenleri ise olarak, 40×40×4 mm boyutlarındaki TEC1-12706 tipi TE modülleri seçilmiştir. Deneyler boyunca bu modüller 8V, 10V ve 12V besleme gerilimleri çalıştırılmıştır. Ayrıca deneyler tek (1P), çift (2P) ve üçlü (3P) modül dizilimleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TE modüllerin çalışma durumlarının ve dizilim modlarının detayları aşağıda çizelge halinde sunulmuştur (Çizelge 1).

**Çizelge 1.** TE modüllerin çalışma durumları

TE Modül 1	Çalışma Durumu			Dizilim Modu
	TE Modül 2	TE Modül 3		
✓	✗	✗		1P Modu
✓	✓	✗		2P Modu
✓	✓	✓		3P Modu

\*TE: Termoelektrik

Soğutma odaları içindeki sıcaklık değişimleri, farklı hacimlerdeki soğutma odaları içerisine konumlandırılmış dörder adet termokupl kullanılarak izlenmiştir. Burada kullanılan termokupllar K-tipi olarak seçilmiştir ve ölçüm doğrulukları %1 olarak verilmektedir. Ayrıca kullanılmadan önce termokupllar -10 ila 48 °C arasındaki 3 °C aralıklarla kalibre edilmiş ve hesaplamalarda kullanılmak üzere kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Soğutma odalarından elde edilen veriler, 0.01 °C çözünürlüğe sahip Hioki LR8402-20 model veri kaydedici ile bilgisayara aktarılmıştır. Burada kaydedilen sıcaklık verilerinin ortalamaları alınarak analizler ve hesaplamalarda kullanılmıştır. TE modüllerin ve fanların güç beslemesinde DC güç kaynaklarından yararlanılmıştır. Ayrıca, bu cihazların enerji tüketimini hesaplamak için akım ve gerilim değerleri de deneyler boyunca kaydedilmiştir. Deney düzeneğinin kurulumunda kullanılan ekipmanların teknik özelliklerine dair bazı detaylar ve ölçüm belirsizlikleri aşağıda Çizelge 2’de sunulmuştur.

**Çizelge 2.** Ekipmanların teknik özellikleri ve ölçüm belirsizlikleri

Ekipman	Teknik Özellikler	Ölçüm Belirsizlik
DC Güç Kaynakları	TT Technic marka, RXN-3020 ve KXN-3020D model, Gerilim Çıkışı: 0-30 V, Akım Çıkışı: 0-20 A, Tek kanallı	±3mV ±2mA
Termokupllar	Pozitif tel (Kromel - NiCr): Yeşil, Negatif tel (Alumel - NiAl): Beyaz K-tipi, kablo/tel çapı 1/0.2 mm	±%1
TE Modül	TEC1-12706, $V_{max}$ : 12 – 15 V ve $I_{max}$ : 4 – 6 A $T_{max}$ : 70 °C ve $Q_{c,max}$ : 55 W	-
Isı Alıcı Fanları (İç)	CD-FAN marka 6×6×1.5 cm boyutlarında 12 V – 0.2 A DC	-
Isı Alıcı Fanları (Dış)	CD-FAN marka 4×4×0.5 cm boyutlarında 12 V – 0.1 A DC	-

\*DC: Doğru akım

## Analiz ve Hesaplamalar

Soğutma ve ısıtma sistemlerinin analizinde ve aynı zamanda buzdolapları ve termoelektrik soğutma sistemlerinde performans COP değerleri ile kıyaslanabilir (Afshari, 2021). Termodinamik açıdan, toplam COP, soğutma odasından transfer edilen termal enerjinin tüketilen enerjiye bölünmesi ile hesaplanır ve bu prosedür aşağıda Eşitlik 1’de sunulmuştur. Bu eşitlikte, toplam enerji tüketimi için Peltier modülleri ve fanlar gibi elektrik enerjisi tüketen tüm elemanlar dikkate alınmalıdır;

$$COP = \dot{Q} / (\dot{W}_{TE} + \dot{W}_{Fan}) \quad (1)$$

Burada elektrikle çalışan cihazların güç tüketimleri aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Eşitlik 2):

$$\dot{W} = VI \quad (2)$$

Eşitlik 2’de verilen V ve I sırasıyla gerilim ve elektrik akımı değerlerini temsil eder. Bunun yanında sistemin soğutma hızını hesaplamak için soğutma odası içindeki hava kütlelerini de bilmek gerekir. Hava kütlesi, odanın hacmi ve hava yoğunluğu kullanılarak Eşitlik 3’de verildiği haliyle elde edilebilir:

$$m = \rho v \quad (3)$$

Soğutma kutusundan çevreye transfer edilen termal enerji ise Eşitlik 4’de verilen ifade kullanılarak hesaplanabilir:

$$\dot{Q} = mCp(T_{ort,f} - T_{ort,i})/t \quad (4)$$

Burada  $T_{ort,f}$  ve  $T_{ort,i}$  sırasıyla deney sonunda ve başlangıcında soğutma odasından elde edilen anlık ortalama sıcaklık değerleridir ve m ise kutu içindeki hava kütleleridir. Yürütülen deneyler sırasında oda sıcaklıkları 22 °C civarında seyretmektedir. Bu sebeple akışkan özellikleri bu sıcaklık değeri ve atmosfer basıncı kullanılarak belirlenmiştir. Soğutucular içerisindeki kütle sabit kaldığından yoğunluk değişimleri, sıcaklık değişimleri ile oluşacak farkın %1’den az olması sebebiyle de özgül ısı değişimleri ihmal edilmiştir.

Genel olarak, deneysel araştırmalardaki belirsizlik, materyal seçimi, kalibrasyon, gözlem, okuma, zamanlama ve bazen çevresel hatalar gibi çeşitli faktörlerden kaynaklanabilir (Tuncer ve ark., 2021).

Bu bağlamda, deneysel olarak ölçülen değerlerdeki belirsizlikler, hesaplamalarda matematiksel ilişki şeklinde verilmektedir. Genellikle, çıkış değişkeni y'nin, giriş değişkenleri  $x_1, x_2, \dots, x_n$ 'e bir fonksiyon olarak bağlı olduğu varsayılırsa, çıkış değişkeninin birleşik deneysel belirsizliği  $u_c(y)$ , giriş verilerinin belirsizlikleri  $u(x_i)$  kullanılarak aşağıdaki denklemle (Eşitlik 5) hesaplanabilir:

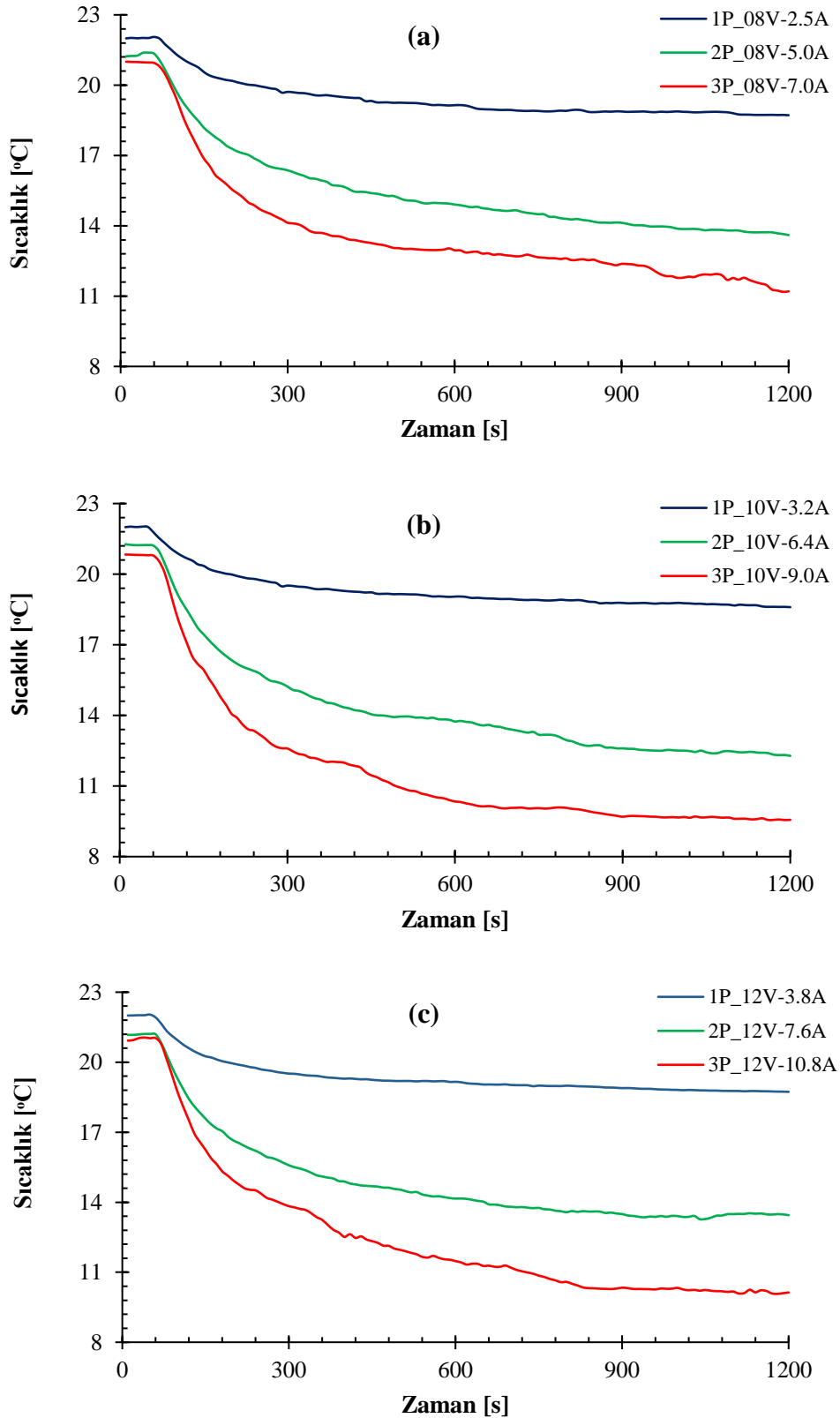
$$u_c(Y) = \sqrt{\left[\frac{\partial Y}{\partial X_1} u(X_1)\right]^2 + \left[\frac{\partial Y}{\partial X_2} u(X_2)\right]^2 + \dots + \left[\frac{\partial Y}{\partial X_n} u(X_n)\right]^2} \quad (5)$$

Hesaplanan COP değeri soğutma odasının koşullarına ek olarak TE modül ve elektronik bileşenler için tüketilen enerjinin bir fonksiyonudur. Bu nedenle tasarlana soğutucular için COP belirsizliği Eşitlik 6’da verildiği haliyle hesaplanmıştır. COP için elde edilen en yüksek belirsizlik  $\pm 3.8\%$  seviyesindedir.

$$u_{COP} = \sqrt{\left[\frac{\partial COP}{\partial T_1} u(T_{ort,f})\right]^2 + \left[\frac{\partial COP}{\partial T_2} u(T_{ort,i})\right]^2 + \left[\frac{\partial COP}{\partial I} u(I)\right]^2 + \left[\frac{\partial COP}{\partial V} u(V)\right]^2} \quad (6)$$

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, iki farklı boyutta tasarlanan soğutucular (B1 ve B2) üzerinde gerçekleştirilmiş deneylerin sonuçları detaylı olarak diyagramlarla halinde sunulmuştur. Her iki soğutma haznesi ve tüm deneysel parametreler için hazne sıcaklıkları 1200 s süresince kayıt altına alınmıştır. Deney planında besleme gerilimi belirlenen seviyelere ayarlanmış (8, 10 ve 12 V) modüllerin kendi iç dirençleri oranında akım çekmesine müsaade edilmiştir.



Şekil 3. B1 soğutma haznesi için farklı çalışma modlarında zamana bağlı sıcaklık değişimleri  
a) 8 V, b) 10 V ve c) 12 V besleme gerilimi

Şekil 3a, b ve c’de sırasıyla 8, 10 ve 12V besleme gerilimi için B1 haznesi içerisinde elde edilen zamana bağlı sıcaklık değişimleri verilmektedir. Burada verilen her bir grafikte 1P, 2P ve 3P olmak

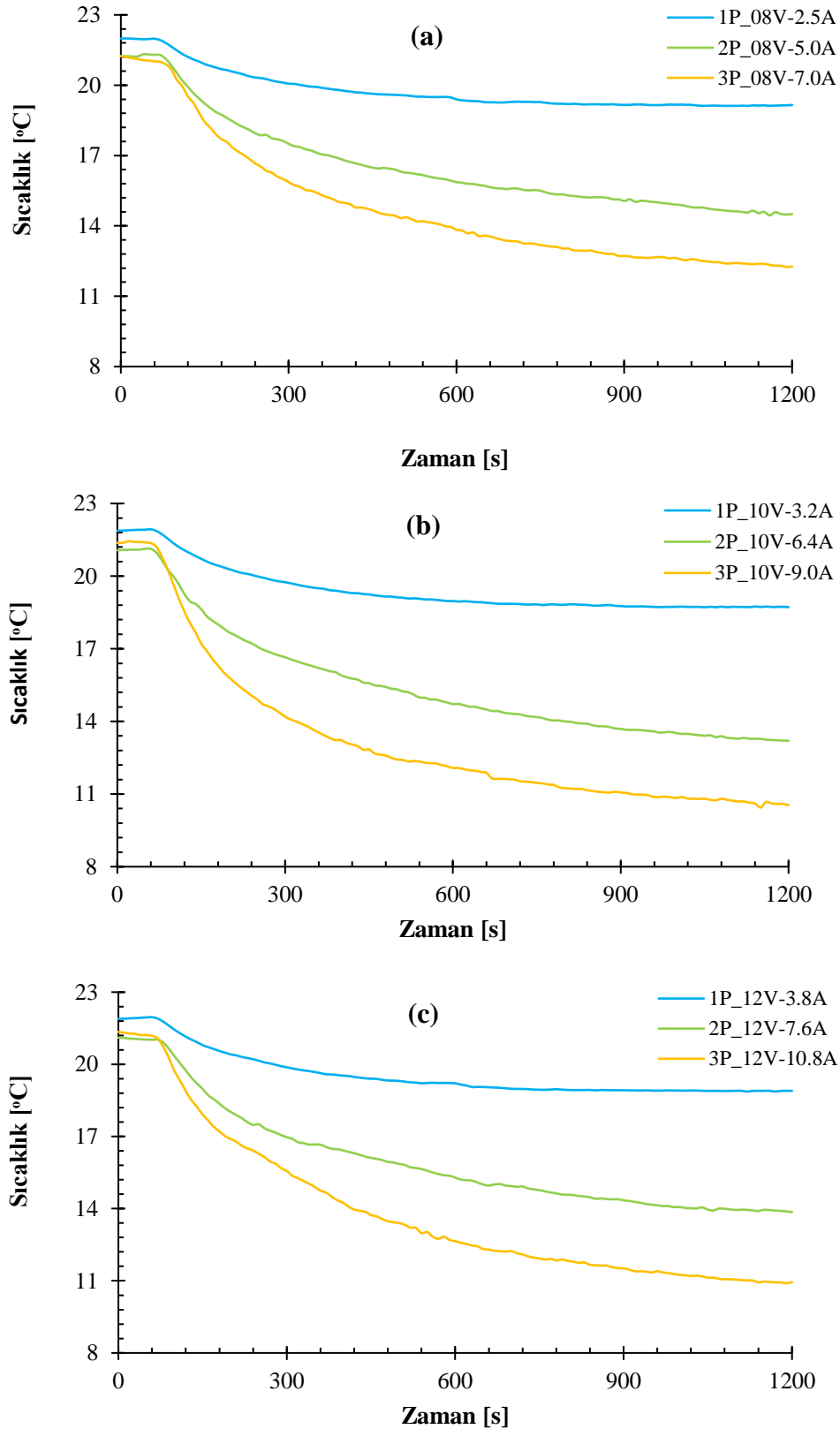
üzere çalışma modlarına ait eğriler yer almaktadır. Benzer durum Şekil 4'de B2 haznesi için geçerlidir. Her bir diyagram üzerinde 8, 10 ve 12V besleme gerilimi için elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Şekil 3 ve 4 beraber incelenecek olursa, hazne boyutları ve besleme geriliminden bağımsız olarak TE modül sayısının artırılması beklenildiği üzere daha düşük hazne sıcaklıklarının elde edilmesine neden olmuştur. Fakat bu durum besleme için gerekli olan elektrik enerjisinde artışla sonuçlanmaktadır. Bir başka beklenen durum ise nispeten küçük hacimli olan B1 haznesinde, büyük hacim olarak değerlendirilen B2 haznesine göre daha düşük kararlı hal sıcaklıklarının gözlemlenmesidir. Bunun yanında her iki soğutma haznesi ve tüm çalışma modları için en düşük sıcaklık değerleri 10V besleme geriliminde gözlemlenmiştir (Şekil 3b ve 4b).

Besleme geriliminin 8 V'dan 10 V'a çıkarılmasıyla hazne sıcaklıklarında belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir. Buna karşın 10 V'dan 12V'a geçişte hazne son sıcaklıkları bir miktar artmıştır. Bu durum TE modülün sıcak tarafındaki ısı etkileşimlerinin yetersizliğinden ileri gelmektedir. TE modüllerin daha yüksek elektrik enerjileriyle beslenmesi durumunda daha yüksek performans göstermesi beklenebilir fakat bunun yanında yüzeylerde biriken termal enerjinin de etkili şekilde uzaklaştırılması gerekir. Başka bir deyişle 12 V'a çıkarılan besleme gerilimi nedeniyle sıcak yüzeyde biriken termal enerji artmış ve sistemden yeterli oranda uzaklaştırılamamıştır. Bu durum 10 V besleme gerilimine nazaran modülün ve sistemin soğutma performansında bir miktar kayba neden olmuştur. Grafiklerde verilen sıcaklık eğrileri incelendiğinde tüm durumlar için deney sürecinin sonuna doğru kararlı bir sıcaklık değerine yaklaşıldığı söylenebilir. Beklenildiği gibi, kararlı hal durumu, enerji seviyesi daha düşük olan B1 haznesinde daha erken bir zamanda gerçekleşmiştir. Bu durum, B1 haznesinin daha küçük hacimde olması ve düşük madde miktarı nedeniyle daha hızlı soğumasından kaynaklanmaktadır. Deney süreleri sonucunda B1 haznesinde ve 10 V besleme geriliminde 1P çalışma modu için  $\Delta T=3.4$  °C, 2P çalışma modu için  $\Delta T=8.9$  °C ve 3P çalışma modu için  $\Delta T=11.4$  °C olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde B2 haznesi için 1P, 2P ve 3P çalışma modlarında sıcaklık düşüşleri ( $\Delta T$ ) sırasıyla 3.1, 8.2, 10.5 °C olarak gözlenmiştir.

Şekil 5'de B1 ve B2 soğutma hacimleri için elde edilen toplam soğutma yükleri ( $Q_c$ ) sütun grafiği halinde sunulmuştur. Grafikte farklı soğutma modları ve besleme gerilimleri için elde edilen sonuçlar yer almaktadır. Bir önceki şekilde verilen sıcaklık grafiklerine paralel olarak en yüksek soğutma yükü değerleri 3P modunda ve 10 V besleme gerilimi değerinde gözlenmiştir. Şekil 6'da ise mevcut soğutma hazneleri için ortalama COP değerlerini gösteren sütun grafikleri verilmiştir. Burada deney süresi boyunca ortalama değerlerin dikkate alınması sebebiyle sonuçların bir miktar düşük kalması söz konusudur. Bu durum hazne sıcaklıklarının belirli bir periyot sonunda kararlı hale gelmesinden ileri gelmektedir. İncelenen tüm durumlarda B2 haznesi için elde edilen COP değerlerinin B1 haznesine nazaran yüksek olduğu göze çarpmaktadır. Bu durum enerji miktarı yönüyle ileride olan hacimce büyük haznedeki soğutmanın termodinamik verim yönüyle daha uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Bunun yanında B2 haznesinde elde edilen minimum sıcaklıkların B1 haznesinin üstünde kaldığı unutulmamalıdır.

Başka bir deyişle hacimce büyük olan B2 haznesindeki soğutma termodinamik açıdan daha verimli olsa da B1 haznesinde daha düşük kararlı hal sıcaklıkları elde edilebilmiştir. Ortalama COP değerleri açısından bir değerlendirme yapıldığında en verimli çalışma şartları sırasıyla 2P, 3P ve 1P modları olmuştur. 2 adet TE modülün çalıştırıldığı 2P durumunda en yüksek COP sonuçları söz konusudur. 3P modunun sonuçları ise buna oldukça yakın seyretmiştir. Bunun yanında uygulanan besleme geriliminin artırılması ortalama COP değerlerinin dramatik şekilde azalmasıyla sonuçlanmıştır. Sonuç olarak en yüksek ortalama COP değerleri 2P modunda 8 V besleme geriliminde elde edilmiştir.

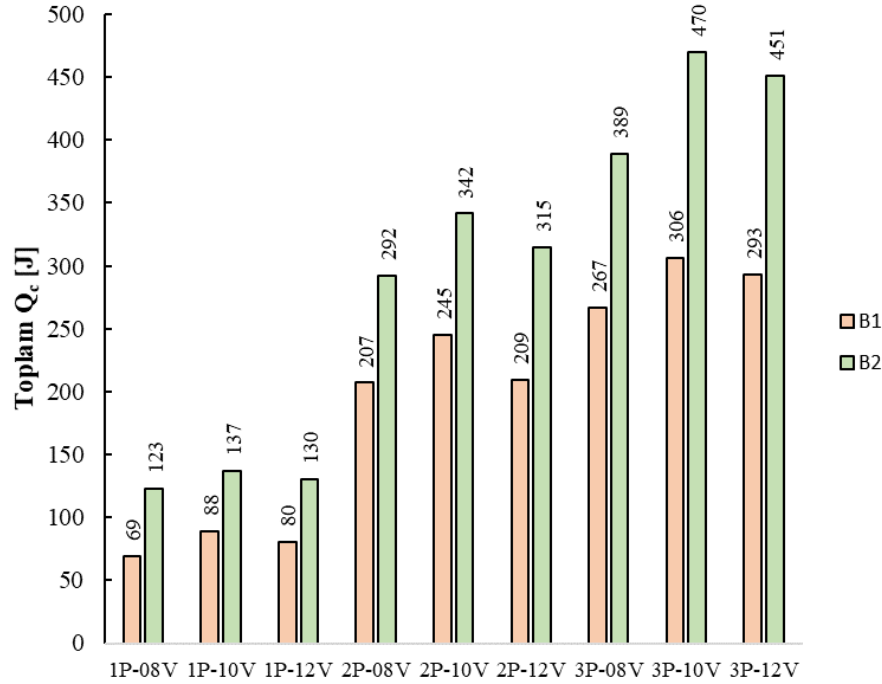


Şekil 4. B2 soğutma haznesi için farklı çalışma modlarında zamana bağlı sıcaklık değişimleri  
a) 8 V, b) 10 V ve c) 12 V besleme gerilimi

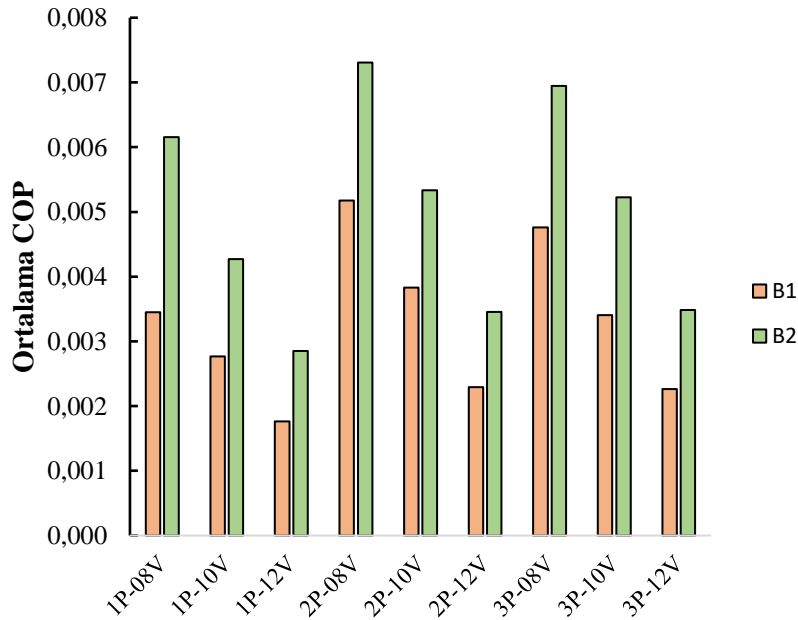
Başka bir deyişle Şekil 5’de soğutma hazneleri için verilen toplam soğutma yükü, deney süresince hazneden çekilen toplam ısıyı ifade etmektedir. Görüleceği üzere 3P–10V modu diğer konfigürasyonlar arasında en güçlü soğutmanın elde edildiği tasarımıdır. Ancak en güçlü soğutma her zaman en verimli



çözüm olmayabilir. Termodinamik verim olarak en verimli konfigürasyon ise Şekil 6'da gösterilen soğutma hazneleri için ortalama COP değerleri grafiği üzerinden okunabilir. Termodinamik açıdan en iyi konfigürasyon ise 2P-8V modunda gözlenmiştir.



Şekil 5. Farklı Soğutma hazneleri için toplam soğutma yükü



Şekil 6. Farklı Soğutma hazneleri için ortalama COP değerleri

## SONUÇ

Bu çalışmada, TE soğutma sistemlerinin performansını artırmak amacıyla aktif TE modül sayısı (1-3 adet) ve uygulanan besleme gerilimi (8, 10 ve 12 V) gibi parametrelerin etkileri deneysel olarak incelenmiştir. İki farklı soğutma hacmi için yapılan deneyler neticesinde, modül sayısının artırılmasının soğutucunun kararlı hal sıcaklıklarını önemli ölçüde düşürdüğü ve soğutma kapasitesini de belirgin şekilde artırdığını göstermektedir. Ancak enerji tüketiminin de bu oranda yükseldiği görülmektedir.

Farklı soğutma hacimlerinde yapılan deneyler, soğutma hacminin artmasıyla sistem verimliliğinin de arttığını ortaya koymaktadır. Buna karşın nispeten küçük soğutma hacimlerinde daha düşük kararlı hal sıcaklıkları elde edilebilmiştir. Deney süreleri sonunda B1 haznesinde ve 10 V besleme geriliminde 1P çalışma modu için  $\Delta T=3.4$  °C, 2P çalışma modu için  $\Delta T=8.9$  °C ve 3P çalışma modu için  $\Delta T=11.4$  °C olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde B2 haznesi için 1P, 2P ve 3P çalışma modlarında sıcaklık düşüşleri ( $\Delta T$ ) sırasıyla 3.1, 8.2, 10.5 °C olarak kaydedilmiştir.

İncelenen parametre grupları arasında, 10 V besleme gerilimi ve 3P modu, en etkili soğutma performansı ve sıcaklık düşümünü sağlamıştır. TE modüllerin daha yüksek elektrik enerjileriyle beslenmesi durumunda daha yüksek performans göstermesi beklenebilir fakat bunun yanında yüzeylerde biriken termal enerjinin de etkili şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. Mevcut durumda 12 V'a çıkarılan besleme gerilimi nedeniyle sıcak yüzeyde biriken termal enerji artmış ve kurulan havadan havaya bu sistem ile yeterli oranda uzaklaştırılamamıştır. Bu durum 10 V besleme gerilimine nazaran 12 V besleme geriliminde modülün ve sistemin soğutma performansında bir miktar kayba neden olmuştur. Bu sonuçlara istinaden TE modüller üzerinde seçilen ısı transferi aygıtları ve mekanizmalarının soğutucuların performanslarını sınırlayan önemli bir unsurun olarak değerlendirilmesi gerektiği ortaya çıkmaktadır. Yani, TE modüllerle birlikte seçilen ısı alıcılar, soğutma plakaları veya diğer ısı dağıtım mekanizmaları, sistemlerin toplam soğutma etkinliğini belirleyen kritik elemanlardır. Bu elemanlar doğru seçilmediğinde veya yetersiz kaldığında, enerji beslemesi artırılrsa dahi soğutucuların performansı olumsuz yönde etkilenebilir ve beklenen soğutma kapasitesine ulaşamayabilir.

Bunun yanında termodinamik açıdan en verimli durum yani en yüksek COP değerleri 2P modu için gözlemlenmiştir. Ayrıca besleme geriliminin düşürülmesi COP değerlerinde dramatik artışlar ile sonuçlanmıştır. Sonuç olarak en yüksek ortalama COP değerleri 2P modunda 8 V besleme geriliminde elde edilmiştir. Bu sonuçlar, TE soğutma sistemlerinin daha geniş uygulama alanlarında etkin şekilde kullanılabilmesi için modül konfigürasyonlarının ve çalışma parametrelerinin dikkatlice seçilmesi gerektiğini vurgulamaktadır. Ayrıca, TE soğutucuların enerji verimliliğini artırma ve çevresel etkilerini azaltma potansiyelini de göstermektedir. Gelecekteki çalışmalarda, çeşitli optimizasyon stratejileri geliştirerek, TE soğutma teknolojilerinin sürdürülebilirliğini ve uygulanabilirliğini artırma yolunda önemli adımlar atılabilir.

## KAYNAKLAR

- Mirmanto, M., Syahrul, S., & Wirdan, Y. (2019). Experimental performances of a thermoelectric cooler box with thermoelectric position variations. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 22(1), 177-184.
- Afshari, F., Comakli, O., Adiguzel, N., Karagoz, S. (2016). Optimal charge amount for different refrigerants in air-to-water heat pumps. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Mechanical Engineering*, 40(4), 325-335.
- Khanlari, A., Sözen, A., Sahin, B., Di Nicola, G., Afshari, F. (2020). Experimental investigation on using building shower drain water as a heat source for heat pump systems. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-13.
- Dai, Y. J., Wang, R. Z., Ni, L. (2003). Experimental investigation on a thermoelectric refrigerator driven by solar cells. *Renewable energy*, 28(6), 949-959.
- Abdul-Wahab S A, Elkamel A, Al-Damkhi A M, Ishaq A, Al-Rubai'ey H S, Al-Battashi A K, Chutani M U. Design and experimental investigation of portable solar thermoelectric refrigerator. *Renewable Energy*. 2009; 34(1): 30-34.

- Martinez A, Astrain D, Rodriguez A, Aranguren P. Advanced computational model for Peltier effect based refrigerators. *Applied Thermal Engineering*. 2016; 95: 339-347.
- Afshari, F., Ceviz, M. A., Mandev, E., & Yıldız, F. (2022). Effect of heat exchanger base thickness and cooling fan on cooling performance of Air-To-Air thermoelectric refrigerator; experimental and numerical study. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 52, 102178.
- Mandev, E., Muratçobanoğlu, B., Sahin, B., Teimuri-Mofrad, R., Rahimpour, S., & Afshari, F. (2023). Performance analysis of thermo-electric cooling systems equipped with surface-modified and recycled nanofluids. *Journal of Enhanced Heat Transfer*, 30(3).
- Çolak, A., Çelik, A., Mandev, E., Muratçobanoğlu, B., Gülmüş, B., Afshari, F., & Ceviz, M. A. (2023). Study on a novel inclined solar water distillation system using thermoelectric module for condensation. *Process Safety and Environmental Protection*, 177, 986-994.
- Muratçobanoğlu, B., Mandev, E., Ömeroğlu, G., Akpınar, F., Öz, E., & Afshari, F. (2024a). Experimental and numerical study on effects of new-generation finned heat exchanger on thermal performance of thermoelectric cooling systems. *Heat Transfer Research*, 55(5).
- Umut, İ., & Akal, D. (2024). Yapay zekâ tarafından kontrol edilen özgün bir termoelektrik CPU soğutma sistemi. *Journal of the Faculty of Engineering & Architecture of Gazi University/Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 39(1).
- Gökçek, M., Şahin, F. (2017). Experimental performance investigation of minichannel water cooled-thermoelectric refrigerator. *Case Studies in Thermal Engineering*, 10, 54-62.
- Cheng, Y. H., Shih, C. (2006). Maximizing the cooling capacity and COP of two-stage thermoelectric coolers through genetic algorithm. *Applied Thermal Engineering*, 26(8-9), 937-947.
- Ohara, B., Sitar, R., Soares, J., Novisoff, P., Nunez-Perez, A., Lee, H. (2015). Optimization strategies for a portable thermoelectric vaccine refrigeration system in developing communities. *Journal of Electronic Materials*, 44(6), 1614-1626.
- Muratçobanoğlu, B., Mandev, E., Ceviz, M. A., Manay, E., & Afshari, F. (2024b). CFD simulation and experimental analysis of cooling performance for thermoelectric cooler with liquid cooling heat sink. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 149(1), 359-377.
- Çağlar, A. (2018). Optimization of operational conditions for a thermoelectric refrigerator and its performance analysis at optimum conditions. *International Journal of Refrigeration*, 96, 70-77.
- Tan, H., Fu, H., Yu, J. (2017). Evaluating optimal cooling temperature of a single-stage thermoelectric cooler using thermodynamic second law. *Applied Thermal Engineering*, 123, 845-851.
- Hao, J., Qiu, H., Ren, J., Ge, Z., Chen, Q., Du, X. (2020). Multi-parameters analysis and optimization of a typical thermoelectric cooler based on the dimensional analysis and experimental validation. *Energy*, 205, 118043.
- Moazzez, A. F., Najafi, G., Ghobadian, B., Hoseini, S. S. (2020). Numerical simulation and experimental investigation of air cooling system using thermoelectric cooling system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139(4), 2553-2563.
- Afshari, F. (2021). Experimental and numerical investigation on thermoelectric coolers for comparing air-to-water to air-to-air refrigerators. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 144(3), 855-868.
- Tuncer, A. D., Sözen, A., Khanlari, A., Gürbüz, E. Y., Variyenli, H. İ. (2021). Upgrading the performance of a new shell and helically coiled heat exchanger by using longitudinal fins. *Applied Thermal Engineering*, 191, 116876.

### Edge Co-Even Domination

Nazlıcan Çağla DEMİRPOLAT<sup>1\*</sup>, Elgin KILIÇ<sup>2</sup>, Ahmed OMRAN<sup>3</sup>

#### **Highlights:**

- MECEDS(G)
- Domination in graphs
- Graph operations

#### **Keywords:**

- Domination
- Edge co-even dominating set
- Edge co-even domination number

#### **ABSTRACT:**

Domination is one of those important parameters in graph theory which has a very wide range of applications. There are various types of domination depending on the structure of dominating sets. In this study, a new domination parameter called edge co-even domination number is introduced and denoted by  $\gamma'_{coe}(G)$ . Some basic graphs such as path, cycle, complete, complete bipartite, star, regular, wheel and their complement graphs are examined of this definition. In addition, some results of this parameter are found under graph operations, such as corona and cartesian product.

<sup>1\*</sup> Nazlıcan Çağla Demirpolat ([Orcid ID: 0000-0002-3137-4422](https://orcid.org/0000-0002-3137-4422)), <sup>2</sup>Elgin Kılıç ([Orcid ID: 0000-0002-1074-5589](https://orcid.org/0000-0002-1074-5589)), Ege University, Faculty of Science, Department of Mathematics, İzmir, Turkey

<sup>3</sup> Ahmed A. Omran ([Orcid ID: 0000-0002-8362-530X](https://orcid.org/0000-0002-8362-530X)), University of Babylon, College of Education for Pure Science, Department of Mathematics, Iraq

**\*Corresponding Author:** Nazlıcan Çağla Demirpolat, e-mail: nzlcl17@gmail.com

## INTRODUCTION

In graph theory, domination has become a more significant measure with a variety of applications in real life. As a result, many researchers are currently studying on earlier and new types of dominating sets in detail. There are various types of domination such as double domination, total domination, weak domination, restrained domination etc.

Let  $G = (V, E)$  be a simple graph. A set  $D$  subset of  $V$  is called a dominating set such that for all  $v \in V - D$  is adjacent to at least one vertex in  $D$  (Hedetniemi et al., 1998). The domination number is the number of vertices in a smallest dominating set for  $G$  and denoted by  $\gamma(G)$ .

Similarly, a subset  $S$  of  $E$  is called an edge dominating set, if  $e \in E - S$  is adjacent to some edge in  $S$  and the minimum cardinality of  $S$  called edge domination number  $\gamma'(G)$  (Mitchell et al., 1977).

If  $\deg(v)$  is even number for all  $v \in V - D$ , then  $D$  is called co-even dominating set (CEDDS) and the co-even domination number denoted by  $\gamma_{coe}(G)$  is the cardinality of minimum co-even dominating set  $D$  (Omran et al., 2020). The co-even domination number of graphs such as thorn graphs, banana tree, coconut tree and binomial tree are examined (Demirpolat et al., 2021). Also (Shalaan et al., 2020 November), (Omran et al., 2021) and (Imran et al., 2022) have obtained new results on co-even domination number.

In this paper, a new type of domination number called edge co-even domination number is defined and denoted by  $\gamma'_{coe}(G)$ . The edge co-even domination numbers of some graph types such as friendship and fan graphs are examined. Some results are obtained in basic graph structures. This new parameter is also studied under some graph operations such as corona and cartesian product.

## MATERIALS AND METHODS

### Edge Co-Even Domination Number

In this section, we define a new dominating set called edge co-even dominating set and a new type of domination number depending on this set. This new domination number is called as edge co-even domination number. The results of this new number on path, cycle, star, complete, complete bipartite, wheel, friendship and fan graphs are examined.

**Definition 1.** Let  $G$  be a graph and  $D$  is an edge dominating set, the set  $D$  is called edge co-even dominating set if,  $\deg(e)$  is even number for all  $e \in E - D$ .

**Definition 2.** Consider  $G$  be a graph that has no isolated vertex and  $D$  is an edge co-even dominating set, then  $D$  is called a minimal edge co-even dominating set if has no proper subset  $\dot{D} \subseteq D$  is an edge co-even dominating of  $G$ . MECEDS( $G$ ) refers to all minimal edge co-even dominating sets of a graph  $G$ .

**Definition 3.** The set  $|D|$  is called the edge co-even domination number if  $|D| = \min\{|D_i|, D_i \in \text{MECEDS}(G)\}$  and is denoted by  $\gamma'_{coe}(G)$  (1)

**Proposition 1.** Let  $G$  be a graph and  $D$  is an edge co-even dominating set, then

1. All edges of odd or zero degrees belong to every edge co-even dominating set.
2.  $\deg(e) \geq 2$ , for all  $e \in E - D$ .
3. Let  $G$  be  $r$ -regular graph then  $\gamma'_{coe}(G) = \gamma'(G)$ .
4.  $\gamma'(G) \leq \gamma'_{coe}(G)$  (2)

*Proof of Proposition 2.1.* All four cases are examined as follows.



(1) By the definition of edge co-even domination, in order for every remaining edge to be  $deg(e) \geq 2$ , every edge that has  $deg(e) < 2$  must be included in the *MECEDS*.

(2) By definition, all edges with degree odd or zero are included in the set *MECEDS*. Therefore, all remaining edges must have degree  $deg(e) \geq 2$ .

(3) If  $G$  is a  $r$ -regular graph, then all vertices or edges in the graph have the same degree. Therefore,  $\gamma'_{coe}(G) = \gamma'(G)$ .

(4) Let  $G$  be a regular graph or a graph with all edge degrees even. In this case,  $\gamma'_{coe}(G) = \gamma'(G)$  becomes. From another perspective, let  $G$  be a graph with all edge degrees odd. Thus, all edges are included in the edge co-even dominating set by definition. Therefore,  $\gamma'_{coe}(G) \geq \gamma'(G)$ .

**Theorem 1.** Let  $G$  be a path graph with  $n \geq 5$ , then  $\gamma'_{coe}(P_n) = 2 + \left\lfloor \frac{n-5}{3} \right\rfloor$  (3)

*Proof.* Let  $\{e_1, e_2, \dots, e_{n-1}\}$  be the edge set of the path  $P_n$ . By Proposition 2.1(1), the two pendant edges  $e_1$  and  $e_{n-1}$  lie in each *MECEDS*( $G$ ). These edges dominate the adjacent edges  $e_2$  and  $e_{n-2}$ . Now, let  $D = \{e_{4+3k}, k = 0, 1, \dots, \left\lfloor \frac{(n-1)-4}{3} \right\rfloor - 1\}$ . It is clear that  $D$  is a *MECEDS*( $G$ ) to the induced subgraph  $\langle e_3, e_4, \dots, e_{n-3} \rangle$ . Thus,  $\gamma'_{coe}(G) = 2 + \left\lfloor \frac{n-5}{3} \right\rfloor$ .

**Theorem 2.** Let  $G$  be a cycle graph where  $n \geq 3$ , then  $\gamma'_{coe}(C_n) = \left\lfloor \frac{n}{3} \right\rfloor$ . (4)

*Proof.* Let  $D$  be a *MECEDS*( $G$ ). Since the degree of all edges is even, we will use the same procedure used to have an edge dominating set. By using Proposition 2.1(3), the result is obtained. Therefore,  $\gamma'_{coe}(G) = \left\lfloor \frac{n}{3} \right\rfloor$ .

**Theorem 3.** Let  $G$  be a star graph where  $n \geq 2$ , then

$$\gamma'_{coe}(S_n) = \begin{cases} 1, & \text{if } n \text{ is even} \\ n-1, & \text{if } n \text{ is odd} \end{cases} \quad (5)$$

*Proof.* Let  $D$  be a *MECEDS*( $G$ ). There are two cases to be examined depending on whether  $n$  is even or odd.

**Case 1.** If  $n$  is even, it is clear that we can dominate all edges by an edge in the graph as well, because of all other edges with an even degree. Thus,  $\gamma'_{coe}(G) = 1$ .

**Case 2.** If  $n$  is odd, by Proposition 2.1(2), every edge in the star belongs to set  $D$ . since the degree of all these edges is odd. Thus,  $\gamma'_{coe}(G) = n-1$ .

**Theorem 4.** If  $G$  be a complete graph where  $n \geq 3$ , then  $\gamma'_{coe}(K_n) = \left\lfloor \frac{n}{2} \right\rfloor$ . (6)

*Proof.* Let  $D$  be a *MECEDS*( $G$ ). Since the degree of all the edges is even in a complete graph, we will use the same procedure used to have an edge dominating set. Since  $K_n$  is a  $r$ -regular graph where  $r = n-1$  by using Proposition 2.1(3), the result is obtained. Therefore,  $\gamma'_{coe}(G) = \left\lfloor \frac{n}{2} \right\rfloor$ .

**Theorem 5.** Let  $G$  be a complete bipartite graph, where  $m \leq n$ , then

$$\gamma'_{coe}(K_{m,n}) = \begin{cases} m, & \text{if } n \text{ and } m \text{ are both odd or even} \\ mn, & \text{if } m \text{ is odd and } n \text{ is even or } m \text{ is even and } n \text{ is odd} \end{cases} \quad (7)$$

*Proof.* Suppose that  $V_1$  and  $V_2$  are the bipartite sets of the graph  $G$  of order  $n$  and  $m$ , respectively and  $D$  is a *MECEDS*( $G$ ). Then, there are two cases to be examined depending on  $n$  and  $m$  as follows.

**Case 1.** If  $n$  and  $m$  are both odd or even, then the degree of all edges is even. Then, we will use the same procedure used to have an edge dominating set. It is sufficient to choose as many edges as the number of edges that go from one vertex of  $n$  vertices to  $m$  vertices. Therefore,  $\gamma'_{coe}(G) = m$ .

**Case 2.** If  $n$  is odd and  $m$  is even or vice versa, then all edges belong to  $MECEDS(G)$  by Proposition 2.1(1). Since there are  $mn$  edges in a complete bipartite graph,  $\gamma'_{coe}(G) = mn$ .

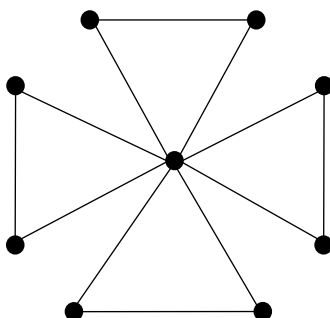
**Theorem 6.** Let  $G$  be a wheel graph where  $n \geq 2$ , then

$$\gamma'_{coe}(W_n) = \begin{cases} 1 + \left\lceil \frac{n-3}{3} \right\rceil, & \text{if } n \text{ is even} \\ n - 1, & \text{if } n \text{ is odd} \end{cases} \tag{8}$$

*Proof.* Let  $D$  be a  $MECEDS(G)$ . Here are two cases.

**Case 1.** If  $n$  is even, then let  $e_j$  be an edge inside the wheel, the edge dominates all inside edges of the wheel and two edges form the edges of induced subgraph isomorphic to the cycle of order  $n$ . Therefore, the remained edges not dominated by the edge  $e_j$  are the edges in the induced subgraph isomorphic to the cycle of order  $n$  not adjacent to the edge  $e_j$ . The number of remaining vertices is  $n - 1 - 2 = n - 3$ , so we can dominate these edges by  $\left\lceil \frac{n-3}{3} \right\rceil$  edges. Then,  $\gamma'_{coe}(G) = 1 + \left\lceil \frac{n-3}{3} \right\rceil$ .

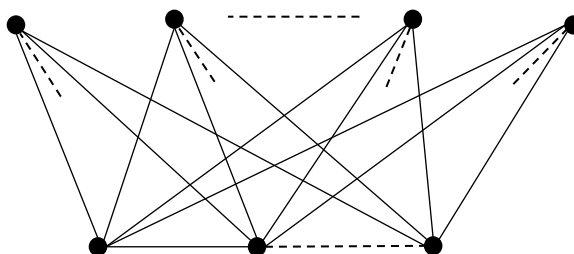
**Case 2.** If  $n$  is odd, then the degree of all the edges inside of the wheel is odd. These edges belong to  $MECEDS(G)$  by using Proposition 2.1(1). Consequently,  $\gamma'_{coe}(G) = n - 1$ . (9)



**Figure 2.1** The Friendship Graph  $F_4$

**Theorem 7.** Let  $G$  be the Friendship graph, then  $\gamma'_{coe}(F_n) = n$ . (10)

*Proof.* Let  $G$  be the Friendship graph of order  $n$  and  $D$  be a  $MECEDS(G)$ . By the definition of the Friendship graph (Erdős et al., 1996), we know that  $G$  is constructed by joining  $n$  copies of the cycle graph  $C_n$  with a joint vertex. Since the degree of all the edges in  $G$  will always be even, choosing one edge for each  $C_n$  is sufficient for the edge co-even domination. Therefore,  $\gamma'_{coe}(F_n) = n$ .



**Figure 2.2.**  $P_n + \overline{K_m}$

**Theorem 8.** If  $G$  is the Fan graph defined by  $G \equiv P_n + \overline{K_m}$ , then

$$\gamma'_{coe}(G) = \begin{cases} m(n - 2) + 2, & \text{if } m \text{ is odd and } n \text{ is even or } m \text{ is even and } n \text{ is odd} \\ 2m + \left\lceil \frac{n-5}{3} \right\rceil + 2, & \text{if } m, n \text{ are both even or odd} \end{cases} \tag{11}$$

*Proof.* There are two cases depending on  $n$  and  $m$  as follows.

**Case 1.** If  $m$  is odd and  $n$  is even or  $m$  is even and  $n$  is odd, then the degree of end edges of  $P_n$  is odd. These two pendant edges must belong to  $MECEDS(G)$  by using Proposition 2.1(1).

Let  $\{v_1, v_2, \dots, v_n\}$  be the vertex set of  $P_n$ . Except for the edges where the vertices in  $\overline{K_m}$  merge with the vertices  $v_1$  and  $v_n$ , the degree of the edges where the vertices in  $\overline{K_m}$  merge with the remaining  $n - 2$  vertices of  $P_n$  is odd. So, these  $m$  times  $n - 2$  edges must belong to  $MECEDS(G)$ . Therefore,  $\gamma'_{coe}(G) = m(n - 2) + 2$ .....(12)

**Case 2.** If  $m$  and  $n$  are both even or odd, then the degree of the edges where the vertices in  $\overline{K_m}$  merge with the end vertices of  $P_n$  is odd. So, these  $2m$  edges must belong to  $MECEDS(G)$ .

Let  $\{e_1, e_2, \dots, e_{n-1}\}$  be the edge set of  $P_n$ , then the degree of end edges of  $P_n$  is odd. These two pendant edges  $e_1$  and  $e_{n-1}$  must belong to  $MECEDS(G)$  by using Proposition 2.1(1). These edges dominate the adjacent edges  $e_2$  and  $e_{n-2}$ . It is clear that for the remaining edges of the induced subgraph  $\langle e_3, e_4, \dots, e_{n-3} \rangle$ ,  $D = \{e_{4+3k}, k = 0, 1, \dots, \lfloor \frac{(n-1)-4}{3} \rfloor - 1\}$  is a  $MECEDS(G)$ . Thus,  $|D|$  set of  $P_n$  is  $\lfloor \frac{n-5}{3} \rfloor + 2$ . Therefore,  $\gamma'_{coe}(G) = 2m + \lfloor \frac{n-5}{3} \rfloor + 2$ .....(13)

**RESULTS AND DISCUSSION**

**MECEDS(G) in the Complement of Graphs**

In this section, we study on  $MECEDS(G)$  of complement (Bondy et al., 1976) of path, cycle, complete bipartite graphs, and share their proofs.

**Theorem 9.** Let  $G$  be a path graph of order  $n$ , then  $\gamma'_{coe}(\overline{P_n}) = 2n - 6$ .....(14)

*Proof.* Let  $\{v_1, v_2, \dots, v_n\}$  be the vertex set of  $P_n$ . If  $n$  is even, the degree of terminal vertices  $v_1$  and  $v_n$  are even and the other vertices have odd degrees. Also, if  $n$  is odd, then the degree of terminal vertices  $v_1$  and  $v_n$  are odd and the other vertices have even degree. Then, all edges that incident on one of the terminal vertex with non-terminal vertex have odd degree. Thus, by using Proposition 2.1(1), all these edges belong to  $MECEDS(G)$ . It is clear that these edges dominate all edges in  $P_n$  and the number of these edges is  $(n - 3) + (n - 3) = 2n - 6$ .....(15)

**Theorem 10.** Let  $G$  be a cycle graph where  $n \geq 4$ , then  $\gamma'_{coe}(\overline{C_n}) = \lfloor \frac{n}{2} \rfloor$ .....(16)

*Proof.* Let  $G$  be a complement of a cycle graph of order  $n$ . It is clear that  $\overline{C_n}$  is  $(n - 3)$  - regular graph. Thus, by Proposition 2.1(3), the result is obtained.

**Theorem 11.** Let  $G$  is a complete bipartite graph of order  $nm$  where  $n, m \geq 2$ , then

$$\gamma'_{coe}(\overline{K_{m,n}}) = \lfloor \frac{m}{2} \rfloor + \lfloor \frac{n}{2} \rfloor$$
.....(17)

*Proof.* Let  $G$  be a complement of complete bipartite graph of order  $mn$ . It is clear that  $\overline{K_{m,n}} \equiv K_m \cup K_n$ , then by using Theorem 2.4, the result is obtained.

**Edge Co-Even Domination Number Under Some Graph Operations**

We find results on edge co-even domination number of cartesian product (Klavžar et al., 2008) of  $P_2$  and  $P_n$ , corona (Buckley et al., 1990) of  $C_n$ , and  $\overline{K_p}$  and prove the results.

**Theorem 12.** Let  $G$  be a Cartesian product of  $P_2$  and  $P_n$  denoted by  $G \equiv P_2 \otimes P_n$ , then

$$\gamma'_{coe}(G) = \lfloor \frac{2(n-4)}{3} \rfloor + 4$$
.....(18)

*Proof.* Let  $\{e_1^1, e_2^1, \dots, e_{n-1}^1\}$  be the edge set of one of  $P_n$ . By Proposition 2.1(1) the two pendant edges  $e_1^1$  and  $e_{n-1}^1$  lie in  $MECEDS(G)$ . These edges dominate the adjacent edges  $e_2^1$  and  $e_{n-2}^1$ . For the

remaining edges, it is clear that  $D = \{e_{4+3k}, k = 0, 1, \dots, \lfloor \frac{n-4}{3} \rfloor - 1\}$  is a *MECEDS*( $G$ ). to the induced subgraph  $\langle e_3^1, e_4^1, \dots, e_{n-3}^1 \rangle$ .

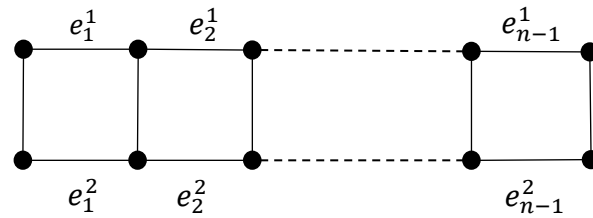


Figure 4.1.  $P_2 \otimes P_n$

Same way, let  $\{e_1^2, e_2^2, \dots, e_{n-1}^2\}$  be the edge set of other  $P_n$ . We determine the edges we will choose, taking care to dominate all  $P_2$ . By Proposition 2.1(1) the two pendant edges  $e_1^2$  and  $e_{n-1}^2$  lie in *MECEDS*( $G$ ). These edges dominate the adjacent edges  $e_2^2$  and  $e_{n-2}^2$  and also dominate the first two and the last two  $P_2$ . For the remaining edges, to provide domination of all  $P_2$ , we need to choose the edges that indicate one mines of the first path graph edge numbers. It is clear that  $D_1 = \{e_{3+3k}, k = 0, 1, \dots, \lfloor \frac{n-4}{3} \rfloor - 1\}$  is a *MECEDS*( $G$ ) to the induced subgraph  $\langle e_3^2, e_4^2, \dots, e_{n-3}^2 \rangle$ . Therefore,  $\gamma'_{coe}(G) = \lfloor \frac{2(n-4)}{3} \rfloor + 4$ . .....(19)

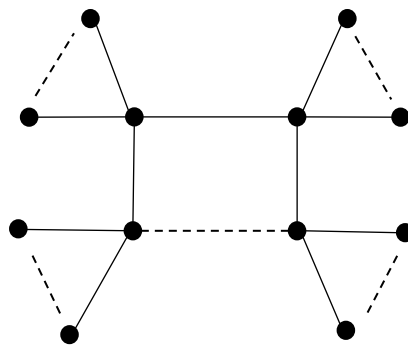


Figure 4.2.  $C_n \odot \overline{K_p}$

**Theorem 13.** If  $G \equiv C_n \odot \overline{K_p}$ , then  $\gamma'_{coe}(G) = \begin{cases} np, & \text{if } p \text{ is even} \\ \lfloor \frac{n}{2} \rfloor, & \text{if } p \text{ is odd} \end{cases}$  .....(20)

*Proof.* There are two cases to be examined depending on whether  $p$  is even or odd.

**Case 1.** If  $p$  is even, then the degree of edges that connect  $C_n$  and  $\overline{K_p}$  is odd. Therefore, these edges of  $G$  belong to *MECEDS*( $G$ ) and dominate all the edges of the cycle. Thus, domination is provided in graph  $G$ . Therefore,  $\gamma'_{coe}(G) = np$ .

**Case 2.** If  $p$  is odd, then the degree of all the edges is even. Here, providing domination of the cycle graph is sufficient to provide domination of graph  $G$ . While determining these edges, it is also important to ensure the domination of edges that connect  $C_n$  and  $\overline{K_p}$ .

Let  $\{e_1, e_2, \dots, e_n\}$  be the edges of  $C_n$ . Each edge on cycle dominates  $2p$  edges except for adjacent edges. It is clear that  $D = \{e_{1+2k}, k = 0, 1, \dots, \lfloor \frac{n}{2} \rfloor - 1\}$  is a *MECEDS*( $G$ ). Thus,  $\gamma'_{coe}(G) = \lfloor \frac{n}{2} \rfloor$ . .....(21)

## CONCLUSION

In this paper, we define a new domination concept in the graphs called edge co-even domination number. We obtain results of this number on some certain graph classes as a  $P_n$ ,  $C_n$ ,  $S_n$ ,  $W_n$ ,  $K_n$ ,  $K_{n,m}$ , friendship, fan graph and some graph operations are determined, as cartesian product of  $P_2$  and  $P_n$ , and corona of  $C_n$  and  $\overline{K_p}$ .

## Conflict of Interest

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

## Author's Contributions

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

## REFERENCES

- Bondy, J.A., Murty, U.S.R (1976). *Graph Theory with Applications*. New York.
- Buckley, F., Harary, F. (1990). *Distance in Graphs*. Addison-Wesley Publishing Company.
- Demirpolat, N.Ç., Kılıç, E., (2021). *Co-Even Domination Number of Some Path Related Graphs*, Journal of Modern Technology and Engineering, Vol. 6, No. 2, pp. 143-150.
- Erdős, P., Rényi, A. & Sós, V.T., (1996). *On a problem of graph theory*, Studia Sci. Math. Hungar., 1, 215–235.
- Hedetniemi, S.T., Haynes, T.W. & Slater, P.J. (1998). *Fundamentals of Domination in Graphs*. Marcel Dekker Inc.
- Imran, S. A., & Omran, A. A. (2022, January). *Total co-even domination in graphs in some of engineering project theoretically*. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2386, No. 1). AIP Publishing.
- Klavžar, S., Imrich, W., Rall, D.F. (2008). *Topics in Graph Theory: Graphs and Their Cartesian Product*. A K Peters/CRC Press.
- Mitchell, S., Hedetniemi, S.T. (1977). Edge domination in trees. *Congr. Numer.*, 19, 489-509.
- Omran, A.A., Shalaan, M. M., (2020). *Co-Even Domination in Graphs*, International Journal of Control and Automation, Vol. 13, No. 3, pp. 330-334.
- Omran, A. A., & Shalaan, M. M. (2020, November). *Inverse co-even domination of graphs*. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 928, No. 4, p. 042025). IOP Publishing.
- Omran, A.A, & Ibrahim, T. (2021). *Fuzzy co-even domination of strong fuzzy graphs*. International Journal of Nonlinear Analysis and Applications, 12(1), 726-734.



**Atf İçin:** Karakuş, M. (2025). İnvaryant ortalamalı vektör değerli çarpanlar ve kompakt toplam operatörleri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 298-307.

**To Cite:** Karakuş, M. (2025). Vector valued multipliers of invariant means and compact summing operators. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 298-307.

## İnvaryant Ortalamalı Vektör Değerli Çarpanlar ve Kompakt Toplam Operatörleri

Mahmut KARAKUŞ

### Öne Çıkanlar:

- Çarpan yakınsaklık
- Tam normlu uzaylar (Banach Uzaylar)
- Kompakt operatörler
- Sürekli operatörler

### Anahtar Kelimeler:

- $\sigma$ -yakınsaklık
- Sınırlı çarpan yakınsak seriler
- $c_0(X)$ -çarpan yakınsak seriler
- Toplam operatörler
- Toplanabilme

### ÖZET:

Çarpan yakınsaklık gösterimiyle, bir dizi uzayının genelleştirilmiş Köthe-Toeplitz duali kavramı yeniden tanımlanabilir. Bir dizi uzayı  $N$  nin  $(e^n)$  ile verilen bazı  $(v_n) \in N^\beta$  dizisini domine ettiğinden,  $N$  nin  $\beta$ -(genelleştirilmiş Köthe-Toeplitz) duali  $N^\beta = \{(v_n)|(e^n) \lesssim (v_n)\}$  şeklinde temsil edilebilir. Alışılmış terminoloji ve kavramları kullanarak, bu makalede, sınırlı (sürekli) lineer operatörler dizisinin yanı sıra  $\sigma$ -toplantabilirlik yöntemi aracılığıyla yeni vektör değerli çarpan uzaylarını tanımlıyoruz. Bu alt uzaylar sup norm topolojisi ile donatılmışlardır. Normlu uzayların tamlığı esasına dayanarak, çarpan uzayları ve genel normlu uzaylar arasında verilen  $\mathcal{S}$  toplam operatörünün bazı özelliklerini ayrıntılı bir şekilde inceliyoruz. Bu araştırma, operatörün çeşitli özelliklerinin detaylı bir karakterizasyonunu gerektirir. Bu özellikleri bazı tip çarpan serileri çerçevesinde inceleyerek, operatörün davranışının kapsamlı ve rafine bir analizini sunarak, işlevsel özelliklerine ilişkin daha geniş ve zenginleştirilmiş bir bakış açısı sağlıyoruz.

### Vector Valued Multipliers of Invariant Means and Compact Summing Operators

### Highlights:

- Multiplier convergence
- Complete normed spaces (Banach Spaces)
- Compact Operators
- Continuous Operators

### Keywords:

- $\sigma$ -convergence
- Bounded multiplier convergent series
- $c_0(X)$ -multiplier convergent series
- Summing operators
- Summability

### ABSTRACT:

In notation of multiplier convergence, one can redefine the notion generalized Köthe-Toeplitz dual of a sequence space. Since the basis  $(e^n)$  of a sequence space  $N$  dominates the sequence  $(v_n) \in N^\beta$ , the  $\beta$ -(generalized Köthe-Toeplitz) dual of  $N$  can be represented as  $N^\beta = \{(v_n)|(e^n) \lesssim (v_n)\}$ . Employing usual terminology and concepts, in this paper, we introduce novel vector-valued multiplier spaces through the  $\sigma$ -summability method alongside a sequence of bounded linear operators. These spaces are equipped with the sup norm topology. Building on the foundational comprehension of completeness of normed spaces, we examine some properties of the summing operator  $\mathcal{S}$  in detail, which acts between multiplier spaces and general normed spaces. This investigation entails a meticulous characterization of the operator's various properties. By examining these properties through the frameworks of some types of multiplier series, we deliver a thorough and refined analysis of the operator's behavior, providing a more expansive and enriched perspective on its functional characteristics.

Mahmut KARAKUŞ ([Orcid ID: 0000-0002-4468-629X](https://orcid.org/0000-0002-4468-629X)), Van Yuzuncu Yıl University, Faculty of Science, Department of Mathematics, Van, Türkiye

**Sorumlu Yazar/Corresponding Author:** Mahmut KARAKUŞ, e-mail: mkarakus@yyu.edu.tr

## INTRODUCTION

In this context,  $N$  and  $B$  denote a real normed and Banach spaces, respectively. The continuous dual of  $N$ , denoted  $N^*$ , refers to the space of all bounded (continuous) linear functionals defined on  $N$ . The series  $\sum_k v_k$  in  $N$  is termed unconditionally convergent (denoted as  $uc$ ) or unconditionally Cauchy (denoted as  $uC$ ) if the series  $\sum_k v_{\pi(k)}$  converges or if the sequence of partial sums is Cauchy for any permutation  $\pi$  of  $\mathbb{N}$ , the set of positive integers. Furthermore, a series  $\sum_k v_k$  in  $N$  is classified as weakly unconditionally Cauchy, denoted  $wuC$ , if for every permutation  $\pi$  of  $\mathbb{N}$ , the sequence  $(\sum_{k=1}^n v_{\pi(k)})$  forms a weakly Cauchy sequence. It is well-established that a series is  $wuC$  if  $v^*(v_k) \in \ell_1$  for every  $v^* \in N^*$ . Let us recall that any  $wuC$  series in  $B$  is  $uc$  if and only if  $B$  does not contain any copies of  $c_0$ , space of all null sequences. For more detailed exploration of Banach spaces, readers are encouraged to consult Diestel's comprehensive book on the theory of sequences and series (Diestel, 1984), as well as Albiac and Kalton's work (Albiac & Kalton, 2006).

The  $\beta$ -dual or known as the generalised Köthe-Toeplitz dual of sequence spaces have strongly connected to the theory of multiplier convergent series (briefly  $mc$ -series). The duality theory also has significant implications in the fields of topological sequence space theory and the theory of summability. Let  $cs$  denote the space of sequences has convergent sum, then the  $\beta$ -dual is defined as

$$S^\beta := \{t = (t_k) \in \mathbb{R}^{\mathbb{N}} : ts = (t_k s_k) \in cs, \text{ for all } s = (s_k) \in S\}.$$

By  $\omega(N)$ , we mean the space of  $N$ -sequences where  $N$  is normed space. We represent the sets of  $N$ -bounded and  $N$ -sequences which converges zero, by  $\ell_\infty(N)$  and  $c_0(N)$ , respectively. The spaces of sequences with the convergent and bounded sums in  $N$  are denoted by  $cs(N)$  and  $bs(N)$ , respectively. Additionally,  $\phi(N)$  is the set of  $N$ -finitely non-zero sequences. When  $\mathcal{N}$  is considered as the collection of  $N$ -sequences endowed with l.c. Hausdorff topology, then  $\mathcal{N}$  is defined to be a  $K$  space if the mappings  $v = (v_k) \mapsto v_k$  from  $\mathcal{N}$  into  $N$  are continuous for all  $k \in \mathbb{N}$ . If  $v \in N$ ,  $e^k \otimes v$  represents the sequence with  $v$  as the only non-zero element at the  $k$ -th position for each  $k \in \mathbb{N}$ . Suppose that  $N_1$  and  $N_2$  are two normed spaces. We present the set of bounded linear operators from  $N_1$  to  $N_2$  by  $\mathcal{L}(N_1 : N_2)$ . When  $\mathcal{N}$  is a vector space of  $N_1$ -sequences such that  $\phi(N_1) \subseteq \mathcal{N}$ ,  $\sum_k L_k$  is called  $\mathcal{N}$ - $mc$ -series if the series  $\sum_k L_k v_k$  converges in  $N_2$  for every  $(v_k) \in \mathcal{N}$ . Similarly, the series is named  $\mathcal{N}$ - $mC$ -series if the partial sums of  $\sum_k L_k v_k$  forms a norm Cauchy sequence in  $N_2$  for every  $(v_k) \in \mathcal{N}$ . Details on theory of multiplier spaces can be found in (Swartz, 2009).

Certain helpful characterizations about the convergence of multipliers of a series  $\sum_k v_k$  in  $B$  can be represented by the following expressions, (Swartz, 2009):

- i).  $\sum_k v_k$  is  $wuC$  if and only if it is a  $c_0$ - $mc$ -series.
- ii).  $\sum_k v_k$  is  $uc$  if and only if it is an  $\ell_\infty$ - $mc$ -series.
- iii). Let  $\chi_s$  be the characteristic function of  $s$  and consider the set  $M_0 = \{\chi_s | s \subset \mathbb{N}\}$ . Then  $\sum_k v_k$  is subseries convergent if and only if it is an  $M_0$ - $mc$ -series.

An important reference without doubt for a detailed researching on the theory of multiplier convergence is (Swartz, 2009). For some of recent investigations on multiplier convergence involving various summability methods and vector valued multiplier spaces see also (McArthur, 1956; Aizpuru & Pérez-Fernández, 1999; Pérez-Fernández et al., 2000; Aizpuru et al., 2006; Aizpuru et al., 2008; Aizpuru et al., 2009; Swartz, 2009; Swartz, 2014; Aizpuru et al., 2014; Kama & Altay, 2017; Altay & Kama, 2018; Kama et al., 2018; Karakuş, 2019; Karakuş & Başar, 2019; Akın, 2020; Karakuş & Başar, 2020a; Karakuş & Başar, 2020b; Karakuş & Başar, 2022a; Karakuş & Başar, 2022b; Karakuş & Başar, 2024).

One of the most significant applications on theorem of Hahn-Banach rises the concept of Banach limits. These are non-negative, normalized, and shift-invariant linear functionals defined on  $\ell_\infty$ . Banach limits generalize the ordinary limit and have numerous applications in various mathematical fields, (Lorentz, 1948; Eberlein, 1950; Semenov & Sukochev, 2010; Semenov et al., 2019). In their research paper on functional characteristics and extreme points of the set of Banach limits on  $\ell_\infty$ , Semenov et al. provide a thorough introduction to recent results and developments in the theory of Banach limits and almost convergence, (Semenov et al., 2019). Banach limits effectively extend the limit functional on the space of convergent sequences,  $c$ , to  $\ell_\infty$ . An important result in this area is due to Lorentz (Lorentz, 1948), who, in 1948, presented a beautiful characterization of almost convergence by using Banach limits. Additionally, Eberlein introduced the concept of the Banach-Hausdorff limit, emphasizing the invariance of Banach limits under regular Hausdorff transformations, (Eberlein, 1950). The reader can refer to (Boos, 2000; Başar, 2012) and (Mursaleen, 2014) for the recent results and related topics in summability.

## MATERIALS AND METHODS

Raimi described the concept of  $\sigma$ -convergence as a slight generalization of Lorentz almost convergence by means of *motion* which has same role with Banach limit for linear functionals defined on  $\ell_\infty$ , (Raimi, 1963). A motion  $\sigma: \mathbb{N} \rightarrow \mathbb{N}$  is a one-to-one function that does not contain any finite orbits. An invariant mean, often known as a  $\sigma$ -mean, is a continuous linear functional  $\varphi$  defined on  $\ell_\infty$  that satisfies the following conditions:

1.  $\varphi$  is non-negative,
2.  $\varphi(x) = \varphi(x_{\sigma(n)})$ ,
3.  $\varphi(e) = 1$ , where  $e = (1, 1, 1, \dots)$ , (Raimi, 1963).

Let us note that  $\sigma^k(j)$  is assumed to be the  $k^{th}$  iteration of  $\sigma$  at  $j$  and  $\sigma^k(j) \neq j$ . It is said to be the bounded sequence  $x = (x_k)$   $\sigma$ -converges to the generalized limit  $l \in \mathbb{C}$  if  $\varphi(x) = l$  for all  $\varphi$ . Invariant mean is a generalization of the well-known "*lim*" on  $c$  which means  $\varphi(x) = \lim x, \forall x \in c$  iff  $\sigma$  has no finite orbits and  $c \subset V_\sigma \subset \ell_\infty$ , (Mursaleen, 1983; Mursaleen & Edely, 2009). Let us recall that, the functional  $\varphi$  is 1-1 such that  $\sigma^k(j) \neq j$ .

We have the following:

- i).  $\sigma^j(l) \neq l$  for all  $j, l \in \mathbb{N}$ .
- ii).  $\sigma^l(l) = l$ , since a motion has no finite orbit and  $\sigma^l(l) = (\sigma^l \circ I)(l) = \sigma^l[I(l)] = I(l)$ ,

where  $I$  denotes the identity function.

- iii).  $\sigma^{i+j}(j) = \sigma^i$ , since  $\sigma^{i+j}(j) = (\sigma^i \circ \sigma^j)(j) = \sigma^i[\sigma^j(j)] = \sigma^i(j)$  for all  $i, j \in \mathbb{N}$ .

Here and after, we take  $s_j = \sum_{k=1}^j v_k$ ,  $s_{\sigma^{m+n}(n)} = s_n + \sum_{k=1}^m v_{\sigma^k(n)}$  and the summation without limits runs from 1 to  $\infty$ .

### Vector Valued Multiplier Spaces of $\sigma$ -Summable Sequences

**Definition 1.** Let  $v = (v_k) \subseteq N$ . Then, it is said that  $v = (v_k)$  is  $\sigma$ -convergent to  $v_0 \in N$ , i.e.,  $V_\sigma - \lim_k v_k = v_0$  (weakly  $\sigma$ -convergent to  $v'_0 \in N$ , i.e.,  $wV_\sigma - \lim_k v_k = v_0$ ) if  $\sum_{k=0}^l \frac{v_{\sigma^k(j)}}{l+1} \rightarrow v_0$  as  $l \rightarrow \infty$  uniformly in  $j \in \mathbb{N}$  ( $\sum_{k=0}^l \frac{v^*(v_{\sigma^k(j)})}{l+1} \rightarrow v^*(v'_0)$  as  $l \rightarrow \infty, \forall v^* \in N^*$  uniformly in  $j \in \mathbb{N}$ ).

We denote the space of all  $\sigma$ -convergent and weakly  $\sigma$ -convergent sequences in  $N$  by  $V_\sigma(N)$  and by  $wV_\sigma(N)$ , respectively. So, we have,

$$V_\sigma(N) := \left\{ (v_k) \in \mathbb{R}^{\mathbb{N}}(N) : V_\sigma - \lim_k v_k \text{ exists} \right\}$$

and

$$wV_\sigma(N) := \{(v_k) \in \mathbb{R}^{\mathbb{N}}(N) : wV_\sigma - \lim_k v_k \text{ exists}\}.$$

**Definition 2.** If  $v = (v_i) \in N$ , then  $\sum_i v_i$  is  $\sigma$ -convergent (weakly  $\sigma$ -convergent) to the point  $v_0 \in N$  ( $v'_0 \in N$ ) and is denoted by  $V_\sigma - \sum_i v_i = v_0$  ( $wV_\sigma - \sum_i v_i = v'_0$ ) if  $V_\sigma - \lim_k s_k = v_0$  ( $wV_\sigma - \lim_k s_k = v'_0$ ) holds, where  $s_k = \sum_{i=1}^k v_i$ , for all  $k \in \mathbb{N}$ . By a simple calculation,  $V_\sigma - \sum_i v_i = v_0$  and  $wV_\sigma - \sum_i v_i = v'_0$  if

$$\left(\sum_{i=1}^j v_i + \sum_{i=1}^l \frac{(l-i+1)v_{\sigma^i(j)}}{l+1}\right) \rightarrow v_0$$

as  $l \rightarrow \infty$  uniformly in  $j \in \mathbb{N}$  and for all  $v^* \in N^*$

$$\left(\sum_{i=1}^j v^*(v_i) + \sum_{i=1}^l \frac{(l-i+1)v^*(v_{\sigma^i(j)})}{l+1}\right) \rightarrow v^*(v'_0)$$

as  $l \rightarrow \infty$  uniformly in  $j \in \mathbb{N}$  holds, respectively, (Akin, 2020).

We denote the space of all  $\sigma$ -summable and weakly  $\sigma$ -summable sequences in  $N$  by  $V_\sigma^S(N)$  and by  $wV_\sigma^S(N)$ , respectively. So, we have,

$$V_\sigma^S(N) := \{(v_i) \in \mathbb{R}^{\mathbb{N}}(N) : V_\sigma - \sum_i v_i \text{ is convergent}\}$$

and

$$wV_\sigma^S(N) := \{(v_i) \in \mathbb{R}^{\mathbb{N}}(N) : wV_\sigma - \sum_i v_i \text{ is convergent}\}.$$

In (Karakuş & Başar, 2024), the authors demonstrated that  $V_\sigma^S(N)$  and  $wV_\sigma^S(N)$  are closed in  $\ell_\infty(N)$ , and  $V_\sigma^S(N)$  and  $wV_\sigma^S(N)$  are also closed in  $bs(N)$  with their usual norm. Moreover, if  $N$  is complete, then all of them are complete.

In this study, we present and examine specific classes of vector valued spaces linked to an operator series  $\sum_k L_k$  in  $\mathcal{L}(N_1; N_2)$ . These spaces are considered via  $\sigma$ -summability. We also offer characterizations of  $c_0(N_1)$ - and  $\ell_\infty(N_1)$ - $mc$ - ( $mC$ -) series in terms of these newly defined spaces. Furthermore, we obtain some results on summing operator.

**Lemma 3.** The formal series  $\sum_k v_k$  in  $N$  is  $wu\mathcal{C}$  if and only if

$$H = \sup_{n \in \mathbb{N}} \{\|\sum_{k=1}^n \alpha_k v_k\| : \alpha_k \in [-1, 1], k = 1, 2, \dots, n.\} \tag{1}$$

holds for some  $H > 0$ , (Diestel, 1984).

## RESULTS AND DISCUSSION

We now present the definition of multiplier space associated with  $\sigma$ -convergence, which is essential for the results related to the characterizations of  $c_0(N)$ - and  $\ell_\infty(N)$ - $mc$ -series.

### Main Theorems on the Space $M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$ and Summing Operator

**Definition 4.** Let  $N_1$  and  $N_2$  be normed spaces (from now on, we assume that  $N_1$  and  $N_2$  are normed spaces) with  $L_k \in \mathcal{L}(N_1; N_2)$  for every  $k \in \mathbb{N}$ . The space  $M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$  is defined as follows:

$$M_\sigma^\infty(\sum_k L_k) = \{v = (v_k) \in \ell_\infty(N_1) : V_\sigma - \sum_k L_k v_k \text{ exists}\}. \tag{2}$$

This space is also a normed space with the sup norm and one can simply check if the following inclusions hold:

$$\phi(N_1) \subseteq M_\sigma^\infty(\sum_k L_k) \subseteq \ell_\infty(N_1). \tag{3}$$

We define the summing operator  $\mathcal{S}$  as follows:

$$\begin{aligned} \mathcal{S} : M_\sigma^\infty(\sum_k L_k) &\rightarrow N_2 \\ v = (v_k) &\mapsto \mathcal{S}(v) = V_\sigma - \sum_k L_k v_k. \end{aligned} \tag{4}$$

**Theorem 5.** If  $B_1$  and  $B_2$  are complete (from now on, we assume that  $B_1$  and  $B_2$  are Banach spaces) with  $L_k \in \mathcal{L}(B_1; B_2)$  for every  $k \in \mathbb{N}$ . Then,  $\sum_k L_k$  is a  $c_0(B_1)$ - $mc$ -series if and only if  $M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$  is complete.

*Proof.* By using (1), if  $\sum_k L_k$  is  $c_0(B_1)$ - $mc$ -series, then we can find  $H > 0$  satisfying

$$H = \sup_{n \in \mathbb{N}} \{ \|\sum_{k=1}^n L_k v_k\| : \|v_k\| \leq 1, k \in \{1, 2, \dots, n\} \}.$$

Now, suppose that  $v^m = (v_k^m)$  is a Cauchy sequence in the space  $M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$ . So, we get  $v^0 = (v_k^0) \in \ell_\infty(B_1)$  satisfying  $v^m \rightarrow v^0$ , as  $m \rightarrow \infty$ , since  $\ell_\infty(B_1)$  is complete and from the inclusions (3). We shall prove  $v^0 \in M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$ . For this, suppose that  $u_m = V_\sigma - \sum_k L_k v_k^m$  for all  $m \in \mathbb{N}$ . Since  $v^m$  is a Cauchy sequence,  $\forall \epsilon > 0$  we can find  $m_0 \in \mathbb{N}$  satisfying  $\|v^p - v^q\| < \epsilon/(3H), \forall p, q \geq m_0$ . So, if  $p, q \geq m_0$  are fixed, then there exist  $m \in \mathbb{N}$  such that the following inequalities hold, uniformly in  $n \in \mathbb{N}$ :

$$u_p^C = \left\| u_p - \left[ \sum_{k=1}^n L_k v_k^p + \sum_{k=1}^m \frac{(m-k+1)}{m+1} L_{\sigma^k(n)} v_{\sigma^k(n)}^p \right] \right\| < \frac{\epsilon}{3}, \tag{5}$$

$$u_q^C = \left\| u_q - \left[ \sum_{k=1}^n L_k v_k^q + \sum_{k=1}^m \frac{(m-k+1)}{m+1} L_{\sigma^k(n)} v_{\sigma^k(n)}^q \right] \right\| < \frac{\epsilon}{3}, \tag{6}$$

$$u_{pq}^C = \left\| \sum_{k=1}^n L_k (v_k^p - v_k^q) + \sum_{k=1}^m \frac{(m-k+1)}{m+1} L_{\sigma^k(n)} (v_{\sigma^k(n)}^p - v_{\sigma^k(n)}^q) \right\| < \frac{\epsilon}{3}. \tag{7}$$

Therefore, by using the inequalities (5), (6), (7),  $\forall \epsilon > 0, \exists n_0 \in \mathbb{N}$  such that

$$\|u_p - u_q\| \leq u_p^C + u_q^C + u_{pq}^C < \epsilon, \forall p, q \geq n_0.$$

Since  $B_2$  is also complete, there exists a  $u_0 \in B_2$  such that  $u_m \rightarrow u_0$ , as  $m \rightarrow \infty$ . Let us show that  $V_\sigma - \sum_k L_k v_k^0 = u_0$ . We see for every  $\epsilon > 0$  and fix  $j$  that  $\|v^j - v^0\| < \epsilon/(3H)$  and  $\|u_j - u_0\| < \frac{\epsilon}{3}$ .

Therefore, there exists  $m_0 \in \mathbb{N}$  such that

$$\left\| u_j - \left[ \sum_{k=1}^n L_k v_k^j + \sum_{k=1}^m \frac{(m-k+1)}{m+1} L_{\sigma^k(n)} v_{\sigma^k(n)}^j \right] \right\| < \frac{\epsilon}{3}, \tag{9}$$

uniformly in  $n \in \mathbb{N}$ , for all  $m \geq m_0$ . Since  $\sum_k L_k$  is a  $c_0(B_1)$ - $mc$ -series, by supposing

$$u_j = V_\sigma - \sum_k L_k v_k^j$$

for every  $j \in \mathbb{N}$ , we achieve

$$A_L = \left[ \sum_{k=1}^n L_k \frac{(v_k^j - v_k^0)}{\|v^j - v^0\|} + \sum_{k=1}^m \frac{(m-k+1)}{m+1} L_{\sigma^k(n)} \frac{(v_{\sigma^k(n)}^j - v_{\sigma^k(n)}^0)}{\|v^j - v^0\|} \right] \leq H,$$

from Lemma 3. So,  $\forall \epsilon > 0$  and  $\exists m_0 \in \mathbb{N}$ ,

$$\begin{aligned} & \left\| u_0 - \left[ \sum_{k=1}^n L_k v_k^0 + \sum_{k=1}^m \frac{(m-k+1)}{m+1} L_{\sigma^k(n)} v_{\sigma^k(n)}^0 \right] \right\| \leq (8) + (9) + \\ & + \left\| \sum_{k=1}^n L_k (v_k^j - v_k^0) + \sum_{k=1}^m \frac{(m-k+1)}{m+1} L_{\sigma^k(n)} (v_{\sigma^k(n)}^j - v_{\sigma^k(n)}^0) \right\| < \\ & < \frac{2\epsilon}{3} + \|v^j - v^0\| \cdot A_L \leq \frac{2\epsilon}{3} + \frac{\epsilon}{3H} \cdot H = \epsilon, \end{aligned}$$

uniformly in  $n \in \mathbb{N}$ , for every  $m \geq m_0$ . This leads us to the result  $v^0 = (v_k^0) \in M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$ .

On the other hand, let us assume that the space  $M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$  is complete and consider  $v = (v_k) \in c_0(B_1)$ . Then, we have  $c_0(B_1) \subseteq M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$  since the space  $M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$  is closed and  $\phi(B_1) \subset M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$ . So, we may assert that the series  $\sum_k L_k v_k$  is  $\sigma$ -convergent for all  $v = (v_k) \in c_0(B_1)$ . Because  $c_0(B_1)$  is monotone, we conclude that the series  $\sum_k L_k v_k$  is subseries  $\sigma$ -convergent, and consequently weakly subseries  $\sigma$ -convergent. By the Orlicz-Pettis theorem,  $\sum_k L_k v_k$  is subseries norm convergent, (Aizpuru et al., 2008).

**Remark 6.** For each  $k \in \mathbb{N}$  let  $L_k \in \mathcal{L}(N_1: N_2)$ . The multiplier space  $M^\infty(\sum_k L_k)$  is introduced in (Swartz, 2014) and defined as:

$$M^\infty(\sum_k L_k) := \{v = (v_k) \in \ell_\infty(N_1) : \sum_k L_k x_k \text{ is convergent}\}. \tag{10}$$



Therefore, we get the following inclusion concerning  $M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$  and  $M^\infty(\sum_k L_k)$  which are given by (2) and (10), respectively:

$$M^\infty(\sum_k L_k) \subseteq M_\sigma^\infty(\sum_k L_k).$$

**Corollary 7.** Let  $L_k \in \mathcal{L}(B_1: B_2)$  for all  $k \in \mathbb{N}$ . Then, the following assertions are equivalent:

1. The series  $\sum_k L_k$  is a  $c_0(B_1)$ - $mc$ -series.
2.  $M^\infty(\sum_k L_k)$  is complete.
3.  $M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$  is complete.
4.  $c_0(B_1) \subseteq M^\infty(\sum_k L_k)$ .
5.  $c_0(B_1) \subseteq M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$ .

**Proposition 8.** Let  $L_k \in \mathcal{L}(N_1: N_2)$  for all  $k \in \mathbb{N}$  and define the space  $CM^\infty(\sum_k L_k)$  as:

$$CM^\infty(\sum_k L_k) := \{v = (v_k) \in \ell_\infty(N_1) : \sum_k L_k v_k \text{ is Cauchy series}\}. \tag{11}$$

Then, the equality,

$$CM_\sigma^\infty(\sum_k L_k) = M_\sigma^\infty(\sum_k L_k) \cap CM^\infty(\sum_k L_k) = M^\infty(\sum_k L_k)$$

holds.

*Proof.* If  $v = (v_k) \in M^\infty(\sum_k L_k)$ , then it is evident that  $v = (v_k) \in M_\sigma^\infty(\sum_k L_k) \cap CM^\infty(\sum_k L_k)$ , meaning the inclusion  $M^\infty(\sum_k L_k) \subseteq CM_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$  holds true.

Consider that  $v = (v_k) \in CM_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$ . Thus,  $\sum_k L_k x_k$  is  $\sigma$ -convergent and is also a Cauchy series. Consequently,  $\sum_k L_k v_k$  converges according to Theorem 5.1 of (Karakuş & Başar, 2022a). This concludes the proof.

**Corollary 9.** Let  $L_k \in \mathcal{L}(B_1: B_2)$  for all  $k \in \mathbb{N}$ . Then the following assertions are equivalent:

1.  $\sum_k L_k$  is  $c_0(B_1)$ - $mc$ -series.
2.  $CM^\infty(\sum_k L_k)$  is complete.
3.  $CM_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$  is complete.
4.  $c_0(B_1) \subseteq CM^\infty(\sum_k L_k)$ .

**Theorem 10.** Let  $B$  be a complete normed space and  $N$  be any normed space. If  $L_k$  is element of  $\mathcal{L}(B: N)$  for all  $k \in \mathbb{N}$ , then the following i). and ii). are equivalent:

- i).  $N$  is complete.
- ii).  $M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$  is complete for every  $c_0(B)$ - $mC$ -series.

*Proof.* We omit the details; see (Altay & Kama, 2018), (Swartz, 2014) and (Karakuş & Başar, 2020b).

Next, we characterizes the continuity property of the summing operator  $\mathcal{S}$  with  $c_0(N_1)$ - $mC$ -series.

**Theorem 11.** Let  $L_k \in \mathcal{L}(N_1: N_2)$  for every  $k \in \mathbb{N}$ . Then,  $\mathcal{S}$  given by (4) is continuous if and only if  $\sum_k L_k$  is  $c_0(N_1)$ - $mC$ -series.

*Proof.* Assume that  $\mathcal{S}$  is continuous and consider  $\mathcal{G}$  given by

$$\mathcal{G} := \{\|\sum_{k=1}^n L_k v_k\| : \|v_k\| \leq 1, k = 1, 2, \dots, n\}. \tag{12}$$

Given that the inclusion  $\phi(X) \subset M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$  is valid, the series  $\sum_k L_k$  is  $c_0(N_1)$ - $mC$ -series due to the inequality  $H = \sup_{n \in \mathbb{N}} \mathcal{G} \leq |\mathcal{S}|$ .

In the other hand, let  $\sum_k L_k$  be a  $c_0(N_1)$ - $mC$ -series. Consequently, the set  $\mathcal{G}$  defined by (12) is bounded which implies  $H = \sup_{n \in \mathbb{N}} \mathcal{G}$ , (Swartz, 2014). Now, suppose that  $v = (v_k) \in M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$ , then we complete the proof because of the following inequality:

$$\|\mathcal{S}(v)\| = \|V_\sigma - \sum_k L_k v_k\| \leq H \|v\|.$$

**Corollary 12.** Let  $L_k \in \mathcal{L}(N_1: N_2)$  for all  $k \in \mathbb{N}$ . Then, the following assertions are equivalent:

1. The series  $\sum_k L_k$  is  $c_0(N_1)$ - $mC$ -series.

$$2. \quad \begin{aligned} \mathcal{S} &: M^\infty(\sum_k L_k) \rightarrow N_2 \\ v = (v_k) &\mapsto \mathcal{S}(v) = \sum_k L_k v_k \end{aligned}$$

is continuous, (Swartz, 2014).

$$3. \mathcal{S}: M^\infty_\sigma(\sum_k L_k) \rightarrow N_2 \text{ is continuous.}$$

In the next theorem, we provide the description of the compact summing operator  $\mathcal{S}$  by using  $\ell_\infty(N)$ -mc-series.

**Theorem 13.** Let  $L_k \in \mathcal{L}(N: B)$  for every  $k \in \mathbb{N}$ . Then, the following assertions regarding the formal series  $\sum_k L_k$  are equivalent:

- (i).  $\mathcal{S}: M^\infty_\sigma(\sum_k L_k) \rightarrow B$  is compact (weakly compact).
- (ii). The series  $\sum_k L_k$  is  $\ell_\infty(N)$ -mc-series.

*Proof.* (i) $\Rightarrow$ (ii): Assume that  $\mathcal{S}$  is compact and  $v = (v_k)$  is any  $N$ -valued bounded sequence. Then, the following set  $\mathcal{H}$  is also bounded:

$$\mathcal{H} := \{ \sum_{l \in \sigma} e^l \otimes v_l : \sigma \text{ finite, } \|v_l\| \leq 1 \} \subset M^\infty_\sigma(\sum_k L_k).$$

According to our assumption,

$$\mathcal{S}(\mathcal{H}) := \{ V_\sigma - \sum_{k \in \sigma} L_k v_k : \sigma \text{ finite, } \|v_k\| \leq 1 \}$$

is relatively compact. Consequently, the series  $\sum_k L_k v_k$  is subseries  $\sigma$ -convergent in norm topology, and hence weakly subseries  $\sigma$ -convergent, as stated in (Swartz, 2009). Moreover, according to the Orlicz-Pettis theorem, the series  $\sum_k L_k v_k$  is an  $\ell_\infty(N)$ -mc-series.

(ii) $\Rightarrow$ (i): Let  $\sum_k L_k$  be an  $\ell_\infty(N)$ -mc-series. Consider the operators  $\mathcal{S}_m^\sigma$  by

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_m^\sigma &: M^\infty_\sigma(\sum_k L_k) \rightarrow B \\ v = (v_k) &\mapsto \mathcal{S}_m^\sigma(v) = V_\sigma - \sum_{k=1}^m L_k v_k \end{aligned}$$

for every  $m \in \mathbb{N}$ . We need to show that  $\|\mathcal{S}_m^\sigma - \mathcal{S}\| \rightarrow 0$ , as  $m \rightarrow \infty$ . Since the series  $\sum_k L_k$  is  $\ell_\infty(N)$ -mc-series, then  $\sum_k L_k v_k$  is uniformly  $\sigma$ -convergent for  $\|v_k\| \leq 1$ , (Swartz, 2009). Consequently, if  $\|x_k\| \leq 1$ , then

$$\begin{aligned} \lim_{m \rightarrow \infty} \|\mathcal{S}_m^\sigma - \mathcal{S}\| &= \lim_{m \rightarrow \infty} \|(V_\sigma - \sum_{k=1}^m L_k v_k) - (V_\sigma - \sum_{k=1}^\infty L_k v_k)\| \\ &= \lim_{m \rightarrow \infty} \|V_\sigma - \sum_{k=m+1}^\infty L_k v_k\| = 0 \end{aligned}$$

holds.

**Corollary 14.** The following assertions regarding the formal series  $\sum_k L_k$  are equivalent:

- 1. The series  $\sum_k L_k$  is  $\ell_\infty(N)$ -mc-series.
- 2.  $\mathcal{S}: M^\infty_\sigma(\sum_k L_k) \rightarrow B$  is compact (weakly compact).
- 3.  $\mathcal{S}: M^\infty_\sigma(\sum_k L_k) \rightarrow B$  is compact (weakly compact).

**Main Theorems on the Space  $M^\infty_{w\sigma}(\sum_k L_k)$  and Weak Summing Operator**

We now present the definition of multiplier space associated with weakly  $\sigma$ -convergence and obtain the results related to the characterizations of  $c_0(N)$ - and  $\ell_\infty(N)$ -mc-series.

**Definition 15.** Let  $L_k \in \mathcal{L}(N_1: N_2)$  for every  $k \in \mathbb{N}$ . Vector valued multiplier space  $M^\infty_{w\sigma}(\sum_k L_k)$  of weakly almost convergence related to the operator series  $\sum_k L_k$  is given by

$$M^\infty_{w\sigma}(\sum_k L_k) := \{ v = (v_k) \in \ell_\infty(N_1) : wV_\sigma - \sum_k L_k v_k \text{ exists} \} \tag{13}$$

and the weak summing operator  $\mathcal{S}_w$  is also defined as

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_w &: M^\infty_{w\sigma}(\sum_k L_k) \rightarrow N_2 \\ v = (v_k) &\mapsto \mathcal{S}_w(v) = wV_\sigma - \sum_k L_k v_k. \end{aligned} \tag{14}$$

It is clear that the following inclusions hold:

$$\phi(N_1) \subseteq M^\infty_\sigma(\sum_k L_k) \subseteq M^\infty_{w\sigma}(\sum_k L_k) \subseteq \ell_\infty(N_1). \tag{15}$$

**Theorem 16.** If  $B_1$  and  $B_2$  are Banach spaces with  $L_k \in \mathcal{L}(B_1: B_2)$  for every  $k \in \mathbb{N}$ . Then,  $\sum_k L_k$  is a  $c_0(B_1)$ -mc-series if and only if  $M^\infty_{w\sigma}(\sum_k L_k)$  is complete.

*Proof.* Since it is customary, we omit the details to avoid reiterating similar statements.

**Remark 17.** For each  $k \in \mathbb{N}$  let  $L_k \in \mathcal{L}(N_1: N_2)$ . The multiplier space  $M_w^\infty(\sum_k L_k)$  is introduced in (Swartz, 2014) and defined as:

$$M_w^\infty(\sum_k L_k) := \{v = (v_k) \in \ell_\infty(N_1) : \sum_k L_k x_k \text{ converges weakly}\}. \tag{16}$$

**Corollary 18.** Let  $L_k \in \mathcal{L}(B_1: B_2)$  for every  $k \in \mathbb{N}$ . Then, the following are equivalent:

1. The series  $\sum_k L_k$  is a  $c_0(B_1)$ - $mC$ -series.
2.  $M_w^\infty(\sum_k L_k)$  is complete.
3.  $M_{w\sigma}^\infty(\sum_k L_k)$  is complete.
4.  $c_0(B_1) \subseteq M_w^\infty(\sum_k L_k)$ .
5.  $c_0(B_1) \subseteq M_{w\sigma}^\infty(\sum_k L_k)$ .

**Remark 19.** Let  $L_k \in \mathcal{L}(B_1: B_2)$  for every  $k \in \mathbb{N}$  and  $\sum_k L_k$  be  $c_0(B_1)$ - $mC$ -series. Then,  $\sum_k u^*(L_k v_k)$  converges for each  $v = (v_k) \in c_0(B_1)$ ,  $\forall u^* \in B_2^*$ , this means that the series converges weakly. By Corollary 7., we have  $v = (v_k) \in M_\sigma^\infty(\sum_k L_k)$ , so  $v = (v_k) \in M_{w\sigma}^\infty(\sum_k L_k)$ . That is, there can be find  $u_0 \in B_2$  with  $wV_\sigma - \sum_k L_k v_k = u_0$  satisfies the following:

$$\sum_k u^*(L_k v_k) = V_\sigma - \sum_k u^*(L_k v_k) = u^*(u_0).$$

Thus, the inclusion  $M_\sigma^\infty(\sum_k L_k) \subseteq M_w^\infty(\sum_k L_k)$  is valid. Furthermore, if the series is an  $\ell_\infty(B_1)$ - $mC$ -series, then the following also holds:

$$M_w^\infty(\sum_k L_k) \subseteq M^\infty(\sum_k L_k) \subseteq M_\sigma^\infty(\sum_k L_k).$$

By the following theorem, one can prove completeness of  $\mathcal{L}(B: N)$  due to completeness of  $N$ . By the way, since the proof is similar to the case of  $M_C^\infty(\sum_k L_k)$  given in (Altay & Kama, 2018), we omit the details.

**Theorem 20.** Let  $B$  be a complete normed space and  $N$  be any normed space. If  $L_k$  is element of  $\mathcal{L}(B: N)$  for all  $k \in \mathbb{N}$ , then  $N$  is complete if and only if  $M_{w\sigma}^\infty(\sum_k L_k)$  is complete for every  $c_0(B)$ - $mC$ -series.

Now, we present some theorems and corollaries that are analogous to the previous results. Since they are similar, we omit the details of proofs to avoid reiterating statements.

**Theorem 21.** Let  $L_k \in \mathcal{L}(N_1: N_2)$  for every  $k \in \mathbb{N}$ . Then,  $\mathcal{S}_w$  given by (14) is continuous if and only if  $\sum_k L_k$  is  $c_0(N_1)$ - $mC$ -series.

**Corollary 22.** Let  $L_k \in \mathcal{L}(N_1: N_2)$  for all  $k \in \mathbb{N}$ . Then, the following 1. 2. and 3. are equivalent:

1. The series  $\sum_k L_k$  is  $c_0(N_1)$ - $mC$ -series.
2.  $\mathcal{S}_w : M_w^\infty(\sum_k L_k) \rightarrow N_2$   
 $v = (v_k) \mapsto \mathcal{S}_w(v) = \sum_k L_k v_k$

is continuous.

3.  $\mathcal{S}_w: M_{w\sigma}^\infty(\sum_k L_k) \rightarrow N_2$  is continuous.

**Theorem 23.** Let  $L_k \in \mathcal{L}(N: B)$  for every  $k \in \mathbb{N}$ . Then,  $\sum_k L_k$  is  $\ell_\infty(N)$ - $mC$ -series iff  $\mathcal{S}_w$  is compact (weakly compact).

**Corollary 24.** For the formal series  $\sum_k L_k$  i), ii) and iii) are equivalent:

- i). The series  $\sum_k L_k$  is  $\ell_\infty(N)$ - $mC$ -series.
- ii).  $\mathcal{S}_w: M_w^\infty(\sum_k L_k) \rightarrow B$  is compact (weakly compact).
- iii).  $\mathcal{S}_w: M_{w\sigma}^\infty(\sum_k L_k) \rightarrow B$  is compact (weakly compact).

## CONCLUSION

The study on the sequences, series and summability in Banach spaces have always been interesting and luxuriant research area in the theory of functional analysis. As a generalization of well-known

Banach limits which are considered as an extension of limit functional on  $c$  to  $\ell_\infty$ , in this study, we intend to generalize the results due to authors (Karakuş & Başar, 2020a) and (Karakuş & Başar, 2020b) by using  $\sigma$ -convergence and  $\sigma$ -summability methods.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This research has been conducted with the support of the Scientific Research Projects Coordination (BAP) of Van YYU with the project code FYD-2022-10151.

## REFERENCES

- Aizpuru, A. & Pérez-Fernández, F. J. (1999). Characterizations of series in Banach spaces. *Acta Math. Univ. Comenian. (N.S.)*, 58(2), 337-344.
- Aizpuru, A., Gutiérrez-Dávila, A. & Sala, A. (2006). Unconditionally Cauchy series and Cesàro summability. *J. Math. Anal. Appl.*, 324, 39-48.
- Aizpuru, A., Armario, R. & Pérez-Fernández, F. J. (2008). Almost summability and unconditionally Cauchy series. *Bull. Belg. Math. Soc. Simon Stevin*, 15, 635-644.
- Aizpuru, A., Pérez-Eslava, C. & Seoane-Sepúlveda, J. B. (2009). Matrix summability methods and weakly unconditionally Cauchy series. *Rocky Mountain J. Math.*, 39 (2), 367-380.
- Aizpuru, A., Armario, R., García-Pacheco, F. J. & Pérez-Fernández, F. J. (2014). Vector-valued almost convergence and classical properties in normed spaces. *Proc. Indian Acad. Sci. Math.*, 124(1), 93-108.
- Albiac, F. & Kalton, N. J. (2006). *Topics in Banach Space Theory*. New York: Springer.
- Altay, B. & Kama, R. (2018). On Cesàro summability of vector valued multiplier spaces and operator valued series. *Positivity*, 22 (2), 575-586.
- Akın, N. P. (2020). Invariant summability and unconditionally Cauchy series. *IJAA*, 18(4),663-671.
- Başar, F. (2012). *Summability Theory and Its Applications*. İstanbul: Bentham Science Publishers.
- Boos, J. (2000). *Classical and Modern Methods in Summability*. New York: Oxford University Press.
- Diestel, J. (1984). *Sequences and Series in Banach spaces*. New York: Springer-Verlag.
- Eberlein, W.F. (1950). Banach-Hausdorff limits. *Proc. Amer. Math. Soc.*, 1(5), 662-665.
- Kama, R. & Altay, B. (2017). Weakly unconditionally Cauchy series and Fibonacci sequence spaces. *J. Inequal. Appl.*, 133, 1-9.
- Kama, R., Altay, B. & Başar, F. (2018). On the domains of backward difference matrix and the spaces of convergence of a series. *Bull. Allahabad Math. Soc.*, 33 (1), 139-153.
- Karakuş, M. (2019). On certain vector valued multiplier spaces and series of operators. *J. Math. Anal.*, 10(2), 1-11.
- Karakuş, M. & Başar, F. (2019). A generalization of almost convergence, completeness of some normed spaces with  $wuC$  series and a version of Orlicz-Pettis theorem. *Rev. R. Acad. Cienc. Exactas Fís. Nat. Ser. A Mat. RACSAM*, 113(4), 3461-3475.
- Karakuş, M. & Başar, F. (2020a). Vector valued multiplier spaces of  $f_\lambda$ -summability, completeness through  $c_0(X)$ -multiplier convergence and continuity and compactness of summing operators. *Rev. R. Acad. Cienc. Exactas Fís. Nat. Ser. A Mat. RACSAM*, 114:169, 1-17.
- Karakuş, M. & Başar, F. (2020b). Operator valued series, almost summability of vector valued multipliers and (weak) compactness of summing operator. *J. Math. Anal. Appl.*, 484 (1), 1-16.
- Karakuş, M. & Başar, F. (2022a). On some classical properties of normed spaces via generalized vector valued almost convergence. *Math. Slovaca*, 72 (6), 1551-1566.

- Karakuş, M. & Başar, F. (2022b). Characterizations of Unconditionally Convergent and Weakly Unconditionally Cauchy Series via  $w_p^R$ -Summability, Orlicz-Pettis Type Theorems and Compact Summing Operator. *Filomat*, 36 (18), 6347-6358.
- Karakuş, M. & Başar, F. (2024). Vector valued closed subspaces and characterizations of normed spaces through  $\sigma$ -summability. *Indian J. Math.*, 66 (1), 85-105.
- Lorentz, G. G. (1948). A contribution to the theory of divergent sequences. *Acta Math.*, 80, 167-190.
- McArthur, *On relationships amongst certain spaces of sequences in an arbitrary Banach space*, *Canad. J. Math.* **8** (1956), 192-197.
- Mursaleen, M. (2014). *Applied Summability Methods*. London: Springer.
- Mursaleen, M. (1983). On some new invariant matrix methods of summability. *Quart J. Math. Oxford*, 34, 77-86.
- Mursaleen, M. & Edely, O. H. H. (2009). On the invariant mean and statistical convergence. *Appl. Math. Lett.*, 22, 1700-1704.
- Pérez-Fernández, F. J., Benítez-Trujillo, F. & Aizpuru, A. (2000). Characterizations of completeness of normed spaces through weakly unconditionally Cauchy series. *Czechoslovak Math. J.*, 50 (125), 889-896.
- Raimi, R. A. (1963). Invariant means and invariant matrix methods of summability. *Duke Math. J.*, 30, 81-94.
- Semenov, E.M. & Sukochev, F.A. (2010). Invariant Banach limits and applications. *J. Funct. Anal.*, 259 (6), 1517-1541.
- Semenov, E.M., Sukochev, F.A. & Usachev, A.S. (2019). The main classes of invariant Banach limits. *Izv. Math.*, 83 (1), 124-150.
- Swartz, C. (2009). *Multiplier Convergent Series*. Singapore: World Scientific Publishing.
- Swartz, C. (2014). Operator valued series and vector valued multiplier spaces. *Casp. J. Math. Sci.*, 3 (2), 277-288.



## Inverse Nodal Problem for Sturm- Liouville Boundary Value Problem

Merve ARSLANTAŞ<sup>1\*</sup>

### **Highlights:**

- Dirac  $\delta$ -type potential
- Nodal problem for singular operator
- Discontinuity conditions

### **ABSTRACT:**

Inverse nodal problems has been studied for Sturm-Liouville equations with point  $\delta$  coaction. First, the eigenvalues of the problem are obtained. Then, the solution of the inverse problem is given by obtaining potential function and the parameters in the boundary conditions with the help of a dense set of nodal points. Lastly, the uniqueness theorem is proven and a constructive procedure for solutions is provided.

### **Keywords:**

- Singular Sturm-Liouville operatör
- Nodal problem
- Inverse problem

<sup>1</sup> Merve ARSLANTAŞ ([Orcid ID: 0000-0002-0493-4551](https://orcid.org/0000-0002-0493-4551)), Sivas Cumhuriyet University, Sivas Technical Sciences Vocational School, Sivas, Türkiye

\*Corresponding Author: Merve ARSLANTAŞ, e-mail: mguray@cumhuriyet.edu.tr

## INTRODUCTION

Second order

$$-\frac{d}{dx}\left(p(x)\frac{dy}{dx}\right) + q(x)y = \lambda y$$

the differential equations are called Sturm-Liouville equation, the operators produced by this equation and some different boundary conditions are called Sturm-Liouville operators, and the spectral problems for these operators are called Sturm-Liouville problems.

Boundary value problems for ordinary differential equations date back to the work of Sturm and Liouville in the mid-19th century. In many articles they published, they revealed many features of the boundary value problem. Although the Sturm-Liouville theory was initially applied to heat problems, today it is one of the effective methods for investigating many physical problems.

In addition, inverse spectral problems consist of determining the spectral characteristics of the problem. Some spectral problems have an significant place in mathematics and have many practices in basic science (Marchenko, 1977; Levitan, 1984; Poschel & Trubowitz 1987; Freiling & Yurko, 2001; Yurko, 2002; Sadovnichy et al., 2009).

Inverse nodal problem consists in reconstructing the operator from a given dense set of zeros of its eigenfunctions. McLaughlin gave firstly a solution for the inverse nodal problem for the Sturm-Liouville operator (McLaughlin, 1988). Inverse nodal problems were discussed by Hald and McLaughlin in their study published in 1989. In this study, inverse nodal problems for regular and singular Sturm-Liouville operators are discussed, uniqueness theorems for their solution and an algorithm for determining the potential are proposed (Hald & McLaughlin, 1989). After this study, many studies have been carried out on the inverse nodal problems for the Sturm-Liouville and Dirac operators (Browne & Sleeman, 1996; Yang, 1997; Hald & McLaughlin, 1998; Law & Yang, 1998; Law et al., 1999; Shieh & Yurko, 2008; Buterin & Shieh, 2009; Yang, 2010; Yang 2010; Chen et al., 2011; Buterin & Shieh, 2012; Guo & Wei, 2013; Yang, 2013; Yang, 2014; Manafov & Kablan, 2015; Wang & Yurko, 2016; Hu et al., 2017; Qin et al., 2019; Xu & Yang, 2019; Wang et al., 2020; Durak, 2022; Çakmak & Keskin, 2023; Amirov et al., 2024; Amirov & Durak 2024).

Let's examine the following Sturm-Liouville problem  $L$ :

$$(Lu)(x) := -u''(x) + q(x)u(x) = \lambda u, \quad x \in (0, \pi) \setminus \{\xi\} \quad (1)$$

$$U(u) := u'(0) - hu(0) = 0, V(u) := u(\pi) = 0 \quad (2)$$

$$I(u) := \begin{cases} u(\xi + 0) = u(\xi - 0) = u(\xi) \\ u'(\xi + 0) - u'(\xi - 0) = \beta u(\xi) \end{cases} \quad (3)$$

where  $\beta$  is real,  $q(x) \in W_2^1[0, \pi]$ ,  $\lambda = k^2$  is spectral parameter.

We can also express problem (1)-(3) with the following equation  $-u'' + (\beta\delta(x - \xi) + q(x))u = \lambda u$ ,  $x \in (0, \pi) \setminus \{\xi\}$  where  $\delta(x)$  is the Dirac function (Manafov, 2015).

On the Hilbert space  $L_2([0, \pi])$  consider the linear differential expression  $L: u(x) \rightarrow -u''(x) + qu(x)$  with a dense domain

$$D(L) := \left\{ \begin{array}{l} u(x) \in W^{2,2}[(0, \pi) \setminus \{\xi\}] \cap W^{2,0}[(0, \pi)], u'(0) - hu(0) = 0, \\ u(\xi + 0) = u(\xi - 0), u'(\xi + 0) - u'(\xi - 0) = \beta u(\xi), u(\pi) = 0 \end{array} \right\}.$$

We will take into account the determination of  $q(x)$ ,  $\beta$  when the spectral and nodal characteristic are known.

In this study, we get following conclusions of inverse nodal problems.

**MATERIALS AND METHODS**

**Properties of the Spectrum**

Let  $v(x, \lambda)$  be solution of equality (1) below the initial conditions  $v(0, \lambda) = 1, v'(0, \lambda) = h$  and the condition (3).

**Theorem 1.** Solutions  $v(x, \lambda)$  of problems (1)-(3) have the following asymptotic expressions as  $|\lambda| \rightarrow \infty$ :

$$v(x, \lambda) = \cos kx + \left( h + \frac{1}{2} \int_0^x q(t) dt \right) \frac{\sin kx}{k} + o\left(\frac{e^{\tau x}}{k}\right), x \in [0, \xi), \tag{4}$$

$$v(x, \lambda) = \left( 1 - \frac{\beta}{2k} \sin 2k\xi - \frac{\beta}{4k} (1 + \cos 2k\xi) \int_{\xi}^x q(t) dt \right) \cos kx + \left( \frac{\beta}{2} (1 + \cos 2k\xi) + \frac{1}{k} \left( h + \frac{1}{2} \int_0^x q(t) dt \right) \right) \frac{\sin kx}{k} + o\left(\frac{e^{\tau x}}{k}\right), x \in (\xi, \pi]. \tag{5}$$

**Proof.** The solution of equation (1) that satisfies the  $v(0, \lambda) = 1, v'(0, \lambda) = h$  conditions is obtained as follows:

$$v(x, \lambda) = \cos kx + \frac{h}{k} \sin kx + \frac{1}{k} \int_0^x \sin k(x-t) q(t) v(t, \lambda) dt, \quad x \in [0, \xi).$$

From here, if the (3) discontinuity conditions are applied to the solution above; we obtain the solution in the second interval as follows.

$$v(x, \lambda) = \left( 1 - \frac{\beta}{k} \sin k\xi \cos k\xi \right) \cos kx + \left( \beta \cos^2 k\xi + \frac{h}{k} \right) \frac{\sin kx}{k} + \frac{\beta h}{k^2} \sin k\xi \sin k(x - \xi) + \frac{1}{k} \int_0^{\xi} \sin k(x-t) q(t) v(t, \lambda) dt + \frac{\beta}{k^2} \int_0^{\xi} \sin k(\xi-t) \sin k(x-\xi) q(t) v(t, \lambda) dt + \frac{1}{k} \int_{\xi}^x \sin k(x-t) q(t) v(t, \lambda) dt, x \in (\xi, \pi].$$

If the solutions  $v(x, \lambda)$  are written back into the integrals in the expressions of the above solutions, (4) and (5) equations are obtained.

Then  $U(v) = 0$ . Denote  $\omega(\lambda) = -V(v) = -v(\pi, \lambda)$ .

$\omega(\lambda)$  is the characteristic function of the problem L.

Let's define the following function

$$\omega_0(\lambda) := \cos k\pi + \frac{\beta}{2} (1 + \cos 2k\xi) \sin k\pi = 0. \tag{6}$$

Since  $\omega_0(\lambda)$  is an entire function, its zeros are simple and real. Therefore, using the Zhdanovich article (Zhdanovich, 1960), we obtain the zeros of  $\omega_0(\lambda)$  as follows:

$$k_n^0 = \frac{n\pi}{\pi + \xi} + \eta_n.$$

$\{\eta_n\}$  is bounded sequence.

**Lemma 1.** (Amirov et al., 2024) The zeros of  $\omega(\lambda)$  are as follows:

$$k_n = k_n^0 + o(1).$$

Using Lemma 1, we can get following result.

**Lemma 2.** The following equations are valid for the zeros of  $\omega(\lambda)$ :

$$k_n = k_n^0 + \varepsilon_n \tag{7}$$

where  $\varepsilon_n \rightarrow 0, n \rightarrow \infty$ .

**Proof.** If the expression  $k_n = k_n^0 + \varepsilon_n$  is substituted in (5), from equation  $\omega(\lambda_n) = 0$  we obtain;

$$\varepsilon_n = \frac{d_n}{k_n^0} + o\left(\frac{1}{k_n^0}\right)$$

Where

$$d_n = \frac{2\beta \sin 2k_n^0 \xi \cos k_n^0 \pi + \beta(1 + \cos 2k_n^0 \xi) \cos k_n^0 \pi - 4h\left(1 + \frac{1}{2} \int_0^\pi q(t) dt\right) \sin k_n^0 \pi}{4(-\pi \sin k_n^0 \pi + \frac{\beta \pi}{2}(1 + \cos 2k_n^0 \xi) \cos k_n^0 \pi - \xi \beta \sin 2k_n^0 \xi \sin k_n^0 \pi)}$$

### RESULTS AND DISCUSSION

Let's write the eigenfunctions of the boundary value problem (1)-(3) in the form  $u_n(x) = v(x, \lambda_n)$ .  $v(x, \lambda_n)$  are real-valued functions. If (7) is written into (4) and (5); we get the asymptotic formulae for  $|n| \rightarrow +\infty$ , uniformly in  $x$ :

$$v(x, \lambda_n) = \cos k_n^0 x - \left(\varepsilon_n x - \frac{1}{k_n^0} \left(h + \frac{1}{2} \int_0^x q(t) dt\right)\right) \sin k_n^0 x + o\left(\frac{e^{\tau x}}{k_n^0}\right), x \in [0, \xi], \tag{8}$$

$$v(x, \lambda_n) = \left(1 - \frac{\beta}{2k_n^0} \sin 2k_n^0 \xi - \frac{\beta}{4k_n^0} (1 + \cos 2k_n^0 \xi) \int_\xi^x q(t) dt + \frac{\beta}{2} \varepsilon_n x (1 + \cos 2k_n^0 \xi)\right) \cos k_n^0 x + \left(\frac{\beta}{2} (1 + \cos 2k_n^0 \xi) - 2\varepsilon_n \xi \sin 2k_n^0 \xi\right) + \frac{1}{k_n^0} \left(h + \frac{1}{2} \int_0^x q(t) dt\right) - \varepsilon_n x \sin k_n^0 x + o\left(\frac{e^{\tau x}}{k_n^0}\right), x \in (\xi, \pi]. \tag{9}$$

From oscillation theorem it is clear the eigenfunction  $v(x, \lambda_n)$  has exactly  $|n|$  (simple) zeros in the interval  $(0, \pi)$ :

$$0 < x_{n_j}^1 < \dots < x_{n_j}^k < \xi < x_{n_j}^{k+1} < \dots < x_{n_j}^{n-1} < \pi.$$

**Theorem 2:** We get the following asymptotic expressions for nodal points as  $|n| \rightarrow +\infty$  uniformly in  $j \in \mathbb{Z}$ :

$$x_n^j = \frac{\left(j - \frac{1}{2}\right) \pi}{k_n^0} + \frac{\varepsilon_n x_n^j}{k_n^0} - \frac{1}{(k_n^0)^2} \left(h + \frac{1}{2} \int_0^{x_n^j} q(t) dt\right) + o\left(\frac{1}{(k_n^0)^2}\right), x_n^j \in [0, \xi], \tag{10}$$

$$x_n^j = \frac{\left(j - \frac{1}{2}\right) \pi}{k_n^0} + \frac{1}{k_n^0} \arctan\left(\frac{\beta}{2} (1 + \cos 2k_n^0 \xi)\right) + \frac{4A_n(x_n^j)}{(k_n^0)^2 (4 + \beta^2 (1 + \cos 2k_n^0 \xi)^2)} + o\left(\frac{1}{(k_n^0)^2}\right),$$

$$x_n^j \in (\xi, \pi], \tag{11}$$

where

$$A_n(x) = h + \frac{1}{2} \int_0^x q(t) dt - \xi \beta d_n \sin 2k_n^0 \xi - x d_n + \frac{\beta^2}{4} (1 + \cos 2k_n^0 \xi) \left(\sin 2k_n^0 \xi + \frac{1}{2} (1 + \cos 2k_n^0 \xi) \int_\xi^x q(t) dt\right) - x d_n (1 + \cos 2k_n^0 \xi) + o\left(\frac{1}{k_n^0}\right).$$

**Proof:** According to the definition of the nodal point, if equations (8) and (9) are equal to zero, the following equations are obtained.

$$\tan\left(k_n^0 x + \frac{\pi}{2}\right) = -\varepsilon_n x + \frac{1}{k_n^0} \left(h + \frac{1}{2} \int_0^x q(t) dt\right) + o\left(\frac{1}{k_n^0}\right), x \in [0, \xi],$$

$$\begin{aligned} & \tan\left(k_n^0 x + \frac{\pi}{2}\right) \\ &= \frac{\beta}{2} (1 + \cos 2k_n^0 \xi) \\ &+ \frac{1}{k_n^0} \left( h + \frac{1}{2} \int_0^x q(t) dt - \beta \xi d_n \sin 2k_n^0 \xi - x d_n \right. \\ &+ \left. \frac{\beta^2}{4} (1 + \cos 2k_n^0 \xi) \left( \sin 2k_n^0 \xi + \frac{1}{2} (1 + \cos 2k_n^0 \xi) \int_{\xi}^x q(t) dt - x d_n (1 + \cos 2k_n^0 \xi) \right) \right) \\ &+ o\left(\frac{1}{k_n^0}\right), x \in (\xi, \pi]. \end{aligned}$$

From this equations;

$$\begin{aligned} k_n^0 x_n^j + \frac{\pi}{2} &= j\pi + \varepsilon_n x_n^j - \frac{1}{k_n^0} \left( h + \frac{1}{2} \int_0^{x_n^j} q(t) dt \right) + o\left(\frac{1}{k_n^0}\right), x_n^j \in [0, \xi), \\ k_n^0 x_n^j + \frac{\pi}{2} &= j\pi + \arctan\left(\frac{\beta}{2} (1 + \cos 2k_n^0 \xi)\right) + \frac{4A_n(x_n^j)}{k_n^0 (4 + \beta^2 (1 + \cos 2k_n^0 \xi)^2)} + o\left(\frac{1}{k_n^0}\right), \\ &x_n^j \in (\xi, \pi] \end{aligned}$$

are obtained. Then, equations (10) and (11) are obtained.

It is clear from the expression of  $\{\lambda_n^0\}_{n \geq 1}$  that  $\{\eta_n\}_{n \geq 1}$  is a real sequence. Since  $\sup_n |\eta_n| \leq M < +\infty$ , let's choose subsequence  $\{n_t\}_{t \geq 0} \subset \mathbb{N}$  as  $\lim_{t \rightarrow \infty} \eta_{n_t} = \eta_0 < +\infty$ . Let's define the set  $\mathfrak{R} = \{\xi: \xi = \frac{p_0}{q_0} \pi, p_0 < q_0, p_0, q_0 \in \mathbb{N}\}$ . It is clear that the set  $\mathfrak{R}$  is dense in the range  $(0, \pi)$  and consists of irrational numbers in the form  $\xi\pi, \xi \in (0, 1) \cap \mathbb{Q}$ , in this range.

Let's take any points  $\xi \in \mathfrak{R} \subset (0, \pi)$  and choose the sequence  $\{n_t\}_{t \geq 0}$  with  $n_t = 2(p_0 + q_0)m_t$ , ( $m_t \in \mathbb{N}, \lim_{t \rightarrow \infty} m_t < +\infty$ ). In this case, we get  $\sin 2k_{n_t}^0 \xi = \sin 2\eta_{n_t} \xi, \cos 2k_{n_t}^0 \xi = \cos 2\eta_{n_t} \xi, \sin k_{n_t}^0 \pi = \sin \eta_{n_t} \pi, \cos k_{n_t}^0 \pi = \cos \eta_{n_t} \pi$ .

The set  $X(L) := \{x_n^j: n = 1, 2, \dots, j = \overline{1, n}\}$  is called the set of nodal points of the boundary value problem  $L$ .

**Theorem 3.** Suppose that  $\{x_n^j\} \in X$ , be chosen such that  $\lim_{|n| \rightarrow +\infty} x_n^j = x$ . Then there exists finit limits

$$f_1(x) := \lim_{t \rightarrow +\infty} \left( k_{n_t}^0 x_{n_t}^{j(n_t)} - \left( j(n_t) - \frac{1}{2} \right) \pi \right), x_{n_t}^{j(n_t)} \in [0, \xi), \tag{12}$$

$$g_1(x) := \lim_{t \rightarrow +\infty} k_{n_t}^0 \left( k_{n_t}^0 x_{n_t}^{j(n_t)} - \left( j(n_t) - \frac{1}{2} \right) \pi - \varepsilon_{n_t} x_{n_t}^{j(n_t)} \right), x_{n_t}^{j(n_t)} \in [0, \xi), \tag{13}$$

$$f_2(x) := \lim_{t \rightarrow +\infty} \left( k_{n_t}^0 x_{n_t}^{j(n_t)} - \left( j(n_t) - \frac{1}{2} \right) \pi \right), x_{n_t}^{j(n_t)} \in (\xi, \pi], \tag{14}$$

$$\begin{aligned} g_2(x) &:= \lim_{t \rightarrow +\infty} k_{n_t}^0 \left( k_{n_t}^0 x_{n_t}^{j(n_t)} - \left( j(n_t) - \frac{1}{2} \right) \pi - \arctan\left(\frac{\beta}{2} (1 + \cos 2k_{n_t}^0 \xi)\right) \right), x_{n_t}^{j(n_t)} \in \\ &(\xi, \pi] \end{aligned} \tag{15}$$

where

$$\lim_{|t| \rightarrow +\infty} d_{n_t} = d_0, \lim_{|t| \rightarrow +\infty} A_{n_t} \left( x_{n_t}^{j(n_t)} \right) = A_0(x).$$



**Proof.** If we consider equations (10), (11), we obtain

$$k_{n_t}^0 x_{n_t}^{j(n_t)} - \left(j(n_t) - \frac{1}{2}\right)\pi = \varepsilon_{n_t} x_{n_t}^{j(n_t)} - \frac{1}{k_{n_t}^0} \left( h + \frac{1}{2} \int_0^{x_{n_t}^{j(n_t)}} q(t) dt \right) + o\left(\frac{1}{k_{n_t}^0}\right), x_{n_t}^{j(n_t)} \in [0, \xi], \tag{16}$$

$$k_{n_t}^0 \left( k_{n_t}^0 x_{n_t}^{j(n_t)} - \left(j(n_t) - \frac{1}{2}\right)\pi - \varepsilon_{n_t} x_{n_t}^{j(n_t)} \right) = - \left( h + \frac{1}{2} \int_0^{x_{n_t}^{j(n_t)}} q(t) dt \right) + o(1), x_{n_t}^{j(n_t)} \in [0, \xi], \tag{17}$$

$$\begin{aligned} &k_{n_t}^0 x_{n_t}^{j(n_t)} - \left(j(n_t) - \frac{1}{2}\right)\pi \\ &= \arctan\left(\frac{\beta}{2}(1 + \cos 2k_{n_t}^0 \xi)\right) + \frac{4A_{n_t}(x_{n_t}^{j(n_t)})}{k_{n_t}^0(4 + \beta^2(1 + \cos 2k_{n_t}^0 \xi)^2)} + o\left(\frac{1}{k_{n_t}^0}\right), x_{n_t}^{j(n_t)} \\ &\in (\xi, \pi], \end{aligned} \tag{18}$$

$$\begin{aligned} &k_{n_t}^0 \left( k_{n_t}^0 x_{n_t}^{j(n_t)} - \left(j(n_t) - \frac{1}{2}\right)\pi - \arctan\left(\frac{\beta}{2}(1 + \cos 2k_{n_t}^0 \xi)\right) \right) \\ &= \frac{4A_{n_t}(x_{n_t}^{j(n_t)})}{4 + \beta^2(1 + \cos 2k_{n_t}^0 \xi)^2} + o(1), x_{n_t}^{j(n_t)} \in (\xi, \pi]. \end{aligned} \tag{19}$$

Since,

$\lim_{|n| \rightarrow +\infty} x_n^j = x$  from this (16)- (19) we determine that as  $|t| \rightarrow +\infty$  the limits of left side of (16)- (19) exist. Theorem 2 is completed.

Let's give the uniqueness theorem, give constructive procedure for solving the inverse nodal problem.

**Theorem 4.** Let  $X_{(0)} \subset X$  be a subset of nodes which is dense  $(0, \pi)$ . Then, the specification of uniquely determines the potential  $q$  a.e. on  $(0, \pi)$ . The potential  $q$  can be established via the following algorithm:

1. For each  $x \in [0, \pi]$ , we select a sequence  $\{x_n^k\} \subset X_{(0)}$  such that  $\lim_{|n| \rightarrow +\infty} x_n^k = x$ .
2. The function  $q$  is determined as

$$q(x) = -2g_1'(x), x \in [0, \xi], \tag{20}$$

$$q(x) = \frac{2g_2'(x)}{1 + \beta^2 \cos^4 \eta_0 \xi}, x \in (\xi, \pi], \tag{21}$$

$$h = -g_1(0), \tag{22}$$

$$\beta = \frac{\tan f_2(\pi)}{\cos^2 \eta_0 \xi}. \tag{23}$$

**Proof.** The functions  $f_i(x), g_i(x), (i = 1, 2)$  of given by equations (12)-(15) can be easily found with the help equations (10) and (11). Then, if  $x = 0$  is taken in the expression of the  $g_1(x)$  function, (22) is obtained. It is easily seen that if the  $g_1(x)$  function is differentiated once with respect to  $x$ , the equation (20) is obtained. Similarly, if the  $g_2(x)$  function is differentiated once with respect to  $x$ , (21) is obtained. If  $x = \pi$  is taken in the expression of the  $f_2(x)$  function, (23) is obtained.

**CONCLUSION**

Solvable models of quantum mechanics have an important place in the literature. As can be seen, these models are generally expressed with Hamilton operators or Schrödinger operators with singular coefficients. Many of the problems expressed by these models are related to the solution of spectral inverse problems for differential operators with singular coefficients. However, many problems in mathematical physics are reduced to the study of differential operators whose coefficients are generalized functions.

For example, the stationary vibrations of a spring-tied homogeneous wire fixed at both ends, density  $R'(x) = a\delta(x - x_0)$  ( $\delta(x)$  –Dirac function) and stiffness  $R(x)$  at point  $x_0$ , whose domain set is

$$D(L_0) = \{y(x) \in W_2^2[0,1] : y'(x_0 + 0) - y'(x_0 - 0) = ay(x_0), x_0 \in (0,1); y(0) = 0 \\ = y(1)\}$$

and is expressed by the differential operator given as  $L_0 = -\frac{d^2}{dx^2}$  in Hilbert space  $L_2[0,1]$ . The correct (regular) definition of such operators and the study of their spectral properties have increased the interest in inverse problems and remain up-to-date.

In the problem considered in this study, the inverse nodal problem for the Sturm- Liouville operator with Dirac  $\delta$ - type potential is investigated. With the help of nodal points, the coefficients  $q(x), h, \beta$  are determined uniquely for this problem.

### Conflict of Interest

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

### REFERENCES

- Amirov, RKh., Arslantaş, M. & Durak, S. (2024). Inverse nodal problem for singular Sturm-Liouville operator on a star graph. *Journal of Inverse and Ill-Posed Problems*, 32 (1), 1-8.
- Amirov, RKh. & Durak, S. (2024). Inverse nodal problems for singular diffusion equation. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 47 (11), 9067-9083.
- Browne, PJ. & Sleeman, BD. (1996). Inverse nodal problems for Sturm–Liouville equations with eigenparameter dependent boundary conditions. *Inverse Problems*, 12 (4), 377-381.
- Buterin, SA. & Shieh, CT. (2009). Inverse nodal problem for differential pencils. *Applied Mathematics Letters*, 22 (8), 1240-1247.
- Buterin, SA. & Shieh, CT. (2012). Incomplete inverse spectral and nodal problems for differential pencils. *Results in Mathematics*, 62, 167-179.
- Chen, X., Cheng, YH. & Law, CK. (2011). Reconstructing potentials from zeros of one eigenfunction. *Transactions of the American Mathematical Society*, 363 (9), 4831-4851.
- Çakmak, Y. & Keskin, B. (2023). Inverse nodal problem for the quadratic pencil of the Sturm–Liouville equations with parameter-dependent nonlocal boundary condition. *Turkish Journal of Mathematics*, 47 (1), 397-404.
- Durak, S. (2022). Inverse nodal problem for Sturm-Liouville operator on a star graph with nonequal edges. *Turkish Journal of Mathematics*, 46 (6), 2178-2192.
- Freiling, G. & Yurko, VA. (2001). *Inverse Sturm-Liouville Problems and Their Applications*. New York: NOVA Science Publications.
- Guo, Y. & Wei, G. (2013) Inverse Problems dense nodal subset on an interior subinterval. *Journal of Differential Equations*, 255, 2002-2017.
- Hald, OH. & McLaughlin, JR. (1989). Solutions of inverse nodal problems. *Inverse Problems*, 5 (3), 307-347.
- Hald, OH. & McLaughlin, JR. (1998). Inverse problems: recovery of BV coefficients from nodes. *Inverse Problems*, 14 (2), 245-273.

- Hu, YT., Yang, CF. & Xu, XC. (2017). Inverse nodal problems for the Sturm–Liouville operator with nonlocal integral conditions. *Journal of Inverse and Ill-Posed Problems*, 25 (6), 799-806.
- Law, CK. & Yang, CF. (1998). Reconstucting the potential function and its derivatives using nodal data. *Inverse Problems*, 14, 299-312.
- Law, CK., Shen, CL. & Yang, CF. (1999) The inverse nodal problem on the smoothness of the potential function. *Inverse Problems*, 15 (1), 253-263.
- Levitan, BM. (1984). *Inverse Sturm-Liouville Problems*. Moscow: Nauka.
- Manafov, MDzh. & Kablan, A. (2015). Inverse spectral and inverse nodal problems for energy dependent Sturm-Liouville equations with  $\delta$ - interaction. *Electronic Journal of Differential Equations*, 1-10.
- Manafov, MDzh. (2019). Inverse spectral and inverse nodal problems for Sturm-Liouville equations with point  $\delta$  and  $\delta'$ -interactions. *Proceedings of the Institute of Mathematics and Mechanics, National Academy of Sciences of Azerbaijan*, 45 (2), 286-294.
- Marchenko, VA. (1977) *Sturm-Liouville Operators and Their Applications*. Kiev: Naukova Dumka.
- McLaughlin, JR. (1988). Inverse spectral theory using nodal points as data-A uniqueness result. *Journal of Differential Equations*, 73 (2), 354-362.
- Poschel, J. & Trubowitz E. (1987). *Inverse Spectral Theory*, Academic Press, New York.
- Qin, X., Gao, Y. & Yang, C. (2019). Inverse nodal problems for the Sturm–Liouville operator with some nonlocal integral conditions. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, 7 (1), 111- 122.
- Sadovnichy, VA., Sultanaev, YT. & Akhtyamov, A.M. (2009). *Inverse Sturm-Liouville Problems with Nonseparated Boundary Conditions*. MSU, Moscow.
- Shieh, CT. & Yurko, VA. (2008). Inverse nodal and inverse spectral problems for discontinuous boundary value problems. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 347, 266-272.
- Wang, YP. & Yurko, VA. (2016). On the inverse nodal problems for discontinuous Sturm–Liouville operators. *Journal of Differential Equations*, 260 (5), 4086-4109.
- Wang, YP., Shieh, CT. & Wei, X. (2020). Partial inverse nodal problems for differential pencils on a star-shaped graph. *Mathematical Methods in the Applied*, 43 (15), 8841–8855.
- Xu, XJ. & Yang, CF. (2019). Inverse nodal problem for nonlocal differential operators. *Tamkang Journal of Mathematics*, 50 (3), 337-347.
- Yang, CF. (2010). Inverse nodal problem for a class of nonlocal Sturm–Liouville operator. *Mathematical Modelling and Analysis*, 15 (3), 383-392.
- Yang, CF. (2010). Reconstruction of the diffusion operator with nodal data. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 65, 100-106.
- Yang, CF. (2013). Inverse nodal problems of discontinuous Sturm-Liouville operator. *Journal of Differential Equations*, 254, 1992-2014.
- Yang, CF. (2014). An inverse problem for a differential pencil using nodal points as data. *Israel Journal of Mathematics*, 204, 431-446.
- Yang, XF. (1997). A solution of the nodal problem. *Inverse Problems*, 13 (1), 203-213.
- Yurko, VA. (2002). *Method of Spectral Mappings in the Inverse Problem Theory*. *Journal of Inverse and Ill Posed Problems*.
- Zhdanovich, VF. (1960). Formulas for the zeros of Dirichlet polynomials and quasipolinomials. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 135 (8), 1046-1049.

**Atf İçin:** Murater, F.N., Bacak-Turan, G. ve Aslan, E. (2025). Bulanık Çizgelerde Zedelenebilirlik Parametreleri: Bulanık Tepe Kararlılık Değeri. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 316-329.

**To Cite:** Murater, F.N., Bacak-Turan, G. & Aslan, E. (2025). Vulnerability Prameters in Fuzzy Graphs: Fuzzy Node Tenacity. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 316-329.

### Bulanık Çizgelerde Zedelenebilirlik Parametreleri: Bulanık Tepe Kararlılık Değeri

Ferhan Nihan MURATER<sup>1</sup>, Gökşen BACAĞ-TURAN<sup>1\*</sup>, Ersin ASLAN<sup>2</sup>

#### **Öne Çıkanlar:**

- Çizge teorisi
- Bulanık çizge
- Çizgelerin zedelenebilirliği

#### **Anahtar Kelimeler:**

- Zedelenebilirlik parametreleri
- Bulanık çevre çizge
- Bulanık tekerlek çizge
- Kararlılık değeri parametresi

#### **Highlights:**

- Graph theory
- Fuzzy graphs
- Vulnerability of graphs

#### **Keywords:**

- Vulnerability parameters
- Fuzzy cycle
- Fuzzy wheel
- Tenacity

#### **ÖZET:**

Tepeler ve/veya tepeler arasındaki bağlantıların arızalanması durumunda, çizge teorisinde tanımlanan zedelenebilirlik parametreleri, ağ üzerinden alınan hizmet kalitesinin bir göstergesi olarak kullanılabilir. Çizge teorisi alanında, dayanıklılık, kırılma derecesi, kararlılık, bütünlük, bağlantılılık ve diğerleri dahil olmak üzere çok sayıda zedelenebilirlik parametresi tanımlanmıştır. Çizgelerin özel bir türü olan bulanık çizgeler, gerçek dünya problemlerinin modellenmesinde diğer çizgelere göre daha etkili bir yöntem sunmaktadır. Bunun nedeni, problemlerin doğasında var olan belirsizliklerin üyelik değerleri kullanılarak daha gerçekçi bir şekilde ifade edilebilmesidir. Ancak, bu avantaja rağmen, bulanık çizgelerdeki zedelenebilirlik parametreleri üzerine sınırlı sayıda araştırma yapılmıştır. Bu makalede, bulanık çizgelerin önemi ve bu çizgeler için tanımlanmış zedelenebilirlik parametrelerinin azlığı göz önüne alınarak çizgeler için oldukça sık kullanılan kararlılık değeri (tenacity) parametresi bulanık çizgeler için tanımlanmıştır. Ayrıca, bulanık tekerlek çizgeler ve bulanık çevre çizgeler için yeni tanımlanan bu parametre incelenmiş ve genel formüller elde edilmiştir.

#### **Vulnerability Prameters in Fuzzy Graphs: Fuzzy Node Tenacity**

#### **ABSTRACT:**

In case of failure of nodes and/or links between nodes, the vulnerability parameters defined in graph theory can be used as an indicator of the quality of service received over the network. In the field of graph theory, numerous vulnerability parameters have been defined, including toughness, rupture degree, tenacity, integrity, connectivity, and others. Fuzzy graphs, a specific type of graphs, provide a more effective method of modelling real-world problems than other graphs. This is due to the fact that the uncertainties inherent in the problems can be expressed in a more realistic manner through the use of membership values. However, despite this advantage, there has been limited research conducted on the vulnerability parameters in fuzzy graphs. In this paper, considering the importance of fuzzy graphs and the scarcity of vulnerability parameters defined for fuzzy graphs, the commonly used tenacity parameter for graphs is defined for fuzzy graphs. In addition, fuzzy wheel graphs and fuzzy cycle graphs are analysed and general formulas are obtained.

<sup>1</sup> Ferhan Nihan MURATER ([Orcid ID: 0000-0003-0569-4147](https://orcid.org/0000-0003-0569-4147)), Gökşen BACAĞ-TURAN ([Orcid ID: 0000-0001-6935-4841](https://orcid.org/0000-0001-6935-4841)), Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Matematik Bölümü, Manisa, Türkiye

<sup>2</sup> Ersin ASLAN ([Orcid ID: 0000-0002-5496-2075](https://orcid.org/0000-0002-5496-2075)), Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Hasan Ferdi Turgutlu Teknoloji Fakültesi, Yazılım Mühendisliği Bölümü, Manisa, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Gökşen BACAĞ-TURAN, e-mail: goksen.turan@cbu.edu.tr

## GİRİŞ

Ağlar günlük hayatın bir parçası olup, haberleşme ağları, elektrik şebekeleri, su şebekeleri, ulaşım ağları, sosyal ağlar, biyolojik ağlar gibi birçok örnek vermek mümkündür. Bir ağ, bağlantılar ile birbirine bağlı olan merkezlerden oluşur. Ağın merkezleri çizgenin tepeleri, merkezler arasındaki bağlantılar da çizgenin ayrıtları olacak şekilde bir ağ çizge ile modellenir. İki tepe arasında bir ayrıt varsa bu iki tepe birbirine bağlantılıdır. Ayrıt yoksa birbirleri ile bağlantılı değildir. Yani bağlantı ya vardır ya da yoktur. Ancak bu durum gerçek durumu tam anlamıyla yansıtamamaktadır. Bu sorunun üstesinden gelebilmek için geliştirilen çizgelerden birisi bulanık çizgelerdir. Bulanık çizgelerde ayrıtlar yay olarak isimlendirilip yayların bağlantı gücü tanımlanabilmektedir. Bağlantı gücü ise bulanık kümelerin üyelik dereceleri olarak ifade edilmektedir.

Bulanık kümeler 1965 yılında A. Zadeh tarafından tanımlanmıştır. Bir nesne klasik küme tanımına göre bir kümenin ya elemanı ya da elemanı değilken, bulanık küme tanımına göre belirli bir oranda kümenin elemanı olabilir (Zadeh, 1965). Bu kavram çizgelere uygulandığında ise herhangi iki tepe arasındaki bağlantı gücü bulanık çizgelerde  $[0,1]$  arasında herhangi bir gerçel sayı olabilmektedir. Gerçek ağların, bulanık çizgeler ile bağlantıları derecelendirerek yapılacak bir modellemesi gerçeğe daha yakın olacaktır. 1975 yılında Rosenfeld, bulanık kümeler arasındaki ilişkiyi baz alarak bulanık çizge teorisini geliştirmiştir (Rosenfeld, 1975). Bu çalışmada alt çizge, yol ve bağlantılılık, klik, köprü ve kesim tepe, orman, ağaç gibi birçok kavramın bulanık çizge teorisindeki karşılığını ortaya koymuştur. Yeh ve ark. da aynı yıl Rosenfeld'den bağımsız olarak bulanık çizgeyi tanımlayarak bazı temel bulanık çizge kavramlarını tanıtmışlardır (Yeh ve Bang, 1975).

Bağlantılarda ve/veya merkezlerde hasar meydana gelmesi ağın sunduğu hizmette kesintiye veya işlevinde azalmaya sebep olur. Buna karşılık bir ağda amaçlanan sunulan hizmetin devam etmesidir. Ağın zarar gördüğü durumlarda ağın nasıl ve ne kadar dayanacağı bilgisi çok önemlidir. Bu durum ağların zedelenebilirliği olarak adlandırılmaktadır. Başka bir deyişle ağların zedelenebilirliği kavramı, bağlantıların veya belirli merkezlerin hasarından sonra iletimin tamamen durmasına kadar olan süreçte ağın gösterdiği dayanma gücüdür.

Ağlarda zedelenebilirliği araştırabilmek için çizgelerde çeşitli zedelenebilirlik parametreleri tanımlanmıştır. Bu zedelenebilirlik parametrelerinden bazıları, bağlantılılık sayısı (Harary, 1969), bütünlük değeri (integrity) (Barefoot ve Entringer, 1987), dayanıklılık değeri (toughness) (Chvatal, 1973), kararlılık değeri (tenacity) (Cozzens ve ark., 1995), saçılım sayısı (scattering number) (Jung, 1978) ve kırılma derecesi (rupture degree) (Li ve ark., 2005)'dir.

Bulanık çizgeler gerçeğe daha yakın bir modelleme imkanı sunmasına rağmen zedelenebilirlik bağlamında literatürde az sayıda çalışmaya rastlanmakta ve bulanık çizgeler için sadece bağlantılılık ve bütünlük değeri parametrelerinin tanımlandığı görülmektedir.

Yeh ve ark. ilk bağlantılılık tanımını atılan tepelerden sonra geriye kalan çizgenin bağlantısız olması üzerine kurarak elde etmişlerdir (Yeh ve Bang, 1975). Çalışmalarında bağlantı gücünü dikkate almamışlardır. 2010 yılında Mathew ve ark. tarafından yapılan çalışmada ise çizgenin bağlantısız olmasından ziyade bağlantı gücü dikkate alınmış ve yeni bir tanım yapılmıştır (Mathew ve Sunitha, 2010). Elektrik devreleri, haberleşme ağları, vb., ağlar düşünüldüğünde iki tepe arasındaki bağlantı gücünün azalması ile, akışın tamamen durmasından ya da tüm ağın parçalanmasından daha sık karşılaşılmaktadır.

Bağlantılılık hakkında yapılan her iki tanım da çizgeden tepe/tepelerin çıkarılmasıyla çizgede meydana gelebilecek olan hasarın ölçümünü vermekle birlikte geriye kalan çizgenin elemanları hakkında bir açıklama getirmemektedir.



Bu çalışma ile sadece zarar gören merkez sayısı ile değil, aynı zamanda iletişimin devam ettiği alt ağların sayısı ile de ilgilenen bir zedelenebilirlik parametresinin tanımlanması amaçlanmıştır. Bulanık çizgeler gerçeğe daha yakın modelleme imkânı verdiği için dolayı tercih edilmiştir. Tanımlanan yeni zedelenebilirlik parametresinde çizge teorisindeki zedelenebilirlik parametrelerinin temelini oluşturan çizgenin bağlantısız kalmasını ele almak yerine, Mathew ve ark.'nın çalışmalarında gösterdikleri gibi bulanık çizgelerde önemli olan akışın azalması ve bağlantı gücü de göz önüne alınmıştır (Mathew ve Sunitha, 2010). Böylece bulanık çizge teorisi için kararlılık değeri parametresi tanımlanmıştır.

## MATERYAL VE METOT

Bir bulanık çizge ( $f$ -çizge),  $G(V, \sigma, \mu)$  üçlemesidir.  $V$ , tepeler kümesi;  $\sigma$ ,  $V$ 'nin bulanık altkümesi ve  $\mu$  ise  $\mu(u, v) \leq \sigma(u) \wedge \sigma(v)$ ,  $\forall u, v \in V$  olacak biçimde  $\sigma$  üzerinde tanımlanan simetrik ve yansılmalı bir bulanık bağıntıdır.  $G(V, \sigma, \mu)$  çizgesinin en zayıf yayı üyelik değeri en küçük olan yaydır.  $n$  uzunluğundaki bir  $P$  yolu,  $\mu(u_{i-1}, u_i) > 0$ ,  $i=1, 2, \dots, n$  olan  $u_1, u_2, \dots, u_n$  den oluşan farklı tepeler dizisidir ve bu yolun gücü,  $P$  yolunda bulunan en zayıf yayın değerine eşittir (Rosenfeld, 1975).  $x$  ve  $y$  tepesi arasındaki bütün yollardan gücü en büyük olan değere,  $x$  ile  $y$  arasındaki bağlantı gücü denir ve  $CONN_G(x, y)$  ile gösterilir (Rosenfeld, 1975). Bir  $G$  bulanık çizgesinde  $(x, y)$  yayının çizgeden çıkarılması ile oluşan  $x$  ve  $y$  tepeleri arasındaki bağlantı gücü  $CONN_{G-(x, y)}(x, y)$  ile gösterilir.  $(x, y)$  çizgesinin ağırlığı  $CONN_{G-(x, y)}(x, y)$  değerine eşit veya büyük ise  $(x, y)$  yayı güçlü yay olarak adlandırılır. Eğer  $\mu(x, y) > CONN_{G-(x, y)}(x, y)$  ise  $(x, y)$  yayı  $\alpha$ -güçlü,  $\mu(x, y) = CONN_{G-(x, y)}(x, y)$  ise  $(x, y)$  yayı  $\beta$ -güçlü,  $\mu(x, y) < CONN_{G-(x, y)}(x, y)$  ise  $(x, y)$  yayı  $\delta$ -yay olarak adlandırılır. Bir yayın güçlü olarak kabul edilebilmesi için ya  $\alpha$ -güçlü ya da  $\beta$ -güçlü olması gerekir (Mathew ve Sunitha, 2009). Aynı şekilde bir  $G$  bulanık çizgesindeki bir tepe çizgeden çıkarıldığında herhangi iki tepe arasındaki bağlantı gücünü azaltıyorsa o tepe, bulanık kesim tepe (fuzzy node cut) olarak ifade edilir (Rosenfeld, 1975). Eğer birden fazla tepe çizgeden çıkarıldığında herhangi iki tepe arasındaki bağlantı gücü azaltıyorsa bu tepeler kümesine bulanık tepe kesim kümesi (FNC), bulanık tepe kesim kümesi tek bir tepeden oluşuyor ise bulanık kesim tepe (f-cutnode) olarak adlandırılır.  $G^*$  çizgesi bir çevre çizge olan  $G:(V, \sigma, \mu)$  bulanık çizgesinin bulanık çevre çizge olması için en az iki en zayıf yaya sahip olması gerekir. Bir bulanık çevre çizge aynı zamanda bir multimin cevredir.  $G:(V, \sigma, \mu)$  bulanık çizgesindeki her tepe en zayıf yaya bitişik ise  $G$  bulanık çevresi lokamin çevredir (Bhutani ve Rosenfeld, 2003).  $G^*$  çizgesinin tepe sayısı tek sayı olan  $G:(V, \sigma, \mu)$  bulanık çevre çizgesinin düzenli olması için  $(u, v) \in E$  için  $\mu(u, v)$  değerlerinin sabit olması gerekir. Aynı şekilde  $G^*$  çizgesinin tepe sayısı çift sayı olan  $G:(V, \sigma, \mu)$  bulanık çevre çizgesinin düzenli olması için  $(u, v) \in E$  için  $\mu(u, v)$  değerlerinin ya sabit ya da dönüşümlü olması gerekir (Gani ve Radha, 2008).  $G:(V, \sigma, \mu)$  çizgesinin bir bulanık tepe kesim kümesi  $S$  olmak üzere,  $S$ 'nin güçlü ağırlığı olan  $s(S)$ , küme içindeki tepelerden her birine bitişik olan güçlü yaylardan üyelik değerleri en küçük olan yayların üyelik değerleri toplamıdır (Mathew ve Sunitha, 2009).  $G:(V, \sigma, \mu)$ ,  $\forall x, y \in \sigma^*$  olmak üzere  $i = 1, 2, \dots, m$  için  $\mu(x, y) = q_i$  olan bir bulanık çizge ve  $0 < q_i \leq 1$  olmak üzere  $q_i$  yaylarının üyelik değerlerinin artan şekilde sıralanmasıyla oluşan  $\{q_1, q_2, q_3, \dots, q_m\}$  kümesine yayların kuvvet dizilimi denir (Altundag, 2021). Bu dizilimde  $q_1$  ile gösterilen yay en zayıf yay olup  $d(\mu)$ ,  $q_m$  ile gösterilen yay en kuvvetli yay olup  $h(\mu)$  ile temsil edilir (Bhutani ve ark., 2004).

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde öncelikle çizge teorisinde tanımlanmış ve üzerinde birçok çalışma yapılmış bir zedelenebilirlik parametresi olan kararlılık değeri tanımı verilmiştir.

**Tanım 1:** (Cozzens ve ark.,1995)  $S$  kesim kümesi bir  $G$  çizgesinden atıldığında çizgeyi bağlantısız yapan ya da izole tepe bırakan bir küme;  $\omega(G-S)$  herhangi bir  $S$  kesim kümesi çizgeden atıldıktan sonra geriye kalan  $G-S$  çizgesinin bileşen sayısı ve  $m(G-S)$  en büyük elemanlı bileşenin tepe sayısı olmak üzere, bir  $G$  çizgesinin kararlılık değeri

$$T(G) = \min_{S \subseteq V(G)} \left\{ \frac{|S| + m(G-S)}{\omega(G-S)} \right\}$$

dir.

Aşağıda verilen iki tanım makalenin temelini oluşturan bulanık tepe kararlılık değeri tanımında kullanılan en büyük bağlantı gücü  $m_f(G-S)$  ve azalan bağlantı gücü  $\omega_f(G-S)$  tanımlarını içermektedir.

**Tanım 2:** (Altundag, 2021)  $G:(V, \sigma, \mu)$  bağlantılı bir bulanık çizge ve  $S, G'$ 'de bir bulanık tepe kesim küme olsun. En büyük bağlantı gücü,  $G'$ 'den bulanık tepe kesim küme  $S$  çıkarıldıktan sonra bağlantı gücü azalan tepe çiftleri arasındaki en büyük bağlantı gücüdür ve  $m_f(G-S)$  ile gösterilir. Eğer  $G-S$  çizgesi tek tepeli bir çizge ise  $m_f(G-S) = 0$  olur. Diğer durumda;

$$m_f(G-S) = \max\{CONN_{G-S}(u, v) : CONN_{G-S}(u, v) < CONN_G(u, v), u, v \in \sigma^* - S\}$$

ile ifade edilir.

**Tanım 3:** (Altundag, 2021)  $G:(V, \sigma, \mu)$  bağlantılı bir bulanık çizge ve  $S, G'$ 'de bir bulanık tepe kesim küme olsun. Azalan bağlantı gücü,  $G'$ 'den bulanık tepe kesim küme  $S$  çıkarıldıktan sonra bağlantı gücü azalan tepe çiftleri arasında oluşan bağlantı gücü farklarından en büyük olan değerdir ve  $\omega_f(G-S)$  ile gösterilir.

$$\omega_f(G-S) = \max_{S \subseteq \sigma^*} \{ CONN_G(x, y) - CONN_{G-S}(x, y) : x, y \in \sigma^* \}$$

olarak ifade edilir.

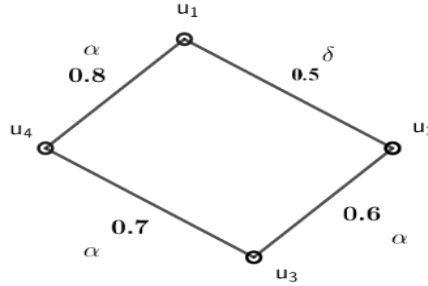
### Bulanık Tepe Kararlılık Değeri Parametresi:

Bu bölümde bulanık tepe kararlılık değeri tanımlanmış ve bir örnek üzerinde ayrıntılı olarak incelenmiştir. Yeni tanımlanan bu parametre bulanık çevre çizgelere ve bulanık tekerlek çizgelere uygulanarak genel formüller elde edilmiştir.

**Tanım 4:**  $G:(V, \sigma, \mu)$  bağlantılı bir bulanık çizge olsun.  $S$  bulanık tepe kesim küme,  $s(S)$ ,  $S$ 'nin güçlü ağırlığı,  $m_f(G-S)$ ,  $G-S$  çizgesinin en büyük bağlantı gücü ve  $\omega_f(G-S)$ ,  $G-S$  çizgesinde azalan bağlantı gücü olmak üzere geriye kalan çizge tek bir izole tepeden oluşmamak şartı ile bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = \min_{S \subseteq \sigma^*} \left\{ \frac{s(S) + m_f(G-S)}{\omega_f(G-S)} \right\}$$

olarak tanımlanır.



Şekil 1. Bir G Bulanık Çizge

**Örnek 1:** Şekil 1’de verilen G bulanık çevre çizgenin bulanık tepe kararlılık değeri ayrıntılı olarak incelendiğinde:

$S_1 = \{u_3\}$  bulanık kesim tepe olmak üzere;

$s(S_1) = 0.6$  elde edilir.  $S_1$  kümesini çizgeden çıkardığımızda bağlantı gücü azalan tepe çiftleri;

$$CONN_{G-S}(u_2, u_4) = 0.5 < CONN_G(u_2, u_4) = 0.6$$

$$CONN_{G-S}(u_1, u_2) = 0.5 < CONN_G(u_1, u_2) = 0.6$$

Böylece azalan bağlantı gücü  $\omega_f(G - S_1) = 0.6 - 0.5 = 0.1$  elde edilir. En büyük bağlantı gücü  $m_f(G - S_1) = 0.5$  olur. Böylece  $S_1$  kümesini çıkardığımızda elde edilen bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = \frac{s(S_1) + m_f(G - S_1)}{\omega_f(G - S_1)} = \frac{0.6 + 0.5}{0.1} = \frac{1.1}{0.1} = 11$$

bulunur.

$S_2 = \{u_4\}$  bulanık kesim tepe olmak üzere;  $s(S_2) = 0.7$  elde edilir.  $S_2$  kümesini çizgeden

çıkardığımızda bağlantı gücü azalan tepe çiftleri;

$$CONN_{G-S}(u_1, u_3) = 0.5 < CONN_G(u_1, u_3) = 0.7$$

$$CONN_{G-S}(u_1, u_2) = 0.5 < CONN_G(u_1, u_2) = 0.6$$

Böylece azalan bağlantı gücü  $\omega_f(G - S) = \max\{CONN_G(u_i, u_j) - CONN_{G-S}(u_i, u_j)\}$  olduğundan  $\omega_f(G - S_2) = \max\{0.2, 0.1\} = 0.2$  elde edilir. En büyük bağlantı gücü  $m_f(G - S_2) = 0.5$  olur. Böylece  $S_2$  kümesini çıkardığımızda elde edilen bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = \frac{s(S_2) + m_f(G - S_2)}{\omega_f(G - S_2)} = \frac{0.7 + 0.5}{0.2} = \frac{1.2}{0.2} = 6$$

elde edilir.

$S_3 = \{u_1, u_3\}$  bulanık tepe kesim küme olmak üzere;  $s(S_3) = 0.8 + 0.6 = 1.4$  elde edilir.  $S_3$

kümesini çizgeden çıkardığımızda bağlantı gücü azalan tepe çiftleri;

$$CONN_{G-S}(u_2, u_4) = 0 < CONN_G(u_2, u_4) = 0.6$$

Böylece azalan bağlantı gücü  $\omega_f(G - S_3) = 0.6$  elde edilir. En büyük bağlantı gücü  $m_f(G - S_3) = 0$  olur. Böylece  $S_3$  kümesini çıkardığımızda elde edilen bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = \frac{s(S_3) + m_f(G - S_3)}{\omega_f(G - S_3)} = \frac{1.4}{0.6} = \frac{14}{6}$$

bulunur.

$S_4 = \{u_3, u_4\}$  bulanık tepe kesim küme olmak üzere;  $s(S_4) = 0.6 + 0.7 = 1.3$  elde edilir.  $S_4$

kümesini çizgeden çıkardığımızda bağlantı gücü azalan tepe çiftleri;

$$CONN_{G-S}(u_1, u_2) = 0.5 < CONN_G(u_1, u_2) = 0.6$$

Böylece azalan bağlantı gücü  $\omega_f(G - S_4) = 0.6 - 0.5 = 0.1$  elde edilir. En büyük bağlantı gücü  $m_f(G - S_4) = 0.5$  olur. Böylece  $S_4$  kümesini çıkardığımızda elde edilen bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = \frac{s(S_4) + m_f(G - S_4)}{\omega_f(G - S_4)} = \frac{1.8}{0.1} = 18$$

elde edilir.

$S_5 = \{u_2, u_4\}$  bulanık tepe kesim küme olmak üzere;  $s(S_5) = 0.6 + 0.7 = 1.3$  elde edilir.  $S_5$  kümesini çizgeden çıkardığımızda bağlantı gücü azalan tepe çiftleri;

$$CONN_{G-S}(u_1, u_3) = 0.5 < CONN_G(u_1, u_3) = 0.7$$

Böylece azalan bağlantı gücü  $\omega_f(G - S_5) = 0.7$  elde edilir. En büyük bağlantı gücü  $m_f(G - S_5) = 0$  olur. Böylece  $S_5$  kümesini çıkardığımızda elde edilen bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = \frac{s(S_5) + m_f(G - S_5)}{\omega_f(G - S_5)} = \frac{1.3}{0.7} = \frac{13}{7}$$

elde edilir.

Bulanık tepe kararlılık değeri tanımı gereği; Şekil 1'de verilen çizgenin bulanık tepe kararlılık değeri

$$T_f(G) = \min \left\{ 11, 6, \frac{14}{6}, 18, \frac{13}{7} \right\} = \frac{13}{7}$$

olarak bulunur.

**Teorem 1:**  $G:(V, \sigma, \mu)$  çizgesi,  $n \geq 4$  ve tek bir  $\alpha$ -güçlü yaya sahip olan bir bulanık çevre çizge olsun.  $G$  çizgesinin bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = 2$$

elde edilir.

**İspat:** Bulanık çevre çizge tanımı gereği  $G:(V, \sigma, \mu)$  çizgesi en az iki en zayıf yay içerir. Bu durumda  $G:(V, \sigma, \mu)$  bulanık çizgesinde tek bir  $\alpha$ -güçlü yay var olduğundan geriye kalan yayların hepsi en zayıf yaylardan oluşur (Mathew ve Sunitha, 2009). Bu yaylar  $\beta$ -güçlü yaylardır.  $G$  çizgesinde tek bir  $\alpha$ -güçlü yay olduğundan herhangi bir tepe bulanık kesim tepe değildir (Sunitha ve Vijayakumar, 1999).  $S$  bir bulanık tepe kesim küme olmak üzere  $|S| \geq 2$  olmalıdır.  $G$  bulanık çizgesinde tek  $\alpha$ -güçlü yayın dışındaki yaylar en zayıf yay olduğundan çizgedeki her bir tepe en zayıf yay ile bitişiktir. Bu durumda  $i=1, \dots, n$  için  $s(u_i) = d(\mu) = q_1$  ve  $\forall u_i, u_j \in \sigma^*$  için  $CONN_G(u_i u_j) = d(\mu) = q_1$  olur.

$|S|=2$  için  $s(S)=2d(\mu)$  olacaktır.  $S$  kümesini çizgeden çıkardığımızda  $\forall u_i, u_j \in \sigma^*$  için  $CONN_{G-S}(u_i u_j) = 0$  olur. Böylece  $m_f(G - S) = 0$  olurken azalan bağlantı gücü  $\omega_f(G - S) = d(\mu)$  bulunur. Bulanık tepe kararlılık değeri,

$$T_f(G) = \min_{S \subseteq \sigma^*} \left\{ \frac{s(S) + m_f(G - S)}{\omega_f(G - S)} \right\} = \left\{ \frac{2d(\mu) + 0}{d(\mu)} \right\} = 2 \quad (1)$$

elde edilir.

$|S| \geq 3$  ve  $\omega(G[S]) \geq 2$  için  $s(S) \geq 3d(\mu) \geq 3q_1$  olacağından  $S$  kümesini çizgeden çıkardığımızda  $\forall u_i, u_j \in \sigma^*$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = 0$  olup  $m_f(G - S) = 0$  olacaktır. Azalan bağlantı gücü ise  $\omega_f(G - S) = CONN_G(u_i, u_j) = d(\mu) = q_1$  olur. Bulanık tepe kararlılık değeri tanımı gereği değerin en küçük olması gerektiğinden  $|S|=3$  alınır;

$$T_f(G) = \min_{S \subseteq \sigma^*} \left\{ \frac{s(S) + m_f(G - S)}{\omega_f(G - S)} \right\} = \left\{ \frac{3d(\mu) + 0}{d(\mu)} \right\} = 3 \quad (2)$$

bulunur. Denklem (1), (2) ve tanımdan bulanık tepe kararlılık değeri  $T_f(G) = 2$  olarak belirlenir.

**Teorem 2:**  $G:(V,\sigma,\mu)$  bulanık çizgesi,  $n \geq 4$  olan  $n$  tepeli lokamin çevre çizge olmak üzere bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = 2$$

bulunur.

**İspat:** Teorem 1'in ispatına benzer şekilde ispatlanır.

**Teorem 3:**  $G:(V,\sigma,\mu)$   $n$  tepeli kendini merkezleyen (self-centered) bir bulanık çevre çizge olsun.

$i = 1, \dots, n-1$  için yaylar  $e_i = (u_i, u_{i+1})$  ve  $e_n = (u_n, u_1)$  ile gösterilsin.  $0 < t < s \leq 1$  olmak üzere;

1)  $n \geq 4, i = 1, \dots, n$  için  $\mu(e_i) = t$  ise;

2)  $n = 2k, k \in \mathbb{Z}^+$  ve  $i = 1, 2, \dots, \frac{n}{2}$  için  $\mu(e_{2i-1}) = t, \mu(e_{2i}) = s$  ise;

3)  $n = 2k + 1, k \in \mathbb{Z}^+ - \{1\}$  ve  $i = 1, 2, \dots, \frac{n-1}{2}$  için  $\mu(e_{2i-1}) = \mu(e_n) = t$  ve  $\mu(e_{2i}) = s$  ise;

bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = 2$$

4)  $n = 2k + 1, k \in \mathbb{Z}^+ - \{1\}$  ve  $i = 1, 2, \dots, \frac{n-1}{2}$  için  $\mu(e_{2i-1}) = \mu(e_n) = s$  ve  $\mu(e_{2i}) = t$  ise

bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = \frac{h(\mu) + d(\mu)}{h(\mu)}$$

dir.

**İspat: Durum i)** (1), (2), (3) durumlarında verilen bulanık çevre çizgelerinde her bir tepe en zayıf yay ile bitişik olduğundan çizgelerin her biri lokamin çevredir. İspatları Teorem 1'in ispatı ile benzer şekilde yapılır.

**Durum ii)**  $G$  bulanık çizgesi  $k=2, \dots, n$  olmak üzere  $n=2k+1$  ve  $i = 1, 2, \dots, \frac{n-1}{2}$  için  $\mu(e_{2i-1}) = \mu(e_n) = s$  ve  $\mu(e_{2i}) = t$  olan kendini merkezleyen bir bulanık çevre çizge olsun.  $G$  bulanık çevre çizgesi birden fazla en zayıf yayya sahip olduğundan multimin çevre olur. Üyelik değeri  $t$  olan yaylar en zayıf yay olduğundan  $\beta$ -güçlü yay diğer yaylar  $\alpha$ -güçlü yaylar olacaktır.  $\mu(e_1) = \mu(u_1, u_2) = s = h(\mu)$ ,  $\mu(e_n) = \mu(u_n, u_1) = s = h(\mu)$  ve bu yaylar  $\alpha$ -güçlü yay olduğundan  $u_1$  tepesi bulanık kesim tepedir. Böylece  $s(u_1) = s = h(\mu)$  ve  $i = 2, \dots, n$  için  $s(u_i) = t = d(\mu)$  elde edilir.  $G$  bulanık çevre çizgesinin bulanık tepe kararlılık değeri,  $S$  bulanık tepe kesim kümenin eleman sayısına bağlı olarak iki durumda incelenir.

(a)  $|S| = 1 \Rightarrow s(u_1) = h(\mu)$  olur.  $S$  kümesini  $G$  çizgesinden çıkardığımızda,

$$CONN_{G-S}(u_n, u_2) = d(\mu) < CONN_G(u_n, u_2) = h(\mu)$$

elde edilir. En büyük bağlantı gücü  $m_f(G - S) = d(\mu)$  olur. Böylece azalan bağlantı gücü

$$\omega_f(G - S) = \max\{CONN_G(u_n, u_2) - CONN_{G-S}(u_n, u_2)\} = h(\mu) - d(\mu)$$

olacağından bulanık tepe kararlılık değeri

$$T_f(G) = \frac{h(\mu) + d(\mu)}{h(\mu) - d(\mu)} \quad (3)$$

bulunur.

(b)  $|S| \geq 2$  için  $\omega(G[S]) = 1$  ise  $S$  kümesi bir bulanık tepe kesim küme değildir. Bundan dolayı  $\omega(G[S]) \geq 2$  olmalıdır.  $u_1 \notin S$  için  $i=2, \dots, n$  olmak üzere  $s(u_i) = d(\mu)$  olduğundan  $s(S) = |S|d(\mu)$  olur.  $S$  kümesini  $G$  çizgesinden çıkardığımızda  $\forall u_i, u_j \in \sigma^*$  için

$$CONN_{G-S}(u_i, u_j) = 0 < CONN_G(u_i, u_j) = d(\mu)$$



olacağından  $m_f(G - S) = 0$  ve  $\omega_f(G - S) = d(\mu)$  olur. Buradan bulanık tepe kararlılık değeri,

$$T_f(G) = \frac{|S|d(\mu)}{d(\mu)} = |S| \geq 2 \tag{4}$$

elde edilir.

$u_1 \in S$  için  $i=2, \dots, n$  olmak üzere  $s(u_i) = d(\mu)$  olduğundan  $s(S) = (|S| - 1)d(\mu) + h(\mu)$  bulunur.  $S$  kümesini  $G$  çizgesinden çıkardığımızda  $\forall u_i, u_j \in \sigma^*$  için,

$$CONN_{G-S}(u_i, u_j) = 0 < CONN_G(u_i, u_j) = d(\mu)$$

$$CONN_{G-S}(u_i, u_j) = 0 < CONN_G(u_i, u_j) = h(\mu)$$

bulduğundan  $m_f(G - S) = 0$  ve azalan bağlantı gücü  $\omega_f(G - S_3) = h(\mu)$  olur. Buradan bulanık tepe kararlılık değeri,

$$T_f(G) = \frac{(|S| - 1)d(\mu) + h(\mu)}{h(\mu)} \tag{5}$$

olarak belirlenir. Bulanık tepe kararlılık değeri bulunan değerlerden en küçük olanına eşit olması gerektiğinden  $|S|=2$  alınır. Böylece (4) ve (5)'den

$$T_f(G) = \min_{S \subseteq V(G)} \left\{ 2, \frac{d(\mu) + h(\mu)}{h(\mu)} \right\} \tag{6}$$

bulunur. (3), (6) ve bulanık tepe kararlılık değeri tanımı gereği,

$$T_f(G) = \min_{S \subseteq V(G)} \left\{ \frac{h(\mu) + d(\mu)}{h(\mu) - d(\mu)}, 2, \frac{d(\mu) + h(\mu)}{h(\mu)} \right\}.$$

elde edilir. Buradan ise,

$$\frac{d(\mu)+h(\mu)}{h(\mu)} = 1 + \frac{d(\mu)}{h(\mu)} \text{ ve } d(\mu) < h(\mu) \text{ olduğundan } \frac{d(\mu)+h(\mu)}{h(\mu)} < 2 \text{ bulunur.}$$

Böylece

$$T_f(G) = \min_{S \subseteq V(G)} \left\{ \frac{h(\mu) + d(\mu)}{h(\mu) - d(\mu)}, \frac{d(\mu) + h(\mu)}{h(\mu)} \right\}$$

Verilen iki ifadeyi kıyasladığımızda  $T_f(G) = \frac{h(\mu)+d(\mu)}{h(\mu)}$  elde edilir.

**Teorem 4:**  $G:(V, \sigma, \mu)$  bulanık çizgesi,  $n \geq 4$  olan bir düzenli bulanık çevre çizge olmak üzere bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = 2$$

**İspat:** Teorem 1 ve Teorem 3'ün ispatlarına benzer şekilde ispatlanır.

**Teorem 5:**  $G:(V, \sigma, \mu)$ ,  $\geq 4$   $n$  ve tepeleri  $u_1, u_2, \dots, u_n$  olan bir bulanık çevre çizge olmak üzere  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n$  için bulanık tepe kararlılık değeri  $q = \max\{CONN_G(u_i, u_j) | d(u_i, u_j) > 1\}$  olmak üzere

$$T_f(G) = \left\{ \begin{array}{l} 1 + \frac{d(\mu)}{q}, \text{ kesim tepe var ise} \\ 2, \text{ diğer durumda} \end{array} \right\}$$

olur.

**İspat:** Teorem 3'ün ispatındaki Durum ii ve Teorem 1'in ispatlarına benzer olarak ispatı yapılır.

**Teorem 6:**  $G:(V, \sigma, \mu)$  bulanık çizgesi,  $n \geq 5$  olmak üzere  $C_{n-1}$  bulanık çevre çizgesi üzerinde bulunan  $u_1, u_2, \dots, u_n$  tepeleri ve  $u_n$  bulanık merkez tepesinden oluşan bir bulanık tekerlek çizge  $W_n$  olsun.

$i \neq j; i, j = 1, \dots, n - 1$  için  $\mu(u_n, u_i)$  değerleri sabit ve  $\forall e \in E(C_{n-1})$  için  $\mu(u_n, u_i) < \mu(e)$  ise bulanık tepe kararlılık değeri  $q = \max\{CONN_G(u_i, u_j) | d(u_i, u_j) > 1\}$  olmak üzere

$$T_f(G) = \left\{ \begin{array}{l} \min\left\{ \frac{3q_1 + q_2}{q_m - q_2}, \frac{3q_1}{q} \right\}, \text{ kesim tepe var ise} \\ \frac{3q_1}{q}, \text{ diğer durumda} \end{array} \right\}$$

dir.

**İspat:**  $W_n$  bir bulanık tekerlek çizge ve  $i = 1, \dots, n - 1$  olmak üzere  $\mu(u_i, u_n)$  değerleri aynı ve  $\mu(u_i, u_n) < \mu(e)$ ,  $e \in \mu(C_{n-1})$  olsun. Bu durumda  $i = 1, \dots, n - 1$  için  $(u_i, u_n)$  yayları en zayıf yaylar olup  $W_n$  bulanık tekerlek çizge tanımından  $u_i$  tepelerine bitişik olup  $\beta$ -güçlü yaylardır. Böylece  $s(u_i) = d(\mu) = q_1$  bulunur.  $C_{n-1}$  bulanık çevre çizgesi üzerinde bulunan en zayıf yaylarda  $\beta$ -güçlü olup geriye kalan yaylar da  $\alpha$ -güçlü yaylardır.  $W_n$  tekerlek çizgesinin bir bulanık kesim tepeye sahip olup olmamasına bağlı olarak ispat iki durumda incelenir.

**Durum i)**  $W_n$  bulanık tekerlek çizgesi bir bulanık kesim tepeye sahip olsun. Bu durumda, bu tepe  $\alpha$ -güçlü yayların ortak tepesi olacaktır. S bir bulanık tepe kesim küme olsun.

$|S| = 1 \Rightarrow s(S) = d(\mu) = q_1$  olacağından S kümesini çizgeden çıkardığımızda  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n - 1$  olmak üzere  $(u_i, u_j)$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = q_2$  olup  $m_f(G - S) = q_2$  bulunur. Azalan bağlantı gücü ise  $\omega_f(G - S) = \max\{CONN_G(u_i, u_j) | d(u_i, u_j) > 1\} - q_2 = q - q_2$  olacaktır. Buradan da bulanık tepe kararlılık değeri,

$$T_f(G) = \left\{ \frac{q_1 + q_2}{q - q_2} \right\} \tag{7}$$

elde edilir.

$|S|=2$  için  $s(S)=2d(\mu)=2q_1$  olmak üzere  $\omega(G[S]) = 1$  olsun.  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n - 1$  için  $CONN_G(u_i, u_j) \leq q_m$  olduğundan S kümesini çizgeden çıkardığımızda  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = q_2$  bulunur. Böylece  $m_f(G - S) = q_2$  olur. Azalan bağlantı gücü ise  $\omega_f(G - S) \leq q_m - q_2$  bulunur. Bu durumda bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) \geq \min_{S \subseteq \sigma^*} \left\{ \frac{s(S) + m_f(G - S)}{\omega_f(G - S)} \right\} \geq \frac{2q_1 + q_2}{q_m - q_2} \tag{8}$$

elde edilir.

$|S|=2$  için  $s(S)=2d(\mu)=2q_1$  olmak üzere  $\omega(G[S]) = 2$  olsun. S kümesini çizgeden çıkardığımızda  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n - 1$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = q_1$  elde edilir. Buradan  $m_f(G - S) = q_1$  bulunur. Azalan bağlantı gücü ise  $\omega_f(G - S) = q - q_1$  olur ve bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = \frac{3q_1}{q - q_1} \tag{9}$$

elde edilir. (8), (9) ve tanımdan dolayı;

$$T_f(G) = \frac{3q_1}{q - q_1} \tag{10}$$

olur.

$|S| \geq 3$  için  $s(S) \geq 3d(\mu) \geq 3q_1$  olmak üzere  $\{u_n\} \notin S$  ve  $\omega(G[S]) = 1$  olsun. S kümesini çizgeden çıkardığımızda  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n - 1$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = q_2$  elde edilir. Buradan  $m_f(G - S) = q_2$  olur. Azalan bağlantı gücü ise,  $\omega_f(G - S) \leq q_m - q_2$  olarak bulunur. Böylece bulanık tepe kararlılık değeri tanım gereği değerinin en küçük olması gerektiğinden  $|S|=3$  için;

$$T_f(G) \geq \min_{S \subseteq \sigma^*} \left\{ \frac{s(S) + m_f(G - S)}{\omega_f(G - S)} \right\} \geq \frac{3q_1 + q_2}{q_m - q_2} \quad (11)$$

elde edilir.

$|S| \geq 3$  için  $s(S) \geq 3d(\mu) \geq 3q_1, \{u_n\} \notin S$  ve  $\omega(G[S]) \geq 2$  olsun.  $S$  bulanık tepe kesim kümesini çizgeden çıkardığımızda  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n-1$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = q_1$  elde edilir. Buradan  $m_f(G - S) = q_1$  olur. Azalan bağlantı gücü ise  $\omega_f(G - S) \leq q_m - q_1$  olup bulanık tepe kararlılık değeri tanım gereği en küçük olması gerektiğinden  $|S|=3$  için;

$$T_f(G) \geq \min_{S \subseteq \sigma^*} \left\{ \frac{s(S) + m_f(G - S)}{\omega_f(G - S)} \right\} \geq \frac{4q_1}{q_m - q_1} \quad (12)$$

bulunur.

$|S| \geq 3$  için  $s(S) \geq 3d(\mu) \geq 3q_1, \{u_n\} \in S$  ve  $\omega(G[S - \{u_n\}]) = 1$  olsun.  $S$  kümesini çizgeden çıkardığımızda  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n-1$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = q_2$  ve  $m_f(G - S) = q_2$  olacaktır. Buradan azalan bağlantı gücü,  $\omega_f(G - S) \leq q_m - q_2$  elde edilir. Bulanık tepe kararlılık değeri tanımından değer en küçük olması gerektiğinden

$$T_f(G) \geq \min_{S \subseteq \sigma^*} \left\{ \frac{s(S) + m_f(G - S)}{\omega_f(G - S)} \right\} \geq \frac{3q_1 + q_2}{q_m - q_2} \quad (13)$$

bulunur.

$|S| \geq 3$  için  $s(S) \geq 3d(\mu) \geq 3q_1, \{u_n\} \in S$  ve  $\omega(G[S - \{u_n\}]) \geq 2$  olsun.  $S$  kümesini çizgeden çıkardığımızda  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n-1$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = 0$  ve  $m_f(G - S) = 0$  bulunur. Böylece azalan bağlantı gücü  $\omega_f(G - S) = q$  olacaktır. Bulanık tepe kararlılık değeri tanımı gereği değer en küçük olması gerektiğinden  $|S|=3$  ve  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n-1$  için

$$T_f(G) = \frac{3q_1}{q} \quad (14)$$

elde edilir. (11), (12), (13), (14) ve tanım gereği

$$T_f(G) = \min \left\{ \frac{3q_1}{q} \right\} \quad (15)$$

bulunur.

(7), (10), (15) ve bulanık tepe kararlılık değeri tanımından

$$T_f(G) = \min \left\{ \frac{q_1 + q_2}{q - q_2}, \frac{3q_1}{q} \right\}$$

elde edilir.

**Durum ii)**  $W_n$  bulanık tekerlek çizgesi bir bulanık kesim tepeye sahip olmasın. Bu durumda  $|S| \geq 2$  olur. Ayrıca  $C_{n-1}$  bulanık çevre çizge lokamin çevre olmalıdır. Bu durumda  $C_{n-1}$  bulanık çevre çizge üzerindeki her tepe çevre çizgenin en zayıf yayına bitişik olacaktır. Böylece  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n-1$  ve  $d(u_i, u_j) > 1$  için  $CONN_G(u_i, u_j) = q_2$  olur.

$|S|=2$  ve  $\omega(G[S]) = 1$  olsun. Bu durumda  $S$  kümesini çizgeden çıkardığımızda  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n$  olan  $\forall u_i, u_j \in \sigma^*$  için bağlantı gücü değişmeyeceğinden  $\omega(G[S]) = 2$  olmalıdır.

$|S|=2$  ve  $\omega(G[S]) = 2$  olsun. Bu durumda  $s(S) = 2d(\mu) = 2q_1$  olduğundan  $S$  kümesini çizgeden çıkardığımızda  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n-1$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = q_1$  yani  $m_f(G - S) = q_1$  bulunur. Azalan bağlantı gücü ise  $\omega_f(G - S) = CONN_G(u_i, u_j) - q_1 = q_2 - q_1$ 'dir. Böylece bulanık tepe kararlılık değeri

$$T_f(G) = \min_{S \subseteq \sigma^*} \left\{ \frac{s(S) + m_f(G - S)}{\omega_f(G - S)} \right\} = \frac{3q_1}{q_2 - q_1} \quad (16)$$

elde edilir.

$|S| \geq 3$  ve  $s(S) \geq 3d(\mu) \geq 3q_1$  olmak üzere  $\{u_n\} \notin S$  olsun.  $\omega(G[S]) = 1$  olduğundan S kümesini çizgeden çıkardığımızda  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n$  olan  $\forall u_i, u_j \in \sigma^*$  için bağlantı gücü değişmeyeceğinden  $\omega(G[S]) \geq 2$  olmalıdır.  $\omega(G[S]) \geq 2$  olsun. S kümesini çizgeden çıkardığımızda  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n - 1$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = q_1$  olup  $m_f(G - S) = q_1$  bulunur. Azalan bağlantı gücü  $\omega_f(G - S) = q_2 - q_1$  bulunur. Böylece bulanık tepe kararlılık değeri tanımından değerin en küçük olması gerektiği için  $|S|=3$  alınarak

$$T_f(G) = \min_{S \subseteq \sigma^*} \left\{ \frac{s(S) + m_f(G - S)}{\omega_f(G - S)} \right\} = \frac{4q_1}{q_2 - q_1} \quad (17)$$

elde edilir.

$|S| \geq 3$  ve  $s(S) \geq 3d(\mu) \geq 3q_1$  olmak üzere  $\{u_n\} \in S$  olsun.  $\omega(G[S - \{u_n\}]) = 1$  olduğundan S kümesini çizgeden çıkardığımızda  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n$  olan  $\forall u_i, u_j \in \sigma^*$  için bağlantı gücü değişmeyeceğinden  $\omega(G[S - \{u_n\}]) \geq 2$  olmalıdır. Böylece S kümesini çizgeden çıkardığımızda

$i \neq j; i, j = 1, \dots, n - 1$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = 0$  ve  $m_f(G - S) = 0$  elde edilir. Azalan bağlantı gücü ise  $\omega_f(G - S) = q_2$  olarak bulunur. Bu durumda bulanık tepe kararlılık değeri tanımından  $|S|=3$  için

$$T_f(G) = \min_{S \subseteq \sigma^*} \left\{ \frac{s(S) + m_f(G - S)}{\omega_f(G - S)} \right\} = \frac{3q_1}{q_2} \quad (18)$$

elde edilir. (16), (17), (18) ve tanımdan  $T_f(G) = \frac{3q_1}{q_2}$  elde edilerek ispat tamamlanır.

**Teorem 7:**  $G:(V, \sigma, \mu)$  bulanık çizge,  $n \geq 6$  olmak üzere  $C_{n-1}$  bulanık çevre çizgesi üzerinde bulunan  $u_1, u_2, \dots, u_n$  tepeleri ve  $u_n$  bulanık merkez tepesinden oluşan bir bulanık tekerlek çizge  $W_n$  olsun.

$i \neq j; i, j = 1, \dots, n - 1$  için  $\mu(u_n, u_i)$  değerleri sabit ve  $\forall e \in E(C_{n-1})$  için  $\mu(u_n, u_i) > \mu(e)$  ise bulanık tepe kararlılık değeri

$$T_f(G) \leq \min \left\{ \frac{q_m + q_{m-1}}{q_m - q_1} \right\}$$

dir.

**Teorem 8:**  $G:(V, \sigma, \mu)$  bulanık çizgesi,  $n \geq 6$  olmak üzere  $C_{n-1}$  bulanık çevre çizgesi üzerinde bulunan  $u_1, u_2, \dots, u_n$  tepeleri ve  $u_n$  bulanık merkez tepesinden oluşan bir bulanık tekerlek çizge  $W_n$  olsun.  $0 < r < t < s \leq 1$  ve  $i = 1, \dots, n - 1$  için  $\mu(u_n, u_i)$  değerleri sabit olup  $\mu(u_n, u_i) = s$  ve  $\forall e \in E(C_{n-1})$  için  $\mu(u_n, u_i) > \mu(e)$  olmak üzere;

**Durum i)**  $\forall e \in E(C_{n-1})$  için  $\mu(e) = r$  ise bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = \min \left\{ \frac{h(\mu) + d(\mu)}{h(\mu) - d(\mu)}, \frac{3h(\mu) + d(\mu)}{h(\mu)} \right\}$$

**Durum ii)**  $i = 1, \dots, \frac{n-1}{2}$  için  $\mu(e_{2i-1}) = r$  ve  $\mu(e_{2i}) = t$  ise bulanık tepe kararlılık değeri;

$$T_f(G) = \min \left\{ \frac{h(\mu) + q_{m-1}}{h(\mu) - d(\mu)}, \frac{3h(\mu) + q_{m-1}}{h(\mu)} \right\}$$

dir.

**İspat: Durum i)**  $W_n$  bulanık tekerlek çizgesinde  $0 < r < t < s \leq 1$  olmak üzere  $i = 1, \dots, n - 1$  için  $\mu(u_i, u_n)$  değerleri eşit olup  $\mu(u_i, u_n) = s$  ve  $\mu(u_i, u_n) > \mu(e)$ ,  $\forall e \in E(C_{n-1})$  için  $\mu(e) = r$  olduğunda  $u_i, u_n$  yayları  $\alpha$ -güçlü yaylar ve geriye kalan yaylar ise  $\delta$ -yaylardır.  $W_n$  bulanık tekerlek çizge tanımı gereği  $u_n$  tepesi  $i = 1, \dots, n - 1$  için  $u_i$  tepelerine komşu olduğundan  $s(u_i) = s = h(\mu) = q_m$  olur.

$S = \{u_n\}$  olduğundan  $|S|=1$  ve  $s(S)=h(\mu)=s$  olur.  $S$  kümesini çizgeden çıkardığımızda  $i \neq j; i, j = 1, \dots, n - 1$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = d(\mu) = r$  olacaktır. Böylece en büyük bağlantı gücü  $m_f(G - S) = d(\mu) = r$ , azalan bağlantı gücü  $\omega_f(G - S) = \max\{CONN_G(u_i, u_j) - CONN_{G-S}(u_i, u_j)\}$ 'den  $\omega_f(G - S) = h(\mu) - d(\mu)$  bulunur. Bulanık tepe kararlılık değeri ise,

$$T_f(G) = \frac{h(\mu) + d(\mu)}{h(\mu) - d(\mu)} \tag{19}$$

olarak elde edilir.

$|S|=2$  için  $s(S) = 2h(\mu) = 2q_m$  olacaktır.  $\{u_n\} \notin S$  olduğunda  $\forall u_i, u_j \in \sigma^*$  için  $S$  kümesini çizgeden çıkardığımızda herhangi iki tepe arasında bağlantı gücü azalmadığından  $\{u_n\} \in S$  olmalıdır.  $S$  kümesini çizgeden çıkardığımızda  $\forall u_i, u_j \in \sigma^*$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = d(\mu) = r$  olacaktır. Bu durumda en büyük bağlantı gücü tanımı gereği,  $m_f(G - S) = d(\mu) = r$  olur. Azalan bağlantı gücü ise,  $\omega_f(G - S) = h(\mu) - d(\mu)$  olarak bulunur. Bulanık tepe kararlılık değeri

$$T_f(G) = \frac{2h(\mu) + d(\mu)}{h(\mu) - d(\mu)} \tag{20}$$

bulunur.

$|S| \geq 3$  için  $s(S) \geq 3h(\mu) \geq 3q_m$  olacaktır.  $\{u_n\} \notin S$  olduğunda  $\forall u_i, u_j \in \sigma^*$  için  $S$  kümesini çizgeden çıkardığımızda herhangi iki tepe arasında bağlantı gücü azalmadığından  $\{u_n\} \in S$  olmalıdır.

$\{u_n\} \in S$  ve  $\omega(G[S - \{u_n\}]) = 1$  olsun.  $S$  kümesini çizgeden çıkardığımızda  $\forall u_i, u_j \in \sigma^*$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = d(\mu) = r$  olacaktır. En büyük bağlantı gücü  $m_f(G - S) = d(\mu)$  elde edilir. Azalan bağlantı gücü ise  $\omega_f(G - S) = h(\mu) - d(\mu)$  olarak bulunur. Böylece, bulanık tepe kararlılık değeri

$$T_f(G) = \frac{3h(\mu) + d(\mu)}{h(\mu) - d(\mu)} \tag{21}$$

elde edilir.

$\{u_n\} \in S$  ve  $\omega(G[S - \{u_n\}]) \geq 2$  olsun.  $S$  kümesini çizgeden çıkardığımızda  $\forall u_i, u_j \in \sigma^*$  için  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = 0$  ve  $CONN_{G-S}(u_i, u_j) = d(\mu) = r$  olacaktır. En büyük bağlantı gücü tanımı gereği  $m_f(G - S) = d(\mu)$  olur. Azalan bağlantı gücü tanımından  $\omega_f(G - S) = \max\{CONN_G(u_i, u_j) - CONN_{G-S}(u_i, u_j)\}$  olduğundan  $\omega_f(G - S) = h(\mu)$  bulunur. Böylece

$$T_f(G) = \frac{3h(\mu) + d(\mu)}{h(\mu)} \tag{22}$$

bulunur. (19), (20), (21), (22) ve bulanık tepe kararlılık değeri tanımından

$$T_f(G) = \min \left\{ \frac{h(\mu) + d(\mu)}{h(\mu) - d(\mu)}, \frac{3h(\mu) + d(\mu)}{h(\mu)} \right\}$$

olarak bulunur ve ispat tamamlanır.

**Durum ii)** Durum i'nin ispatına benzer şekilde yapılır.



## SONUÇ

Çizge teorisinde zedelenebilirlik parametrelerinden biri olan kararlılık değerinde, çizgeden çıkarılan tepe veya tepeler kümesi sonrasında geriye kalan çizgedeki en büyük bileşenin tepe sayısı ile ilgilenilir. Yani iletişimin veya bağlantının devam ettiği bileşen dikkate alınır ve buna bağlı olarak çizgenin kararlılık seviyesi belirlenmeye çalışılır. Bulanık tepe kararlılık değeri parametresinde ise çizgeden güçlü yaylar çıkarılarak herhangi iki tepe arasındaki bağlantı gücü azaltılmış olup geriye kalan çizgede bu tepeler arasında devam eden yeni bağlantı gücü esas alınarak çizgenin kararlılık değeri belirlenmiştir. Tanımlanan parametreyi uyguladığımız bulanık çizgelerde tek bir  $\alpha$ -güçlü yaya sahip, kendini merkezleyen, düzenli bulanık çevre çizgelerde ve lokamin çevre çizgelerde bulanık tepe kararlılık değerlerini belirlemek için çizgeler bağlantısız hale getirilmiştir. Ayrıca her bulanık çevre çizge için bulanık tepe kararlılık değerinin genel sonucu elde edilmiştir. Bunun yanında tepeleri  $u_1, u_2, \dots, u_{n-1}$  olan  $C_{n-1}$  bulanık çevre çizge ile  $u_n$  bulanık merkez tepeden oluşan  $W_n$  bulanık tekerlek çizgesinde  $i = 1, \dots, n - 1$  olmak üzere  $\mu(u_i, u_n)$  değerleri aynı kalacak şekilde  $\forall e \in E(C_{n-1})$  için  $\mu(u_i, u_n)$  ile  $\mu(e)$  değerleri arasındaki ilişkiler değiştirilerek oluşturulan farklı bulanık tekerlek çizgelerine parametre uygulanarak genelleştirilmiş sonuçlar elde edilmiştir. Gelecek çalışmalarda,  $W_n$  bulanık tekerlek çizgesinde  $\mu(u_i, u_n)$  değerleri farklı olacak şekilde  $\forall e \in E(C_{n-1})$  için  $\mu(u_i, u_n)$  ile  $\mu(e)$  değerleri arasındaki ilişkiler değiştirilerek oluşturulan farklı bulanık tekerlek çizgeler ele alınarak bulanık tepe kararlılık değerleri araştırılabilir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma Manisa Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje Numarası: 2018-092

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

## KAYNAKLAR

- Altundag, F.N. (2021). Bulanık çizgelerde zedelenebilirlik parametreleri: Bulanık bütünlük değeri ve bulanık saçılım sayısı, (Doktora Tezi). Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- Barefoot, C. A. & Entringer, H. R. (1987). Vulnerability in graphs. A comparative survey. J. combin.comput, 25-33.
- Bhutani, K.R. & Rosenfeld, A. (2003). Fuzzy end nodes in fuzzy graphs. Information sciences, 152, 323– 326.
- Bhutani, K.R., Mordeson. J.N., & Rosenfeld, A. (2004). On degrees of end nodes in fuzzy graphs. Iranian journal of fuzzy graphs, 1(1), 57-64.
- Chvatal, V. (1973). Tough graph and hamiltonian circuits. Discrete math, 5, 215-22.
- Cozzens, M., Moazzami, D. ve Stueckle, S. (1995). The tenacity of a graph. Proceedings of the theory and applications of graphs, 7th international conference, Wiley, NewYork, 1111-1122.
- Gani, A.N., Radha, K. (2008). On regular fuzzy graphs. Journal of physical sciences, 12, 33-40.
- Harary, F. (1969). Connectivity. Graph theory(pp:43-57). Addison-Wesley Publishing Company.
- Jung, H. (1978). On a class of posets and the corresponding comparability graphs. J. Combin. Theory SE Er.B.. 1124, 125-133.

- Li, Y., Zhang, S. & Li, X. (2005). Rupture degree of graphs. *International journal of computer mathematics*, 82(7), 793-803.
- Mathew, S. & Sunitha, M.S. (2009). Types of arcs in a fuzzy graph. *Information sciences*, 179, 1760–1768.
- Mathew, S. & Sunitha, M.S. (2010). Node connectivity and arc connectivity of a fuzzy graph. *Information sciences*, 180, 519–531.
- Rosenfeld, A. (1975). *Fuzzy Graphs*. Editör: Zadeh L.A, Fu K.S. ve Shimura M., *Fuzzy Sets and their Applications to Cognitive and Decision Process*(pp:77-95). New York: Academic Press.
- Sunitha, M.S. & Vijayakumar, A. (1999). A characterization of fuzzy trees. *Information sciences*, 113, 293–300.
- Yeh, R.T. & Bang, S.Y. (1975). Fuzzy relations, fuzzy graphs and their applications to clustering analysis. Editör: Zadeh L.A., Fu K.S., Shimura M. *Fuzzy Sets and Their Applications* (pp: 125-149). Academic Press.
- Zadeh, L.A. (1965). Fuzzy Sets. *Information and control*, 8, 338-353.

**Biotechnological Potential of *Rheinheimera sp.* L-asparaginase: Heterologous Production and Its Role in Acrylamide Mitigation**

Ahmet TÜLEK

**Highlights:**

- *RsASNase* was heterologously produced and purified
- The highest acrylamide mitigation was 51.3% using 100 U of the enzyme
- Docking analysis of the enzyme against L-asparagine was performed

**Keywords:**

- L-asparaginase
- *Rheinheimera sp.*
- Acrylamide mitigation
- Heterologous expression

**ABSTRACT:**

Acrylamide, a chemical contaminant found in foods, poses a significant health threat because of its toxic and carcinogenic properties. One of the most effective methods for reducing acrylamide is the application of L-asparaginase (L-ASNase) to decrease the asparagine content in foods before cooking or processing. In this study, L-ASNase (*RsASNase*) from *Rheinheimera sp.* was expressed heterologously in *Escherichia coli* Rosetta™2 (DE3) host cells. The enzyme was purified using Ni<sup>2+</sup>-NTA affinity chromatography, yielding a specific activity of 392.2 U/mg and a purification fold of 4.0. Acrylamide reduction was assessed using a starch-L-asparagine model analyzed by high-performance liquid chromatography (HPLC). The highest acrylamide mitigation (52.3%) was achieved using 100 U of the enzyme after 120 min of incubation. Additionally, the three-dimensional structure of *RsASNase* was modeled using the ProMod3. Bioinformatics analyses, including docking studies, revealed interactions between the *RsASNase* enzyme's active site and the L-asparagine substrate, involving the amino acids THR162A, LYS242A, THR273A, LEU304A, and GLU305A. These findings showed that *RsASNase* has the potential for further development and application in biotechnological processes aimed at acrylamide mitigation.

## INTRODUCTION

Acrylamide (2-propenamide) is a toxic and carcinogenic molecule that forms during the frying and baking of carbohydrate-rich foods. This occurs through a nonenzymatic reaction between the amino group of L-asparagine (L-ASN) and the carbonyl group of reducing sugars. As a reactive unsaturated amide, acrylamide is characterized by its double bond, which predisposes it to form bonds with amino (-NH<sub>2</sub>) and sulfhydryl (-SH) groups (Govindaraju et al., 2024). This toxic molecule is a white, odorless crystalline solid with a molecular weight of 71.08 g/mol. It melts at 84.5°C and boils at 192.6°C. As a polar compound, acrylamide readily dissolves in polar solvents such as water, methanol, and ethanol (Adimas et al., 2024). This molecule is one of the most common toxic agents found in foods. The presence of acrylamide in food was first identified in 2002, and it was discovered during the heating of starch-rich foods at high temperatures (Díaz-Ávila et al., 2023). Recent research has identified two widely accepted pathways for acrylamide formation: the Maillard reaction and the acrolein pathway. In the Maillard reaction, the  $\alpha$ -amino group of free asparagine (L-ASN), which is naturally present in starch-rich foods, interacts with the carbonyl group of reducing sugars when processed at temperatures above 120°C (such as baking, roasting, and frying). This interaction results in the formation of acrylamide, with a key intermediate (Schiff base) being converting into acrylamide during the process (Lund & Ray, 2017). In the acrolein pathway, an acrolein compound forms when fats are heated to high temperatures, causing monoacylglycerol to break down into acrolein. Acrolein is first converted to acrylic acid via oxidation. The acrylic acid reacts with ammonia to produce acrylamide (Bachir et al., 2022). Proteins and amino acids serve as nitrogen sources for the amide groups in acrylamide. Amino acids not only contribute nitrogen to the formation of acrylamide but also play a role in the development of brown color and roasted flavor in baked foods, alongside the formation of aroma and color compounds found in cooked and roasted foods. These processes are associated with the Maillard reaction (Pandiselvam et al., 2024).

In 1994, the International Agency for Research on Cancer (IARC) identified acrylamide as a likely human carcinogen, categorizing it under Group 2A. Additionally, the Scientific Committee on Food (SCF) indicated in 2002 that acrylamide possesses genotoxic properties (Hogervorst & Schouten, 2022). Exposure to acrylamide varies among populations based on age and dietary preference. In Europe, the daily average acrylamide intake ranges from 0.14 to 1.31  $\mu\text{g}/\text{kg}$  body weight, whereas in America, it ranges from 0.43 to 1.10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  body weight (Tardiff et al., 2010; Virk-Baker et al., 2014). Moreover, due to lower body weight and dietary preferences, it is estimated that children's dietary intake of acrylamide is 2-3 times higher than that of adults (Timmermann et al., 2021). Research in humans suggests a possible link between the consumption of acrylamide via diet and the development of specific cancers. These cancers include those of the kidney, endometrium, and ovaries (Filippini et al., 2022). Additionally, studies have suggested that acrylamide may have adverse effects on the nervous system and may lead to neurological disorders (Kopańska et al., 2022).

Numerous studies in the literature have been conducted to determine acrylamide levels in foods. According to current findings, approximately 50% of human exposure to acrylamide originates from potato products, whereas baked goods and bread account for approximately 20% of exposure (Keramat et al., 2011). Potato (*Solanum tuberosum*) is one of the most widely cultivated and consumed agricultural crops globally. Approximately 80% of the countries worldwide engage in potato cultivation, with annual production exceeding 300 million tons (Pedreschi et al., 2007). According to TURKSTAT (Turkish Statistical Institute) data from 2017, Türkiye produced 4750 tons of potatoes in 2016, harvested from a total area of 1.447.056 ha. Potato fries are widely consumed by millions of

people worldwide. Bakery products, such as bread and pastries, generally exhibit relatively low acrylamide levels, with the highest concentrations observed in the crust of bread, whereas breadcrumbs contain minimal acrylamide. Crispy bread, which contains significant amounts of acrylamide, is an exception to this trend (Ameur et al., 2024). Coffee is among the most consumed beverages globally, with daily consumption exceeding two billion cups worldwide (Lim et al., 2019). The primary coffee species used for beverage preparation are *Coffea arabica* and *Coffea canephora* (robusta). These two species are most commonly used in the coffee industry. Among its constituents, coffee contains bioactive compounds like caffeine, caffeic acid, and chlorogenic acid. These compounds contribute to the various health benefits of beverages (Makiso et al., 2024). Moreover, roasting coffee beans generates the toxic and carcinogenic compound acrylamide (Kocadağlı & Gökmen, 2022). The presence of acrylamide in widely consumed foods has heightened public health concerns and encouraged the development of strategies to reduce acrylamide formation in processed foods (Perera et al., 2021).

Various strategies have been implemented in the food industry to reduce the formation of carcinogenic acrylamide. These include controlling the temperature/time of heating processes, lowering pH levels, and regulating raw material storage temperatures (Maan et al., 2022). Additionally, additives such as calcium chloride and amino acids mitigate the formation of acrylamide. Moreover, pre-boiling potatoes before frying has been reported to effectively minimize acrylamide content (Ahmed & Mohammed, 2024; Bruno et al., 2024). The methods such as using raw materials with low reducing sugars and low L-ASN content have also been suggested for reducing acrylamide (Boyaci Gunduz, 2023). However, these practices are not widely adopted due to concerns over undesirable taste and appearance, as well as potential reductions in the nutritional value of foods (Hosseini Abedini et al., 2024). Due to the impracticality of removing acrylamide from processed foods, researchers have focused on strategies to prevent its formation before cooking (Hendriksen et al., 2009). One measure adopted by food operators to reduce acrylamide content in foods is the use of asparaginase enzyme, as proposed in the European Commission Regulation of 2017. L-ASNase is an enzyme involved in preventing acrylamide formation. Notably, L-ASNase has emerged as a promising and effective strategy compared with other reduction methods because it does not compromise the sensory qualities of the product. By converting L-ASNase, a precursor of acrylamide, into aspartic acid and ammonia, this enzyme can significantly reduce acrylamide levels in foods. Applying it before frying or baking can reduce acrylamide formation by 96-99% (Gazi et al., 2023; Jia et al., 2021).

In this study, the L-ASNase enzyme previously cloned and characterized from *Rheinheimera* sp. by Yilmazer et al. was recombinantly produced by transferring it into *E. coli* Rosetta<sup>TM</sup>2 (DE3) cells instead of *E. coli* BL-21 host cells (Yilmazer Aktar et al., 2023). Subsequently, it was tested for the first time for acrylamide mitigation, and bioinformatic docking analyses were conducted. The X-ray crystal structure of L-ASNase from *Rheinheimera* sp. (*RsASNase*) has not yet been characterized. However, based on the X-ray crystal structure of *E. coli* L-ASNase I (Lubkowski & Wlodawer, 2019; Yun et al., 2007), whose structure is known and most similar to *RsASNase* in terms of amino acid sequence, the L-ASN interaction site of *RsASNase* was determined using a homology model. The significant active site residues of *E. coli* L-ASNase I are Thr14, Thr91, Lys163, and Asp92 (Yun et al., 2007).



## MATERIALS AND METHODS

The pET21a(+) plasmid containing the *Rheinheimera* sp. L-ASNase gene was obtained from Bauzyme (Türkiye) (Yilmazer Aktar et al., 2023). Nessler reagent was sourced from Merck for the experiments, and a Qiagen QIAwave Plasmid Miniprep Kit (USA) was used for plasmid isolation. The enzyme expression study employed the *E. coli* Rosetta™ 2(DE3) strain, which was acquired from Novagen in Germany. A protein marker (Precision Plus Protein™, 161-0373) was purchased from Bio-Rad (USA). All chemicals used were of analytical grade and were sourced from Merck (Germany), unless stated otherwise.

### Transformation and expression of pET21a(+)-*RsASNase*

The pET21a(+)-*RsASNase* plasmid was transformed into CaCl<sub>2</sub>-competent *E. coli* DH5α cells using the heat shock method at a ratio of 10 ng/50 μL (plasmid / competent cells). Following transformation, the cells were plated on LB (Luria Bertani) agar containing ampicillin (final concentration 100 μg/mL) and incubated overnight at 37°C. Plasmid isolation was performed from the resulting colonies. The pET21a(+)-*RsASNase* plasmid was then similarly transformed into competent *E. coli* Rosetta™ 2 (DE3) host cells for L-ASNase expression.

A single colony of *E. coli* Rosetta™ (DE3) harboring the *RsASNase* gene was inoculated into 10 mL of LB broth with 100 μg/mL ampicillin and incubated overnight at 37°C, shaking at 220 rpm. The following day, the culture was transferred at a 1/10 (v/v) ratio into 250 mL of LB broth containing 100 μg/mL ampicillin. The culture was then incubated at 37°C with shaking at 220 rpm until the OD<sub>600</sub> reached 0.45-0.6. Isopropyl-1-thio-β-D-galactoside (IPTG) was added to a final concentration of 1 mM, and incubation was continued for an additional 5 h. The obtained culture was subsequently used for purification.

### Purification of *RsASNase*

To purify *RsASNase*, the 250 mL expression culture was centrifuged at 4500 rpm for 10 min at 4°C. The supernatant was discarded, and the pellet was resuspended in PBS buffer (pH 7.4) at a volume of 1 mL per gram of pellet. Lysozyme was introduced to achieve a final concentration of 1 mg/mL, and the mixture was kept at 4°C for 30 min. After incubation, the cells were sonicated on ice with 20-second pulses followed by 10-second intervals for a total of 5 min. The lysate was then centrifuged at 9000 rpm for 35 min at 4°C. The *RsASNase*, which contains a C-terminal 6xHistidine tag, was purified using a HisTrapFF™ (immobilized metal affinity chromatography, IMAC) column on an AKTA Prime Plus Purification System. Prior to loading 5 mL of the enzyme-containing supernatant, the column was equilibrated with 20 mM imidazole (pH 7.4). The supernatant was filtered through a 0.45 μm filter, loaded onto the column, and washed with 25 mM imidazole (pH 7.4). *RsASNase* was then eluted with 400 mM imidazole (pH 7.4). The purified enzyme was subjected to buffer exchange and concentration using an Amicon® Ultra-15 Centrifugal Filter Unit (Merck) equipped with 10,000 MWCO and resuspended in 50 mM Tris HCl (pH 7.5). Protein concentrations were measured using a BCA Protein Assay Kit (Pierce™, Thermo Fisher Scientific) and enzyme purity was evaluated using SDS-PAGE (12% polyacrylamide gel).

### *RsASNase* activity

The activity experiments were conducted according to the method reported by Özdemir et al. (Özdemir et al., 2022). L-ASNase activity was determined by measuring the released ammonia using Nessler reagent. L-ASN was used as the substrate. A reaction mixture containing 2.5 μL (0.003 mg *RsASNase*) and 347.5 μL of 50 mM Tris-HCl (with 50 μL of L-ASN) was incubated at 45 °C for 10

min. The reaction was stopped by adding 150  $\mu$ L of 1.5 M trichloroacetic acid (TCA) and centrifuged at 11.000 rpm for 15 min. For the Nessler reagent assay, 1400  $\mu$ L of distilled water and 150  $\mu$ L of supernatant were used. After incubating the samples at room temperature for 15 min, the amount of released ammonia was measured at 450 nm using a UV spectrophotometer. A unit (U) of L-ASNase activity is defined as the amount of enzyme that produces 1  $\mu$ mol of ammonia per min under the specified conditions. A control experiment was also conducted without the free enzyme.

### Acrylamide mitigation

The potential of *RsASNase* for acrylamide mitigation was assessed according to the method reported by Özdemir et al. (2023). HPLC (Agilent 1260 Infinity Diode Array Detector (G4212B)) was used for this purpose. To induce acrylamide formation, 2% starch and 2% L-ASN were mixed in a 1 mL sample and incubated for 120 min. A 0.5 mL aliquot was then taken, and the acrylamide formation reaction was carried out using a thermoreactor (Spectroquant TR 420) at 170°C for 5 min. For acrylamide mitigation, enzyme concentrations of 20, 40, 50, 70, 90 and 100 unit (U) were used. An acrylamide (Acrylamide (purity > 99.9%)) from M/s Sigma Aldrich standard curve was established on the HPLC (Acrylamide standard linear graphic range: 250 ppb-20 ppm). The mobile phase consisted of 95% (0.1% phosphoric acid in water) and 5% acetonitrile. The column temperature was maintained at 40°C, the injection volume was 10  $\mu$ L, the flow rate was 1 mL/min, detection was set at 206/4 nm with a reference wavelength of 400/100 nm, and an Acegenerix 5C18 (4.6x250 nm) column with a particle size of 5  $\mu$ m was used. Acrylamide mitigation was calculated as a percentage using the following formula:

$$\text{Acrylamide mitigation (\%)} = \frac{(Ab - Ae)}{(Ae)} \times 100$$

In reactions in which enzymes are not used, the amount of acrylamide formed is denoted as *Ab* (blank). Conversely, *Ae* represents the quantity of acrylamide produced by the enzyme treatment.

### Molecular docking analysis of *RsASNase*

The amino acid sequence of the *RsASNase* protein (UniProtKB: A0A2D5S0K3) was obtained from the UniProt database (Bateman et al., 2023). The length of this protein sequence from *Rheinheimera sp.* is 341 amino acids. According to the UniProt database, the three-dimensional structure of *RsASNase* was not obtained in any experimental studies. Therefore, *in silico* methods were used to obtain the three-dimensional homology structure (homo-tetramer) of *RsASNase*. In addition to structure modeling applications such as AlphaFold (Jumper et al., 2021), SWISS-MODEL (Waterhouse et al., 2018) is an application that uses the template of the crystal structure as a reference to predict protein models. Accordingly, SWISS-MODEL and ProMod3 were used to predict the 3D homology structure of *RsASNase* (Waterhouse et al., 2018). For the multiple sequence alignment of *RsASNase* and 2HIM (Yun et al., 2007) template amino acid sequences, the BLOSUM-62 algorithm with the Chimera application was used. Chimera (Pettersen et al., 2004) and Autodock Vina (Eberhardt et al., 2021; Trott & Olson, 2010) were used to dock the L-ASN ligand to the active site of the *RsASNase* homology model. The PLIP application was used to identify the protein-ligand interaction profiles (Adasme et al., 2021).

## RESULTS AND DISCUSSION

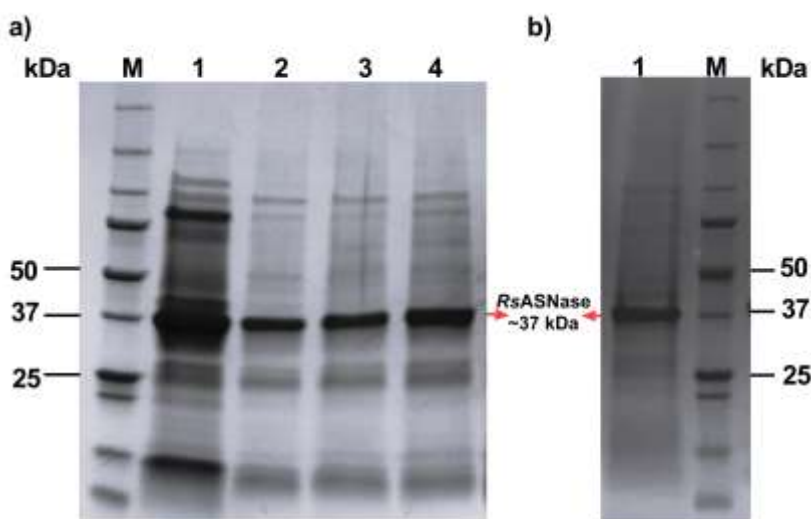
In *E. coli* Rosetta<sup>TM</sup>2 (DE3) host cells, the purified *RsASNase* achieved 19.7% activity, a purification fold of 392.2 U/mg (**Table 1**). The obtained enzyme was used for acrylamide mitigation.

Yilmazer et al. reported *RsASNase* production in *E. coli* BL-21 cells, obtaining 1.47-fold purification, a specific activity of 161.36 U/mg, and a yield of 8.96% (Yilmazer Aktar et al., 2023). The discrepancies in enzyme production between these two studies could be attributed to differences in the expression system, the presence of rare codons (Codon Adaptation Index (CAI) value), and the purification procedures employed (Özdemir et al., 2022; Tegel et al., 2010).

**Table 1.** Purification process of *RsANSase*.

Purification phases	Volume (mL)	Total Protein (mg)	Total Activity (U)	Specific Activity (U/mg)	Purification (Fold)	Activity yield (%)
Cell free extract	10.0	28.3	2785.6	98.4	1.0	100
Ni <sup>2+</sup> -NTA purification	4.8	2.5	743.2	297.3	3.0	26.7
Ultrafiltration	2.4	1.4	549.1	392.2	4.0	19.7

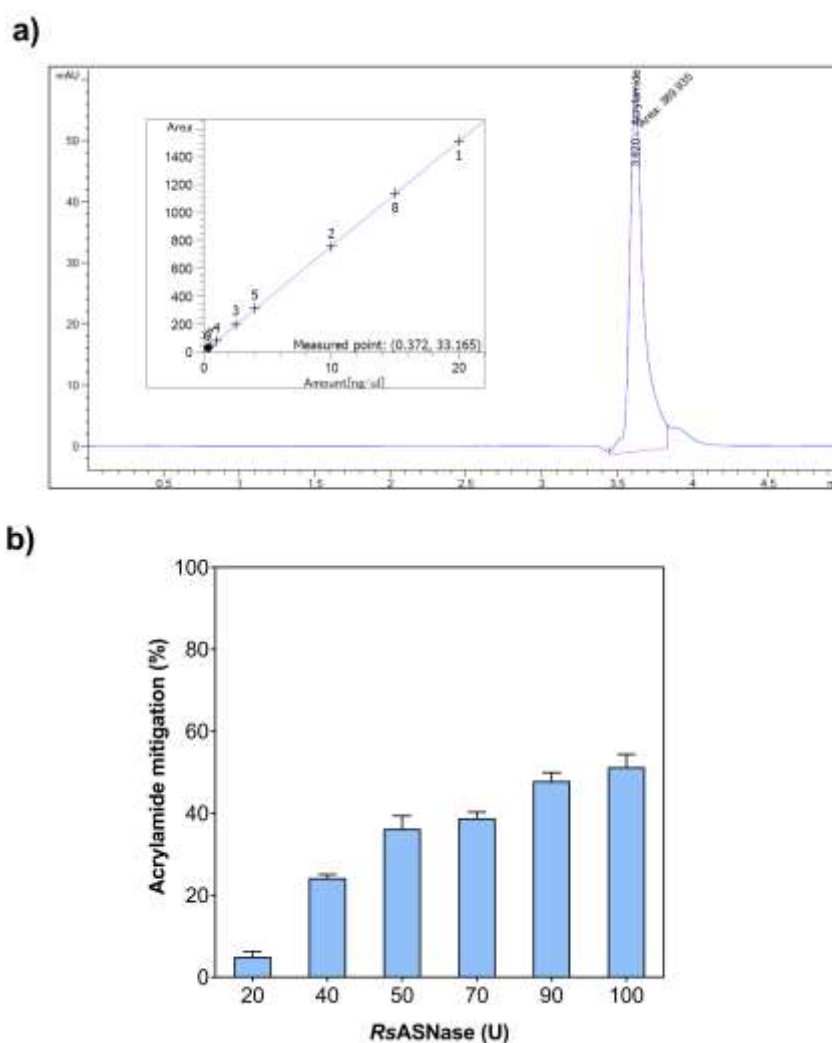
After purification, *RsASNase* was detected at approximately ~37 kDa on SDS-PAGE (**Fig. 1**).



**Fig. 1.** After purification, SDS-PAGE analysis of *RsASNase*. a) Fraction profile of the enzyme. M: marker; Lane 1: cell-free extract, Lines 2, 3 and 4: 100, 200 and 400-mM imidazole, respectively. b) Concentrated enzyme. M: marker, Lane 1: *RsASNase* (37 kDa)

The acrylamide reduction reaction using the *RsASNase*-starch-L-ASN model is illustrated in **Fig. 2**. Initially, a standard curve for acrylamide (correlation: 0.99997; retention time: 3.431) was established using HPLC (**Fig. 2a**). Following 120-min reactions, the highest acrylamide reduction was achieved using 100 U of the enzyme (**Fig. 2b**). Acrylamide reduction increased with the enzyme units over the reaction process. Specifically, acrylamide reductions of 4.98%, 24.2%, 36.2%, %38.8, 47.9%, and 51.3% were observed with the use of 20, 40, 50, 70, 90, and 100 U of the enzyme, respectively.

The enzymatic reduction of acrylamide in food products has become a major focus because of its associated health risks. This process has received considerable attention as a potential solution to mitigate these risks. Several studies have explored the efficacy of L-ASNase enzymes from various microbial sources under different reaction conditions to mitigate acrylamide formation in potato-based snacks. Shahana et al. (2023) demonstrated a 50% reduction in acrylamide content in potato chips using 50 U/mL L-ASNase from *Streptomyces katangensis* at 40°C for 30 min (Shahana Kabeer et al., 2023).



**Fig. 2.** Acrylamide mitigation analysis of *RsASNase*. a) Acrylamide standard curve generated using HPLC. b) Effects of different enzyme concentrations on acrylamide mitigation

Similarly, Chi et al. (2021) achieved a 65.09% reduction with 40 U/mL of L-ASNase levels from *Mycobacterium gordonae* at 37°C for 30 min (Chi et al., 2021). Jiao et al. (2020) reported a 55.9% reduction in *Acinetobacter soli* treated with L-ASNase at 37°C for 30 min (Jiao et al., 2020). Moreover, Zuo et al. (2015) observed an 80.5% reduction in French fries using L-ASNase from *Thermococcus zilligii* at 80°C for 4 min (Zuo et al., 2015). Khalil et al. (2021) applied L-ASNase from *Penicillium crustosum* to achieve an 80.7% reduction in acrylamide content in light-roasted coffee beans at 35°C for 60 min (Khalil et al., 2021). Recently, Patel et al. (2024) reported a substantial 74% reduction using *B. licheniformis* UDS-5 L-ASNase at 30°C for 30 min in French fries (Joshi et al., 2024). Notably, Özdemir et al. (2023) achieved the highest reduction rate of 93% in a starch-L-ASN food model system using 1.5 U/mL enzyme at 55°C for 60 min (Özdemir et al., 2024). These findings underscore the diverse enzymatic capabilities of different microbial sources and reaction conditions in mitigating acrylamide formation, thereby highlighting the potential of enzymatic approaches as effective food processing strategies to ensure product safety and quality.

The amino acid sequence similarity between *RsASNase* and *E. coli* L-ASNase I was determined to be 68.84%. The conserved residues between the amino acids of the *RsASNase* and 2HIM structures are shown in **Figure 3** with highlighted gray zones. In particular, it has been reported that the



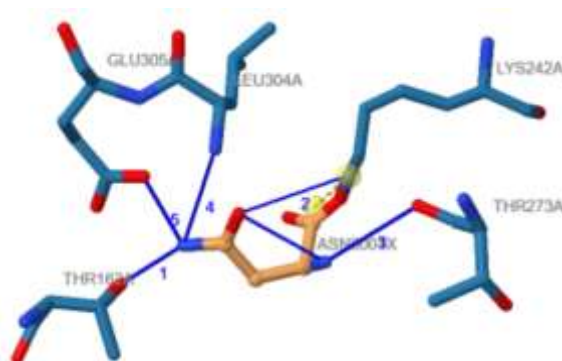
important active site residues of *E. coli* L-ASNase I are Thr14, Thr91, Lys163, and Asp92 amino acids (Yun et al., 2007).



Fig. 3. Amino acid sequence alignment of the *RsASNase* homology model and 2HIM template crystal structure

Table 2. Protein (*RsASNase* homology model, Chain A) ligand (L-ASN) interaction profile.

Hydrogen Bonds			
Index	Residue (A*)	AA	Distance (Å)
1	162A	THR	2.02
2	242A	LYS	3.11
3	273A	THR	2.44
4	304A	LEU	3.06
5	305A	GLU	1.61
Salt Bridge			
Index	Residue (A*)	AA	Distance (Å)
1	242A	LYS	1.99

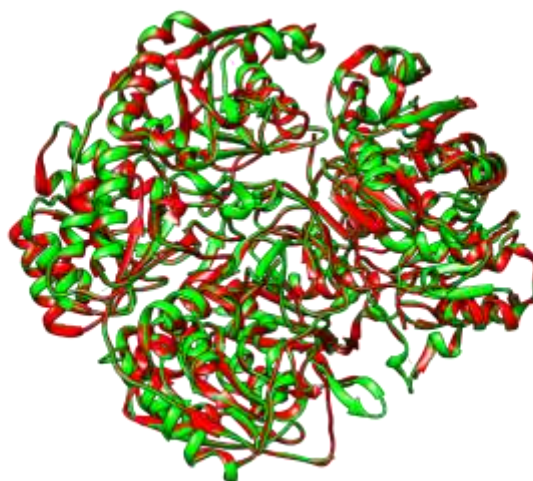


\*Chain A.

Blue lines: hydrogen bonds, yellow lines and balls represent the salt bridge.

THR: threonine, LYS: lysine, LEU: leucine, GLU: glutamic acid.





**Figure 4.** Superimposed representations of the *RsASNase* homology model (green) and 2HIM template crystal structure (red)

In this present study, *in silico* studies revealed the interactions between THR162A, LYS242A, THR273A, LEU304A, GLU305A *RsASNase*, and L-ASN. Significantly, the THR residues and the salt bridge of the LYS residue with the asparagine ligand are presented in **Table 2**. The X-ray crystal structure PDB: 2HIM (Yun et al., 2007) was used as a template for the homology structure of *RsASNase*. The RMSD difference between the homology model obtained and the reference template was calculated to be 0.278 Ångstrom (Å) for A chains. Superimposed images of the *RsASNase* homology model and the 2HIM template crystal structure are shown in **Figure 4**.

## CONCLUSION

In this study, the *RsASNase* enzyme was heterologously expressed in *E. coli* Rosetta™ 2(DE) cells and was subsequently tested for its applicability in food products using a starch-L-ASN model to assess acrylamide reduction. The application of 100 U of the enzyme resulted in an impressive 52.3% reduction in the acrylamide content within 120 min, indicating significant potential for industrial biotechnological applications. Additionally, bioinformatics studies were conducted to analyze the interactions between amino acids in the enzyme's catalytic site and L-ASN using docking analyses. The results revealed that the *RsASNase* catalytic site retains a conserved structure similar to that of other. Future research should focus on enzyme engineering and the development of immobilized enzyme systems to further enhance the catalytic activity, reusability, and stability of *RsASNase*. These advancements will not only optimize the enzyme's performance but also contribute to its commercial viability in food processing industries, ensuring the production of safer food products by reducing acrylamide content.

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank Bauzyme Company (Türkiye) for providing the pET21a(+)-*RsASNaz* plasmid.

## REFERENCES

- Adasme, M. F., Linnemann, K. L., Bolz, S. N., Kaiser, F., Salentin, S., Haupt, V. J., & Schroeder, M. (2021). PLIP 2021: expanding the scope of the protein–ligand interaction profiler to DNA and RNA. *Nucleic Acids Research*, 49(W1), W530–W534. <https://doi.org/10.1093/nar/gkab294>.

- Adimas, M. A., Abera, B. D., Adimas, Z. T., Woldemariam, H. W., & Delele, M. A. (2024). Traditional food processing and acrylamide formation: A review. *Heliyon*, 10(9), e30258. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30258>.
- Ahmed, Z. A. & Mohammed, N. K. (2024). Investigating influencing factors on acrylamide content in fried potatoes and mitigating measures: a review. *Food Production, Processing and Nutrition*, 6(1), 1–16. <https://doi.org/10.1186/s43014-023-00212-6>.
- Ameur, H., Tlais, A. Z. A., Paganoni, C., Cozzi, S., Suman, M., Di Cagno, R., Gobbetti, M., & Polo, A. (2024). Tailor-made fermentation of sourdough reduces the acrylamide content in rye crispbread and improves its sensory and nutritional characteristics. *International Journal of Food Microbiology*, 410, 110513. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2023.110513>.
- Bachir, N., Haddarah, A., Sepulcre, F., & Pujola, M. (2022). Formation, mitigation, and detection of acrylamide in foods. *Food Analytical Methods*, 15(6), 1736–1747. <https://doi.org/10.1007/s12161-022-02239-w/tables/3>.
- Bateman, A., Martin, M. J., Orchard, S., Magrane, M., Ahmad, S., Alpi, E., Bowler-Barnett, E. H., Britto, R., Bye-A-Jee, H., Cukura, A., Denny, P., Dogan, T., Ebenezer, T. G., Fan, J., Garmiri, P., da Costa Gonzales, L. J., Hatton-Ellis, E., Hussein, A., Ignatchenko, A., & Zhang, J. (2023). UniProt: The universal protein knowledgebase in 2023. *Nucleic Acids Research*, 51(D1), D523–D531. <https://doi.org/10.1093/nar/gkac1052>.
- Boyaci Gunduz, C. P. (2023). Formulation and processing strategies to reduce acrylamide in thermally processed cereal-based foods. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(13). <https://doi.org/10.3390/ijerph20136272>.
- Bruno, F., Ledbetter, M., Davies, B., Riedinger, L., Blidi, S., Sturrock, K., McNamara, G., Montague, G., & Fiore, A. (2024). Effect of ultrasound and additives treatment as mitigation strategies to reduce acrylamide formation in potato crisps on industrial scale. *LWT- Food Science and Technology*, 197, 115876. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2024.115876>.
- Chi, H., Chen, M., Jiao, L., Lu, Z., Bie, X., Zhao, H., & Lu, F. (2021). Characterization of a novel l-asparaginase from *Mycobacterium gordonae* with acrylamide mitigation potential. *Foods*, 10(11), 2819. <https://doi.org/10.3390/foods10112819/s1>.
- Díaz-Ávila, W. Y., Villarreal-Archila, S. M., & Castellanos-Galeano, F. J. (2023). Acrylamide in starchy foods subjected to deep-frying, 20 years after its discovery (2002-2022): a patent review. *F1000Research*, 12. <https://doi.org/10.12688/f1000research.140948.2>.
- Eberhardt, J., Santos-Martins, D., Tillack, A. F., & 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>.
- Filippini, T., Halldorsson, T. I., Capitão, C., Martins, R., Giannakou, K., Hogervorst, J., Vinceti, M., Åkesson, A., Leander, K., Katsonouri, A., Santos, O., Virgolino, A., & Laguzzi, F. (2022). Dietary acrylamide exposure and risk of site-specific cancer: A systematic review and dose-response meta-analysis of epidemiological studies. *Frontiers in Nutrition*, 9, 875607. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.875607>.
- Gazi, S., Göncüoğlu Taş, N., Görgülü, A., & Gökmen, V. (2023). Effectiveness of asparaginase on reducing acrylamide formation in bakery products according to their dough type and properties. *Food Chemistry*, 402, 134224. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134224>.

- Govindaraju, I., Sana, M., Chakraborty, I., Rahman, M. H., Biswas, R., & Mazumder, N. (2024). Dietary acrylamide: A detailed review on formation, detection, mitigation, and its health impacts. *Foods*, 13(4). <https://doi.org/10.3390/foods13040556>.
- Hogervorst, J. G. F. & Schouten, L. J. (2022). Dietary acrylamide and human cancer; even after 20 years of research an open question. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 116(4), 846. <https://doi.org/10.1093/ajcn/nqac192>.
- Hossein Abedini, A., Vakili Saatloo, N., Salimi, M., Sadighara, P., Alizadeh Sani, M., Garcia-Oliviera, P., Prieto, M. A., Saeed Kharazmi, M., & Mahdi Jafari, S. (2024). The role of additives on acrylamide formation in food products: a systematic review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 64(10), 2773–2793. <https://doi.org/10.1080/10408398.2022.2126428>.
- Jia, R., Wan, X., Geng, X., Xue, D., Xie, Z., & Chen, C. (2021). Microbial L-asparaginase for application in acrylamide mitigation from food: Current research status and future perspectives. *Microorganisms*, 9(8). <https://doi.org/10.3390/microorganisms9081659>.
- Jiao, L., Chi, H., Lu, Z., Zhang, C., Chia, S. R., Show, P. L., Tao, Y., & Lu, F. (2020). Characterization of a novel type I L-asparaginase from *Acinetobacter soli* and its ability to inhibit acrylamide formation in potato chips. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 129(6), 672–678. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2020.01.007>.
- Joshi, D., Patel, H., Suthar, S., Patel, D. H., & Kikani, B. A. (2024). Evaluation of the efficiency of thermostable l-asparaginase from *B. licheniformis* UDS-5 for acrylamide mitigation during preparation of French fries. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 40(3), 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11274-024-03907-1>.
- Jumper, J., Evans, R., Pritzel, A., Green, T., Figurnov, M., Ronneberger, O., Tunyasuvunakool, K., Bates, R., Židek, A., Potapenko, A., Bridgland, A., Meyer, C., Kohl, S. A. A., Ballard, A. J., Cowie, A., Romera-Paredes, B., Nikolov, S., Jain, R., Adler, J., & Hassabis, D. (2021). Highly accurate protein structure prediction with AlphaFold. *Nature*, 596(7873), 583–589. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03819-2>.
- Keramat, J., LeBail, A., Prost, C., & Jafari, M. (2011). Acrylamide in baking products: A review Article. *Food and Bioprocess Technology*, 4(4), 530–543. <https://doi.org/10.1007/s11947-010-0495-1>.
- Khalil, N. M., Rodríguez-Couto, S., & El-Ghany, M. N. A. (2021). Characterization of *Penicillium crustosum* L-asparaginase and its acrylamide alleviation efficiency in roasted coffee beans at non-cytotoxic levels. *Archives of Microbiology*, 203(5), 2625–2637. <https://doi.org/10.1007/s00203-021-02198-6>.
- Kocadağlı, T. & Gökmen, V. (2022). Formation of acrylamide in coffee. *Current Opinion in Food Science*, 45, 100842. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2022.100842>.
- Kopańska, M., Łagowska, A., Kuduk, B., & Banaś-Ząbczyk, A. (2022). Acrylamide neurotoxicity as a possible factor responsible for inflammation in the cholinergic nervous system. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(4). <https://doi.org/10.3390/ijms23042030>.
- Lim, L. T., Zwicker, M., & Wang, X. (2019). Coffee: One of the most consumed beverages in the world. *Comprehensive Biotechnology*, 275–285. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64046-8.00462-6>.
- Lubkowski, J. & Wlodawer, A. (2019). Geometric considerations support the double-displacement catalytic mechanism of L-asparaginase. *Protein Science*, 28(10), 1850–1864. <https://doi.org/10.1002/pro.3709>.

- Lund, M. N. & Ray, C. A. (2017). Control of Maillard reactions in foods: Strategies and chemical mechanisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(23), 4537–4552. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b00882>.
- Maan, A. A., Anjum, M. A., Khan, M. K. I., Nazir, A., Saeed, F., Afzaal, M., & Aadil, R. M. (2022). Acrylamide formation and different mitigation strategies during food processing – A review. *Food Reviews International*, 38(1), 70–87. <https://doi.org/10.1080/87559129.2020.1719505>.
- Makiso, M. U., Tola, Y. B., Ogah, O., & Endale, F. L. (2024). Bioactive compounds in coffee and their role in lowering the risk of major public health consequences: A review. *Food Science & Nutrition*, 12(2), 734. <https://doi.org/10.1002/fsn3.3848>.
- Özdemir, F. İ., Didem Orhan, M., Atasavum, Z. T., & Tülek, A. (2022). Biochemical characterization and detection of antitumor activity of L-asparaginase from thermophilic *Geobacillus kaustophilus* DSM 7263<sup>T</sup>. *Protein Expression and Purification*, 199. <https://doi.org/10.1016/j.pep.2022.106146>.
- Özdemir, F. İ., Tülek, A., Karaaslan, B., & Yildirim, D. (2024). Evaluation of multi-walled carbon nanotubes bearing aldehyde groups of different lengths for the immobilization of *Geobacillus kaustophilus* L-asparaginase. *Molecular Catalysis*, 555, 113903. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.113903>.
- Pandiselvam, R., Süfer, Ö., Özaskan, Z. T., Gowda, N. N., Pulivarthi, M. K., Charles, A. P. R., Ramesh, B., Ramniwas, S., Rustagi, S., Jafari, Z., & Jeevarathinam, G. (2024). Acrylamide in food products: Formation, technological strategies for mitigation, and future outlook. *Food Frontiers*, 5(3), 1063–1095. <https://doi.org/10.1002/fft2.368>.
- Pedreschi, F., León, J., Mery, D., Moyano, P., Pedreschi, R., Kaack, K., & Granby, K. (2007). Color development and acrylamide content of pre-dried potato chips. *Journal of Food Engineering*, 79(3), 786–793. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.03.001>.
- Perera, D. N., Hewavitharana, G. G., & Navaratne, S. B. (2021). Comprehensive study on the acrylamide content of high thermally processed foods. *BioMed Research International*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/6258508>.
- Pettersen, E. F., Goddard, T. D., Huang, C. C., Couch, G. S., Greenblatt, D. M., Meng, E. C., & Ferrin, T. E. (2004). UCSF Chimera-A visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of Computational Chemistry*, 25(13), 1605–1612. <https://doi.org/10.1002/jcc.20084>.
- Shahana Kabeer, S., Francis, B., Vishnupriya, S., Kattatheyl, H., Joseph, K. J., Krishnan, K. P., & Mohamed Hatha, A. A. (2023). Characterization of L-asparaginase from *Streptomyces koyangensis* SK4 with acrylamide-minimizing potential in potato chips. *Brazilian Journal of Microbiology*, 54(3), 1645–1654. <https://doi.org/10.1007/s42770-023-00967-7>.
- Tardiff, R. G., Gargas, M. L., Kirman, C. R., Leigh Carson, M., & Sweeney, L. M. (2010). Estimation of safe dietary intake levels of acrylamide for humans. *Food and Chemical Toxicology*, 48(2), 658–667. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.11.048>.
- Tegel, H., Tourle, S., Ottosson, J., & Persson, A. (2010). Increased levels of recombinant human proteins with the *Escherichia coli* strain Rosetta (DE3). *Protein Expression and Purification*, 69(2), 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.pep.2009.08.017>.
- Timmermann, C. A. G., Mølck, S. S., Kadawathagedara, M., Bjerregaard, A. A., Törnqvist, M., Brantsæter, A. L., & Pedersen, M. (2021). A review of dietary intake of acrylamide in humans. *Toxics*, 9(7). <https://doi.org/10.3390/toxics9070155/s1>.

- Trott, O. & Olson, A. J. (2010). AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*, 31(2), 455–461. <https://doi.org/10.1002/jcc.21334>.
- Virk-Baker, M. K., Nagy, T. R., Barnes, S., & Groopman, J. (2014). Dietary Acrylamide and Human Cancer: A Systematic Review of Literature. *Nutrition and Cancer*, 66(5), 774. <https://doi.org/10.1080/01635581.2014.916323>.
- Waterhouse, A., Bertoni, M., Bienert, S., Studer, G., Tauriello, G., Gumienny, R., Heer, F. T., De Beer, T. A. P., Rempfer, C., Bordoli, L., Lepore, R., & Schwede, T. (2018). SWISS-MODEL: homology modelling of protein structures and complexes. *Nucleic Acids Research*, 46(W1), W296–W303. <https://doi.org/10.1093/nar/gky427>.
- Yilmazer Aktar, B., Georgakis, N., Labrou, N., Turunen, O., & Binay, B. (2023). Comparative structural and kinetic study for development of a novel candidate L-asparaginase based pharmaceutical. *Biochemical Engineering Journal*, 191, 108806. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2023.108806>.
- Yun, M. K., Nourse, A., White, S. W., Rock, C. O., & Heath, R. J. (2007). Crystal structure and allosteric regulation of the cytoplasmic *Escherichia coli* L-Asparaginase I. *Journal of Molecular Biology*, 369(3), 794–811. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2007.03.061>.
- Zuo, S., Zhang, T., Jiang, B., & Mu, W. (2015). Reduction of acrylamide level through blanching with treatment by an extremely thermostable L-asparaginase during French fries processing. *Extremophiles*, 19(4), 841–851. <https://doi.org/10.1007/s00792-015-0763-0>.



**Atf İçin:** Toprak, T., Tunçtürk, R. ve Tunçtürk, M. (2024). Horozibiği (*Amaranthus Albus* L.) Bitkisinde Putresin Uygulamalarının Bazı Fizyolojik Parametreler Üzerine Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 343-352.

**To Cite:** Toprak, T., Tunçtürk, R. & Tunçtürk, M. (2024). Effect of Putrescine Applications on Some Physiological Parameters in *Amaranthus Albus* L.. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 343-352.

### Horozibiği (*Amaranthus Albus* L.) Bitkisinde Putresin Uygulamasının Bazı Fizyolojik ve Biyokimyasal Parametreler Üzerine Etkisi

Tülay TOPRAK<sup>1\*</sup>, Rüveyde TUNÇTÜRK<sup>1</sup>, Murat TUNÇTÜRK<sup>1</sup>

#### Öne Çıkanlar:

- Horoz ibiği
- Putresin
- Tıbbi bitkiler

#### Anahtar Kelimeler:

- Biyokimyasal madde miktarı
- Horoz ibiği
- Klorofil
- Putresin
- Tıbbi bitkiler

#### ÖZET:

Bu çalışma; insan gıdası, kaba yem ve yağı için yetiştirilen ve son yıllarda üzerinde yoğun araştırmalar yapılan horoz ibiği (*Amaranthus albus* L.) bitkisinde putresin uygulamalarının bazı fizyolojik parametreler üzerine etkilerini belirlemek amacıyla yürütülmüştür. Çalışma 2022 yılında Van YYÜ Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü' ne ait tam kontrollü iklim odasında Tesadüf Parselleri Deneme Deseni' ne göre faktöriyel düzende kurulmuştur. Dört tekerrürlü olarak kurulan denemede horoz ibiği bitkisi ve 4 farklı putresin dozu (0, 50, 100 ve 150 mM) kullanılmıştır. Araştırmada, toplam antioksidan aktivite, toplam fenolik madde, toplam flavonoid madde, askorbik asit, toplam karotenoid, malonildialdehit (MDA), klorofil a, b ve toplam klorofil içeriği gibi parametreler incelenmiştir. Araştırma sonucunda; putresin dozlarının klorofil a ve toplam klorofil miktarları hariç incelenen diğer parametreler üzerindeki etkisi istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Çalışmada, en yüksek antioksidan aktivite miktarı (19.66 µmol TE/ gTA), toplam fenolik madde miktarı (108.0 mg GAE /gTA), toplam flavonoid madde miktarı (130.37 mg QE /100gTA), askorbik asit içeriği (22.58 mg LAA /100gTA) ve toplam karotenoid içeriği (5.35 µg/g TA) 50 mM putresin uygulamalarından, en yüksek MDA içeriği kontrol parsellerinden ve en yüksek klorofil b içeriği (13.76 µg/g TA) 100 mM putresin uygulamalarından tespit edilmiştir. En düşük değerler ise genel olarak kontrol parsellerinden belirlenmiştir. Putresin uygulamaları kontrole kıyasla incelenen parametreler üzerinde olumlu ve etkili olmuştur. Bitki üzerinde kullanılan dozların herhangi bir strese neden olmadığı, MDA miktarının, kontrole göre doz arttıkça azaldığı belirlenmiştir.

#### Effects of Putrescine Applications on Some Physiological and Biochemical Parameters in amaranth (*Amaranthus Albus* L.) plant

#### Highlights:

- *Amaranthus albus* L.
- Putrescine
- Medicinal plants

#### Keywords:

- Biochemical content
- *Amaranthus albus*
- Chlorophyll
- Putrescine
- Medicinal plants

#### ABSTRACT:

This study was conducted to determine the effects of putrescine applications on some physiological parameters in *Amaranthus albus* L., a plant that is grown for human food, fodder or oil and has been the subject of intensive research in recent years. The study was set up in a factorial design based on the Randomized Complete Block Design with four replications in a fully controlled climate chamber at the Department of Field Crops, Faculty of Agriculture, Van Yuzuncu Yil University, in 2022. In the experiment, *Amaranthus albus* L. and four different putrescine doses (0, 50, 100, and 150 mM) were used. The parameters investigated included total antioxidant activity, total phenolic content, total flavonoid content, ascorbic acid, total carotenoid, malondialdehyde (MDA), chlorophyll a, chlorophyll b, and total chlorophyll content. As a result of the study, it was found that the effect of putrescine doses on the investigated parameters, except for chlorophyll a and total chlorophyll content, was statistically significant. The highest antioxidant activity (19.66 µmol TE/ g), total phenolic content (108.0 mg GAE /g), total flavonoid content (130.37 mg QE /100g), ascorbic acid content (22.58 mg LAA /100g), and total carotenoid content (5.35 µg/g) were determined in the 50 mM putrescine treatments. The highest MDA content was found in the control plots, while the highest chlorophyll b content (13.76 µg/g) was observed in the 100 mM putrescine treatments. The lowest values were generally observed in the control plots. Putrescine treatments had a positive and effective impact on the investigated parameters compared to the control. The fact that the MDA content decreased as the dose increased compared to the control indicates that the doses used on the plant did not cause any stress..

<sup>1</sup>Tülay TOPRAK (Orcid ID: 0000-0002-5576-2526), <sup>1</sup>Rüveyde TUNÇTÜRK (Orcid ID: 0000-0002-3759-8232), <sup>1</sup>Murat TUNÇTÜRK (Orcid ID: 0000-0002-7995-0599) Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, Van, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Tülay TOPRAK, e-mail: tulay1024@gmail.com

## GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması, küresel ısınma, tarım alanlarının azalması, insanların değişen gıda ihtiyaçları ve benzeri gibi birçok neden insanı farklı ürün arayışlarına zorlamaktadır. Seçilecek bir ürünün birden fazla amaca hizmet etmesi beklenmektedir. Bu özelliklere sahip bitkilerden biri Amaran adı ile de bilinen Horozibiği bitkisidir (Pimentel ve ark., 2008). *Amaranthus* cinsi 60 kadar türü içerisinde barındırmakta ve Amaranthaceae familyası içerisinde yer almaktadır. *Amaranthus* cinsinin yaprakları sebze, çiçekleri süs bitkisi ve tüm bitki olarak hayvanlar için kaba yem olarak kullanılmaktadır (Ergun ve ark., 2014; Özaslan ve Kendal, 2014). Horozibiği; tek yıllık ve fizyolojik olarak C4 bitkisi olup gövdesi 3 metreye kadar çıkabilmektedir (Amicarelli ve Camaggio, 2013).

*Amaranthus* cinsinde yer alan türler; tropik, yarı tropik ve diğer sıcak bölgelerde yayılış göstermektedir. Horozibiği (Amarant) yaygın olarak yabancı ot olarak bilinmesine rağmen, ABD, Çin, Rusya ve Hindistan gibi ülkelerde ticari olarak kültürü yapılmaktadır. Ülkemizde ise ticari olarak üretimi çok fazla olmayıp sadece yeşil kısımları sebze olarak kullanılmaktadır (Tan ve Temel, 2012; Ergun ve ark., 2014). Horozibiği insan gıdası, kaba yem veya yağı için tarımsal üretimi yapılan bir bitki olup son yıllarda üzerinde yoğun araştırmalar yapılmıştır (Tan ve ark., 2012). Yalancı tahıl olarak da bilinmektedir (Venskutonis ve Kraujalis., 2013). Amaran tohumlarından elde edilen un; ekmeke, bisküvi ve erişte gibi birçok fırın ürünlerine eklenmektedir (Putnam ve ark., 2014). Horozibiği bitkileri diğer birçok kültür bitkisine oranla daha az su tüketmekte ve bundan kaynaklı uzun süren susuzluğa dayanabilmektedir. Ancak horozibiği bitkisinde susuzluğun uzun sürmesi bitkinin erken çiçeklenmesine yol açmaktadır (Ergun ve ark., 2014; Putnam ve ark., 2014).

Poliaminler (PA) kalitenin korunması veya iyileştirilmesi için kullanılan maddelerden birisi olup tüm canlı organizmalarda bulunabilen, düşük molekül ağırlıklı bir aminoasit türevidir. Poliaminler; alifatik, aromatik ve heterosiklik olmak üzere üç farklı gruba ayrılmaktadır. Bitkilerde önemli fonksiyonu olan putresin, spermidin, spermin ve kadaverin olmak üzere alifatik poliaminlerin 4 tipi bulunmaktadır (Liu ve ark., 2000). Bunlardan putresin (PUT) genellikle en yüksek oranda bulunandır (Bal, 2012). Özellikle spermidine, spermine ve putresin gibi poliaminler bütün bitki hücrelerinde yer alırlar (Slocum ve Flores, 1991). Poliaminlerin hücrelerin bölünmesinde ve hücrelerin farklılaşmasında önemli rolleri bulunmaktadır (Davies, 1995). Ayrıca, dıştan uygulanan poliaminlerin; tuzluluk, soğuk ve solma gibi çeşitli stres koşullarına karşı koruyucu faktörlerinin bulunduğu araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir (Prakash ve Prathapasenan, 1988). Dışarıdan bitkiye uygulanan bitki büyüme düzenleyicileri arasında alternatif olarak kullanılan poliaminlerden biri de putresindir. Galston'a göre poliaminler; stres, ışık, hormon, yaşlanma ve tozlanma gibi uyarılara karşı tepkileri ile taşınmaları ve dışardan uygulamalarıyla (Tekin ve Bozcuk, 1998) bitkilerin gelişmesinde ve büyümesinde çok önemli bir düzenleyici olarak görev almaktadır (Galston ve Kaur-Shawhney, 1995; Altman ve Bachrach, 1981).

Bitkilerde bulunan poliaminler, sürgünlerin ve köklerin meydana gelmesinde, bitkinin çiçeklenmesinde, bitkilerin gelişmelerinde ve meyve olgunlaşmasında etkilidir. Ayrıca embriyo oluşmasında ve farklılaşmasında büyük rol oynamaktadır (Galston ve Kaur-Shawhney, 1995). Putresinin, spermidine dönüşümünde özellikle hücre bölünmesinin oranını belirlemede çok önemli bir yere sahip olduğu vurgulanmıştır (Galston ve Kaur-Shawhney, 1995).

Antosiyaninleri içeren flavonoidlerin bitkiler üzerindeki görevleri, patojenlere karşı koruma, biyotik ve abiyotik streslerin etkisini azaltma, bitki verimliliğinde etkili olma, böcekler için çiçekleri görünür yapmak, angiosperm çiçeklerinde renk çeşitliliğinin meydana gelmesi olarak gösterilebilir (Schwinn ve Davies, 2004). Klorofil içeriğinin, bitkinin tür ve çeşidine ait olan bir özellik olduğu bilinmektedir. Bitkilerde bulunan klorofil pigmentlerinin içeriği; hava durumu, habitat ve antropojenik

koşullara tepkilerinin bir yansıması olarak görülebilir (Selzer ve ark., 2016). Karotenoidler, genellikle meyve ve sebzelerde yer alan sarı, turuncu ve kırmızı renkler içeren pigmentlerdir. Bu pigment maddelerine, çoklu doymamış özellikteki yapıları sayesinde oldukça kolay bir şekilde okside olan bir özellik kazandırmaktadırlar (Koca ve Karadeniz, 2005). Lipid peroksidasyonunun son ürünü olan MDA oksidatif hasarın önemli göstergelerinden biridir. Çalışmalarda çeşitli stres faktörlerine maruz kalan bitkilerin MDA içeriğinin arttığı görülmektedir (Qiu ve ark., 2014; Qing ve ark., 2015; Kaya ve Doganlar, 2016).

Bu araştırma, kontrollü şartlar altında yetiştirilen horozibiği bitkisine farklı dozlarda putresin uygulamalarının bitkinin bazı biyokimyasal parametreler, fotosentetik pigment ve MDA içeriği üzerine etkilerini incelemek amacıyla yürütülmüştür.

## MATERYAL VE METOT

Bu çalışma 2022 yılında Van YYÜ Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümü tam kontrollü iklim odasında Tesadüf Parselleri Deneme Deseni' ne göre faktöriyel düzende kurulmuştur. 4 tekerrürlü olarak kurulan denemede Amaranth (Horoz ibiği) bitkisi ve 4 farklı putresin dozu (0, 50, 100 ve 150 mM) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan yetiştirme ortamı 1/3 tarla toprağı, 1/3 torf ve 1/3 perlit kullanılarak hazırlanmıştır. Ekim tarihinden hasat işlemlerinin yapıldığı tarihe kadar geçen süre boyunca Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkilerine ait tam kontrollü yetiştirme kabini kullanılmıştır. Amaranth tohumları 23.03.2022 tarihinde ekilmiştir. Tohumların, 500 cc'lik saksılarda ve her saksıya 3 adet tohum atılmak suretiyle 3-4 cm derinliğe ekimi yapılmıştır. Daha sonra tekleme işlemi yapılmıştır. Dört tekerrürlü yürütülen çalışmada bitkiler, 25°C sıcaklık, 8/16 saatlik karanlık/aydınlık fotoperiyotta ve % 65 neme sahip olan tam kontrollü yetiştirme kabinine konulmuştur. Bitkilerin su ihtiyacı göz önünde bulundurularak her saksıya gün aşırı yaklaşık 50 ml saf su verilmiştir. Ekimden 6-7 gün sonra tüm saksılarda çıkış olduğu gözlenmiştir. Bitkiler 8-10 yapraklı oldukları dönemden sonra putresin uygulamalarına başlanmış ve kontrol uygulamalarına saf su verilmiştir. Yapraklara püskürtme yöntemi ile toplamda dört defa putresin uygulaması yapılmıştır. Ekimden 45 gün sonra hasat edilen bitkilerden analizler için örnekleme yapılmış, kuru materyalde yapılacak analizler için ise, 35 °C sıcaklıktaki etüvde 72 saat boyunca kurutulmuş ve kese kağıdında muhafaza edilmiştir. Çalışmada, toplam antioksidan madde kapasite miktarı Lutz ve ark. (2011), toplam flavonoid madde miktarı Quettier-Deleu ve ark. (2000), toplam fenolik madde miktarı Obanda ve ark. (1997) ve askorbik asit miktarı, AOAC (1990) yöntemleri esas alınarak belirlenmiştir. Fotosentetik pigmentler, Lichtenthaler ve Wellburn (1983)'nin denklemleri kullanılarak hesaplanmış ve Malondialdehit miktarı (MDA), Heath ve Packer, 1968 ve Sairam ve Saxena, (2000)'nin geliştirmiş oldukları yöntemlere göre belirlenmiştir.

Araştırma sonucunda elde edilen veriler COSTAT istatistik (6.3 versiyonu) programından yararlanılarak Tesadüf Parselleri Deneme Deseni' ne göre varyans analizine tabi tutulmuştur. Ortalamalar arasındaki farklılıklar LSD (0.05) testine göre gruplandırılarak karşılaştırılmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

Varyans analizi sonuçlarına göre; putresin dozlarının klorofil a ve toplam klorofil miktarları hariç incelenen diğer parametreler üzerindeki etkisinin istatistiksel olarak önemli bulunduğu Çizelge 1 ve 2'de görülmektedir. Çalışmada, putresin uygulamalarının toplam antioksidan aktivitesi, toplam fenolik madde içeriği ve askorbik asit içeriği üzerine olan etkisi istatistiksel olarak %1 düzeyinde önemli iken, flavonoid madde içeriği, klorofil b ve karotenoid miktarı üzerindeki etkisi ise %5 düzeyinde önemli bulunmuştur (Çizelge 1 ve 2).

Horozibiği (*Amaranthus Albus L.*) Bitkisinde Putresin Uygulamasının Bazı Fizyolojik ve Biyokimyasal Parametreler Üzerine Etkisi

Bu çalışmada, horozibiği bitkisinin toplam antioksidan aktivite kapasite miktarının, kontrole kıyasla putresin uygulamalarında arttığı tespit edilmiştir. En yüksek antioksidan aktivite miktarı 19.66  $\mu\text{mol TE/g}$  ile 50 mM dozundan, en düşük değer ise 12.34  $\mu\text{mol TE/g}$  ile kontrolden elde edildiği Çizelge 1’ den izlenebilmektedir. Razzaq ve ark. (2014) tarafından yapılan çalışmada 0.0, 0.1, 1.0 ve 2.0 mM putresin dozlarının uygulandığı mango bitkisinde toplam antioksidan aktivite miktarının kontrol grubuna göre arttığı rapor edilmiştir. Hasanov, (2023) tarafından çilek bitkisinde yapılan araştırmada putresin (100 ppm, 150 ppm ve 200 ppm) uygulamaları sonucunda toplam fenolik ve antoksidan madde miktarında artışların gözlemlendiği ve en iyi sonucun 150 ppm putresin uygulamalarından elde edildiği bildirilmiştir. Davarynejad ve ark. (2015), farklı putresin dozları (1, 2, 3 ve 4 mmol/L) uyguladıkları erikte toplam antioksidan aktivite kapasitesinin kontrole göre önemli ölçüde daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar çalışmamız ile uyum göstermektedir. Antioksidanlar gıdaların bünyesinde doğal olarak bulunan bileşiklerdir (Davies, 2000; Hasler, 2000). Antioksidan etkiye sahip fenolik bileşikler, vitaminler (E vitamini ve C vitamini) ve karotenoidler, oksidatif stresle ilgili olan hastalıklardan korunmada büyük öneme sahiptirler (Davies, 2000; Hasler, 2000).

**Çizelge 1.** Putresin uygulamalarının horozibiğinin bazı biyokimyasal içeriği üzerine etkileri

Putresin Dozları	Toplam antioksidan aktivitesi ( $\mu\text{mol TE/ g}$ )	Toplam fenolik içeriği ( $\text{mg GAE/ g}$ )	Toplam flavonoid içeriği ( $\text{mg QE/100 g}$ )	Askorbik asit içeriği ( $\text{mg LAA /100 g}$ )
0 (kontrol)	12.34 <sup>c</sup>	70.50 <sup>c</sup>	94.49 <sup>b</sup>	17.55 <sup>b</sup>
50 mM	19.66 <sup>a</sup>	108.00 <sup>a</sup>	130.37 <sup>a</sup>	22.58 <sup>a</sup>
100 mM	14.78 <sup>bc</sup>	75.70 <sup>c</sup>	122.50 <sup>a</sup>	22.19 <sup>a</sup>
150 mM	15.04 <sup>b</sup>	96.37 <sup>b</sup>	116.86 <sup>a</sup>	21.46 <sup>a</sup>
CV (%)	8.5**	5.87**	7.59*	5.62**

\*:p<0.05 düzeyinde önemlilik, \*\*: p<0.01 düzeyinde önemlilik, öd: önemli değil

Davarynejad ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, iki kayısı çeşidine 1, 2, 3 ve 4 mM putresin dozları uygulanmış ve meyveler 4°C’de %95 bağıl nemde 20 gün süreyle muhafaza edilerek 0, 5, 10, 15 ve 20. günlerde kalite parametreleri incelenmiş, incelenme sonucunda toplam fenolik madde içeriği ile toplam antioksidan kapasite bakımından iki çeşitte de putresin uygulamalarından kontrol grubuna göre daha yüksek değerler elde edildiği ve en yüksek değerlerin 4 mM putresin uygulanan meyvelerden elde edildiği bildirilmiştir. Mirdehghan ve ark. (2007) tarafından nar meyvesi kullanılarak yapılan çalışmada nar meyvesine 1 mM putresin ve spermidin daldırma yöntemi ile uygulanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen verilere göre putresin ve spermidin uygulanan nar meyvelerinde askorbik asit, toplam fenolik madde miktarı ve toplam antisiyonin miktarına ait değerlerin kontrol grubuna kıyasla yüksek değerlere sahip olduğu bildirilmiştir.

Putresin uygulamalarının toplam fenolik içeriği üzerine etkisi incelendiğinde, en yüksek değer 108.0 mg GAE/g ile 50 mM putresin uygulamalarının yapıldığı bitkilerden elde edilirken, en düşük değer kontrol (70.5 mg GAE/g) grubundan sağlanmıştır. Ancak kontrol uygulamaları ile 100 mM putresin uygulamaları arasında istatistiksel olarak farklılık tespit edilememiştir. *Thymus vulgaris L.* yapılan bir çalışmada, putresinin farklı dozları (0, 0.1 ve 0.2 mM) kullanılmış ve 0.2 mM putresin dozunun bitkiyi kuraklık stresinden koruduğu ve toplam fenolik madde içeriği üzerinde olumlu etkilere sahip olduğu bildirilmiştir (Abd Elbar ve ark., 2019). Oğurlu (2023), tarafından armut bitkisinde yapılan çalışmada, uygulamalara %66 Aloe vera, MAP (Modifiye Atmosfer Paketleme), Aloe vera+MAP, Putresin (1 mM), Putresin+MAP olmak üzere beş farklı uygulama yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre muhafazanın 30. gününde kontrol uygulaması dışındaki uygulamalarda toplam fenolik içeriğinin kontrol grubuna göre arttığı bildirilmiştir. Elde edilen sonuçların farklılık göstermesinin bitkilerin genetik yapısına bağlı olduğu düşünülmektedir.



Fenolik bileşikler, bitkilerin büyüme ve gelişmelerinde etkili olan, pestisitlere karşı bitkilerin korunmasında önemli rolleri bulunan, meyve ve sebzelere renk ve tat özellikleri veren maddelerdir (Alasalvar ve ark., 2001). İnsan vücudunda, fenolik bileşik içeren bitkiler kullanıldıktan sonra fenolik bileşiklerin kan dolaşımına geçmesini takiben plazma antioksidan düzeylerinde önemli artışların tespit edildiği bildirilmiştir (Benzie ve ark. (1999).

Çalışmada, toplam flavonoid madde içeriği üzerinde putresin uygulamalarının etkisi incelendiğinde; en yüksek değerin 130.37 mg QE /100 g olarak 50 mM putresin uygulamalarından elde edildiği Çizelge 1' de görülmektedir. Ancak diğer putresin dozları ile aynı grup içerisinde yer almıştır. En düşük ise değer 94.49 mg QE /100 g ile kontrolden sağlanmıştır. Flavanoid maddeler; gıdalarda genellikle tat, renk, yağ oksidasyonunun engellenmesi, vitamin ve enzimlerin korunmasından sorumlu olan bileşiklerdir (Yao ve ark., 2004). Ayrıca flavonoidler; antioksidan, antiviral, antitümör ve antienflamatuar ve benzeri özelliklere sahiptir (Garcia-Lafuente, 2009; Wang ve ark., 2009).

Askorbik asit içeriği üzerinde, putresin dozlarının etkisine bakıldığında, en yüksek değerin 22.58 LAA /100 g ile 50 mM putresin uygulamalarından elde edildiği belirlenmiştir. Ancak diğer dozlar ile aralarında istatistiksel olarak önemli bir farklılık bulunmamaktadır. En düşük değer ise (17.55 LAA /100 g) kontrolden elde edilmiştir. Razzaq ve ark., (2014), tarafından yapılan çalışmada putresin uygulamalarının kontrol grubuna göre askorbik asit içeriğini arttırdığı bildirilmiştir. Askorbik asit diğer bir adıyla C vitamini, suda çözünen bir vitamindir. Askorbik asit genellikle hidroksilasyon reaksiyonunda indirgeyici olarak görev yaparlar (Halliwell ve Gutteridge, 1989). Askorbik asit, hidroksil ve süperoksit radikalleri ile kolaylıkla reaksiyona girerek bu radikallerin ortadan kaldırılmasına yardımcı olurlar (Padayatty ve ark., 2003; Kasnak ve Palamutoğlu, 2015).

Güler (2019), tarafından yapılan araştırma sonucunda; bitki çeşidi ve hasat zamanının, bitkinin fenolik ve antosiyanin bileşiminde ve antioksidan özelliklerinde önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Yaptığımız çalışmada; klorofil a içeriği üzerinde putresin dozlarının etkisi kontrole kıyasla istatistiksel olarak önemli bulunmamıştır. Klorofil a içeriği değerleri 22.48 ve 23.64 µg/g TA arasında değişiklik göstermiştir. Klorofil b içeriği üzerinde putresin uygulamalarının etkisi artırıcı yönde olmuştur. En yüksek değer 13.76 µg/g TA ile 100 mM putresin dozlarından elde edilirken, en düşük değer 11.82 µg/g TA kontrolden tespit edilmiştir.

Çizelge 2 incelendiğinde, toplam klorofil miktarı bakımından dozlar arasında istatistiksel olarak önemli farklılıkların olmadığı tespit edilmiştir. Toplam klorofil miktarının 32.40-36.41 µg/g TA arasında değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir.

**Çizelge 2.** Putresin uygulamalarının horozibiğinin bazı fotosentetik pigment ve MDA içeriği üzerine etkileri

Putresin Dozları	Klorofil A (µg/g TA)	Klorofil B (µg/g TA)	Toplam Klorofil (µg/g TA)	Toplam karotenoid (µg/g TA)	MDA (nmol /g TA)
0 (kontrol)	22.57	11.82 <sup>b</sup>	32.40	4.47 <sup>b</sup>	8.83 <sup>a</sup>
50 mM	22.48	12.09 <sup>ab</sup>	34.91	5.35 <sup>a</sup>	7.61 <sup>ab</sup>
100 mM	23.64	13.76 <sup>a</sup>	36.41	4.98 <sup>ab</sup>	7.55 <sup>ab</sup>
150 mM	23.52	13.45 <sup>ab</sup>	35.64	4.58 <sup>ab</sup>	6.60 <sup>b</sup>
CV (%)	4.78 <sup>öd</sup>	6.57*	8.72 <sup>öd</sup>	8.10*	7.57*

\*:p<0.05 düzeyinde önemlilik, \*\*: p<0.01 düzeyinde önemlilik, öd: önemli değil

Hasanov (2023), tarafından çilek bitkisinde 100 ppm, 150 ppm ve 200 ppm putresin dozlarının kullanıldığı çalışma sonuçlarına göre, klorofil a ve b üzerinde 150 ppm putresin dozunun, klorofil a/b üzerinde ise 200 ppm putresin dozunun artırıcı etkisi olduğu tespit edilmiştir. Alizadeh ve ark. (2017) tarafından putresin uygulamalarının biberin büyüme, verim ve meyve kalitesi üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla yaptığı çalışmada dört farklı putresin dozu (0, 0.5, 1 ve 1.5 mM) kullanılmıştır.



Putresinin yapraktan uygulanmasının bitki büyümesi ve verimini arttırdığı, en yüksek klorofil içeriğinin 1.5 mM putresin uygulamalarından elde edildiği bildirilmiştir. Ekinci ve ark. (2019) tarafından yapılan çalışmada biber fidelerinde putresin, spermin ve spermidin uygulamalarının (0, 0.1 ve 2.5 mM) bitki büyümesi üzerindeki etkileri tespit edilmeye çalışılmış ve elde edilen verilerde putresin uygulamalarının klorofil değeri üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir. Kibar ve ark. (2020) fasulye bitkisinde yaptığı çalışmada putresin (0.1, 1 ve 2 mM) uygulamalarının toplam klorofil miktarını kontrol grubuna kıyasla arttığını bildirmiştir. Sardar ve ark. (2021), tarafından kişniş bitkisinde 0 (kontrol), 0.25, 0.5 ve 1 mM Putresin dozları kullanılarak yapılan çalışmada, en yüksek klorofil a, klorofil b ve toplam klorofil miktarının 0.5 putresin dozu uygulamalarından elde edildiği bildirilmiştir. Islam ve ark. (2021) tarafından şeker pancarında yapılan çalışmada 0.3, 0.6, ve 0.9 mM putresin dozları kullanılmış, elde edilen sonuçlara göre putresinin klorofil içeriği üzerine olumlu etkisinin olduğu belirlenmiştir. Konu ile ilgili yapılan farklı çalışmalarda; Zeid (2004) fasulyede, Mohamedsrajadjen (2019) domateste, Shu ve ark., (2012), hıyarda; putresin uygulamalarının klorofil içeriğini arttığını bildirmişlerdir. Poliaminlerin dışardan uygulanmasının bitkilerdeki hücre membran stabilitesinin ve hücre iyon dengesinin devamlılığını sağladığı, klorofil kaybının önüne geçerek, nükleik asit, protein ve koruyucu alkaloidlerin sentezlenmesini artırarak farklı stres ortamlarında, bitkilerin büyümesini ve gelişmesini önemli ölçüde iyileştirdiği tespit edilmiştir (Xu ve ark., 2011; Shi ve ark., 2013). Stres ortamında putresin birikiminin, fosfat yoksunluğu ve potasyum noksanlığında meydana geldiği (Kao, 1997), fasulye bitkisinde (Abdel-Azem ve ark., 2015), soğanda (Amin ve ark., 2011) ve acı biberde (Khan ve ark., 2012) putresin uygulamalarının fidelerin büyüme ve gelişimini olumlu yönden etki ettiği rapor edilmiştir.

Çalışmada, putresin uygulamalarının kontrole göre karotenoid içeriğini arttırmıştır. En yüksek değer 5.35 µg/g TA ile 50 mM putresin dozundan elde edilirken, en düşük değer 4.47 µg/g TA kontrolden elde edilmiştir. Hasanov, (2023) çilek bitkisinde yaptığı çalışmada putresin (100 ppm, 150 ppm ve 200 ppm) uygulamalarının karotenoid miktarında kontrole kıyasla artışa neden olduğunu tespit etmiştir. Yıldız ve ark (2014) tarafından yapılan çalışmada putresinin, karotenoid içeriğini artırdığı ve kontrol grubuna göre artışa sebep olduğu tespit edilmiştir. Sardar ve ark. (2021), tarafından kişniş bitkisinde 0 (kontrol), 0.25, 0.5 ve 1 mM Putresin dozları kullanılarak yapılan çalışmada, putresin uygulamasının kontrol grubuna göre karotenoid içeriğini artırdığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar bulgularımız ile benzerlik göstermektedir. Karotenoidler bitkilerin bünyesinde bulunan, açık sarı-kırmızı arası renkleri veren pigmentlerdir. Karotenoidler suda çözünmeyen pigmentlerdir. Bazı karotenoidler A vitamininin sentezi açısından önem taşırlar. A vitamininin eksik olması sonucu oluşabilecek hastalıkların, kronik kalp rahatsızlıklarının ve kanserin engellenmesinde önemli rollere sahiptirler. Karotenoidler taşıdıkları antioksidan özellikleri sayesinde kanseri önleme veya geciktirmede etkili olduğu düşünülmektedir (Ötleş ve Atlı, 1997). Putresin uygulamalarının MDA içeriği üzerine etkisi incelendiğinde, en yüksek değer 8.83 nmol /g TA ile kontrolden elde edilirken, en düşük değer ise 6.60 nmol /g TA ile en yüksek putresin dozu olan 150 mM dozundan elde edilmiştir. Hasanov (2023) tarafından yapılan çalışmada çilek bitkisine putresin (100 ppm, 150 ppm ve 200 ppm) uygulanmış, elde edilen sonuçlara göre MDA içeriğinde kontrol grubuna kıyasla önemli bir azalmanın görüldüğü belirlenmiştir. Çalışmamızla benzer sonuçların elde edildiği farklı literatürlerde; Sardar ve ark. (2021), tarafından kişniş bitkisinde 0.25, 0.5 ve 1 mM putresin dozları kullanılarak yapılan çalışmada, putresin uygulamalarının kontrol grubuna göre MDA içeriğini azalttığı, Islam ve ark. (2021) tarafından şeker pancarında yapılan çalışmada 0.3, 0.6, ve 0.9 mM putresin dozları kullanılmış ve elde edilen sonuçlara göre; MDA içeriğinin, putresin uygulamalarının artan dozlarına bağlı olarak giderek azaldığı tespit edilmiştir.

## SONUÇ

Son dönemlerde bitki büyüme düzenleyicisi ve bitkilerde uyarı mekanizmasında görev alan, sekonder uyarıcı olarak bilinen poliaminlerin bitkilerdeki hücre iyon dengesini ve hücre membran stabilitesinin devamlılığını sağlayarak; klorofil kaybını önlediğini, nükleik asit, protein ve koruyucu alkaloidlerin sentezini artırarak abiyotik strese karşı tolerans geliştirmede etkili oldukları bilinmektedir. Putresin uygulamaları; çalışmada incelenen tüm kalite parametreleri üzerinde etkili ve olumlu sonuçlar ortaya koymuştur. Özellikle insan sağlığı açısından son zamanlarda tüketimi tavsiye edilen antioksidan aktivite gösteren besinlerin tüketimine yönelme durumu hali hazırda bu besinlere talebi arttırmaktadır. Bu çalışmada da görülüyor ki sebze ve çeşitli gıda bileşeni olarak kullanılan horozibiğinin yetiştiriciliğinde, putresin poliamininin antioksidan mekanizma üzerindeki etkisi olumlu ve arttırıcı yönde iken, yetiştiricilikte de ters koşullara maruz kalındığında bitkinin tolerans geliştirmesine katkı sağlamaktadır. Ayrıca, araştırma sonuçlarımızda putresin dozlarının kontrole kıyasla fotosentetik pigmentler üzerinde de arttırıcı etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

## Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

## Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler

## KAYNAKLAR

- Abd Elbar, O. H., Farag, R. E. ve Shehata, S. A. (2019). Effect of putrescine application on some growth, biochemical and anatomical characteristics of *Thymus vulgaris L.* under drought stress, *Annals of Agricultural Sciences*, Volume 64, Issue 2, 2019, Pages 129-137.
- Abdel-Azem, H. S., Shehata, S. M., El-Gizawy, A. M., El-Yazied, A. A. ve Adam, S. M. (2015). Snap Bean Response to Salicylic Acid and Putrescine Used Separately and Jointly Under Two Sowing Dates. *Middle East Journal of Applied Sciences*, 5 (4): 1211-1221.
- Alasalvar, C., Grigor, J. M., Zhang, D., Quantick, P. C. ve Shahidi, F. (2001). Comparison of volatiles, phenolics, sugars, antioxidant vitamins, and sensory quality of different colored carrot varieties. *J. Agric Food Chem* 2001;9(3):1410-6.
- Alizadeh, B., Ghahremani, Z., Barzegar, T. ve Nikbakht, J. (2017). Effect of foliar application of putrescine on growth, yield and fruit quality of sweet pepper (*Capsicum annum cv. Dimaz*) under water stress. *Journal of Crops Improvement*, 19(2), 431-444.
- Amicarelli, V., Camaggi, G. (2013). *Amaranthus*: A Crop to Rediscover, Forum Ware International 2.
- Amin, A. A., Gharib, F. A. E., El-Awadi, M. ve El-Sherbeny, M. R. (2011). Physiological Response of Onion to Foliar Application of Putrescine and Glutamine. *Scientia Horticulturae*, 129: 353-360.
- AOAC, (1990). Official methods of analysis (15th ed.). *Association of Official Analytical Chemists Arlington, Virginia, USA*. <https://www.scirp.org/reference/ReferencesPapers?ReferenceID=1929875>.
- Bal, E. (2012). Hasat sonrası putresin ve salisilik asit uygulamalarının kirazın soğukta muhafazası üzerine etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 7 (2): 23-31.
- Benzie, I., Szeto, Y., Strain, J. ve Tomlinson, B. (1999). Consumption of green tea causes rapid increase in plasma antioxidant power in humans. *Nutr Cancer* 1999;34(1):83-7.
- Davarynejad, G. H., Zarei, M., Ardakani, E. ve Nasrabadi, E. M. (2013). Influence of putrescine application on storability, postharvest quality and antioxidant activity of two iranian apricot (*Prunus armeniaca L.*), *Cultivars Not Scientia Biologicae*, 5(2), 212-219.

- Davarynejad, G. H., Zarei, M. ve Nasrabadi, M. E. (2015). Salisilik asit ve putresinin erik cv. 'Santa Rosa'nın depolanabilirliği, kalite özellikleri ve antioksidan aktivitesi üzerindeki etkileri. *J. Food Sci Technol* 52 , 2053–2062 (2015).
- Davies, P. J. (1995). In: Davies, Editor, Plant Hormones: Physiology, Biochemistry and Molecular Biology (Second ed.). Kluwer, Dordrecht, Netherlands 1995, pp.1-12.
- Davies, K. J. A. (2000) Oxidative stress, antioxidant defenses, and damage removal, repair, and replacement systems. *International Union of Biochemistry and Molecular Biology Life*, 50, 279-289.
- Ekinci, M., Yıldırım, E., Dursun, A. ve Mohamedsrajadén, N. (2019). Putrescine, spermine and spermidine mitigated the salt stress damage on pepper (*Capsicum annum* L.) seedling. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 29(2), 290-299.
- Ergun, M., Özbay, N., Osmanoglu, A. ve Çalkır, A. (2014). Sebze ve tahıl olarak amarant (*Amaranthus* spp.) bitkisi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4(3), 21-28.
- Galston, A. W. ve Kaur-Sawhney, R. (1995). Polyamines as endogenous growth regulators; in Plant hormones: Physiology, biochemistry and molecular biology (ed.) P. J. Davies 2nd edition (Dordrecht: Kluwer Acad. Press), 158–178.
- Garcia-Lafuente, A., Guillaumon, E., Villares, A., Rostagno, M. A. ve Martinez J. A. (2009). Flavonoids as antiinflammatory agents: implications in cancer and cardiovascular disease. *Inflamm. Res.*, 58: 537–552
- Güler, H. D. (2019). Biberiye, Fesleğen, Kekik, Nane ve Stevyanın Toplam Fenolik Madde ve Antioksidan Aktivitesi Üzerine Kurutma Yöntemlerinin Etkisi. *Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi*. <http://acikerisim.uludag.edu.tr/items/5a19cff8-8e5a-481e-a2b2-6d3843c90895>.
- Halliwell, B. ve Gutteridge, J. M. C. (1989). Free radicals in Biology and Medicine. *Clarendon press, Oxford*, 238-240.
- Hasanov, M. (2023). Tuz Stresine Maruz Bırakılan Çilek Bitkisinde Farklı Putresin Dozlarının Fizyolojik Faaliyetler Üzerine Etkileri. *Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi. Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı. Yüksek Lisans Tezi*. s:65. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Hasler, C. M. (2000) Plants as medicine: The role of phytochemicals in optimal health. In Phytochemicals and Phytopharmaceuticals, edited by F. Shahidi and C.-T. Ho, *Champaign, Illinois: AOAC Press*, 1-12..
- Heath, R. L. ve Packer, L. (1968) İzole Kloroplastlarda Fotoperoksidasyon: I. Yağ Asidi Peroksidasyonunun Kinematığı ve Stokiyometrisi. *Biyokimya ve Biyofizik Arşivleri*, 125, 189-198.
- Islam, M. J., Uddin, M. J., Hossain, M. A., Henry, R., Begum, M. K., Sohel, M. A. T., Mou, M. A., Ahn, J., Cheong, E. J. ve Lim, Y. S. (2022). Exogenous putrescine attenuates the negative impact of drought stress by modulating physio-biochemical traits and gene expression in sugar beet (*Beta vulgaris* L.). *PLoS One*. 2022 Jan 7;17(1).
- Kasnak, C. ve Palamutoğlu, R. (2015). Doğal Antioksidanların Sınıflandırılması ve İnsan Sağlığına Etkileri. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 3(5),226-234.
- Kao, C. H. (1997). Physiological Significance of Stress-Induced Changes in Polyamines in Plants. *Bot. Bull. Acad. Sin.*38:141-144.
- Kaya, A. ve Doganlar, Z.B. (2016). Exogenous jasmonic acid induces stress tolerance in tobacco (*Nicotiana tabacum*) exposed to imazapic. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
- Kibar, B., Şahin, B. ve Kiemde, O. (2020). Fasulyede (*Phaseolus vulgaris* L.) Farklı Tuz ve Putresin Uygulamalarının Çimlenme ve Fide Gelişimi Üzerine Etkileri. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 10(4), 2315-2327.
- Koca, N. ve Karadeniz, F. (2005). Gıdalardaki doğal antioksidan bileşikler. *Gıda*, 30(4): 229-236.
- Lichtenthaler, H. K. ve Welburn, A. R. (1985). Determination of total carotenoids and chlorophylls a and b of leaf in different solvents. *Biol. Soc. Trans.*, 11. 591-592.
- Liu, K., Fu, H. H., Bei, Q. X. ve Luan, S. (2000). Inward potassium channel in guard cells as a target for polyamine regulation of stomatal movements. *Plant Physiology*, 124, 1315–1325.

- Lutz, M., Jorquera, K., Cancino, B., Ruby, R. ve Henriquez, C. (2011). Phenolics and antioxidant capacity of table grape (*Vitis vinifera* L.) cultivars grown in Chile. *Journal of Food Science*, 76:1088-1093. doi:10.1111/j.1750-3841.2011.02298.x.
- Mirdehghan, S. H., Rahemi, M., Castillo, S., Martínez-Romero, D., Serrano, M. ve Valero, D. (2007). Pre-Storage application of polyamines by pressure or immersion improves shelf-life of pomegranate stored at chilling temperature by increasing endogenous polyamine levels. *Postharvest Biol. Technology*, 44(1): 26-33.
- Mohamedsrajadan, N. S. (2019). Poliaminlerin Tuzlu Şartlarda Domateste Çimlenme, Fide Gelişimi, Antioksidan Enzim Aktivitesi ve Mineral Madde İçeriği Üzerine Etkisi. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Obanda, M., Owuor, P. O. ve Taylor, S. J. (1997). *Flavanol composition and caffeine content of green leaf as.*
- Oğurlu, F. (2023). Armut meyvelerinin soğukta muhafazasına modifiye atmosfer paketleme, aloe vera kaplama ve putresin uygulamalarının etkisi. Siirt Üniversitesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü*. Yüksek Lisans Tezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi>
- Ötleş, S. ve Atlı, Y. (1997). Karotenoidlerin İnsan Sağlığı Açısından Önemi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3(1), 249-254.
- Özaslan C. ve Kendal, E. (2014). Lice Domatesi Üretim Alanlarındaki Yabancı Otların Belirlenmesi. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 4(3), 29-34.
- Padayatty, S. J., Katz, A. ve Wang, Y. (2003). Vitamin C as an antioxidant: evaluation of its role in disease prevention. *J. Am Coll Nutr*, 22, 18-35.
- Pimentel, D., Marklein, A., Toth, M. A., Karpoff, M., Paul, G. S., McCormack, R., Kyriazis, J. ve Krueger, T. (2008). Biofuel Impacts on World Food Supply: Use of Fossil Fuel, *Land and Water Resources, In: Energies* 1, pp. 41-78.
- Prakash, L. G. ve Prathapasanan. G. (1988). Putrescine reduces NaCl-induced inhibition of germination and early seedling growth of rice (*Oryza sativa* L.), *Aust. J. Plant. Physiol.* 15, 761-767.
- Putnam, D. H., Oplinger, E. S., Doll, J. D. & Schulte, E. M. (2014). *Amarant*. <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/afcm/amaranth.html> (Erişim tarihi: 19.03.2014).
- Qing, X., Zhao, X., Hu, C., Wang, P., Zhang, Y., Zhang, X., Wang, P., Shi, H., Shi, H., Jia, F. ve Qu, C., (2015). Selenium alleviates chromium toxicity by preventing oxidative stress in cabbage (*Brassica campestris* L. ssp. *Pekinensis*) leaves. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 114: 179-189.
- Qiu, Z., Guo, J., Zhu, A., Zhang, L. ve Zhang, M., (2014). Exogenous jasmonic acid can enhance tolerance of wheat seedlings to salt stress. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 104: 202-208.
- Quettier-Deleu, C., Gressier, B., Vasseur, J., Dine, T., Brunet, J., Luyck, M. ve Trotin, F. (2000). Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls and flour. *Journal of Ethnopharmacology* 72:35-40.
- Quinet, P., Vinogradoff, V., Palmeri, P. & Biemont, E. (2010). *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 43 144003.
- Razzaq, K., Khan, A. S., Malik, A. U., Shahid, M. ve Ullah, S. (2014). Role of putrescine in regulating fruit softening and antioxidative enzyme systems in 'Samar Bahisht Chaunsa' mango. *Postharvest Biology and Technology*, 96, 23-32.
- Sairam, R. K. ve Saxena, D. C. (2000). Oxidative stress and antioxidants in wheat genotypes: Possible mechanism of water stress tolerance. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 184(1):55-61.
- Sardar, R., Ahmed, S. ve Yasin, N. A. (2021). Antioksidan sistemi düzenleyerek *Coriandrum sativum*'daki kadmiyum stresinin iyileştirilmesinde ekzojen olarak uygulanan putrescinin rolü. *Uluslararası Fitoremediasyon Dergisi*, 24 (9), 955-962. <https://doi.org/10.1080/15226514.2021.1985961>
- Schwinn, K. E. & Davies, K. M. (2004). Flavonoids, in *Plant Pigments and Their Manipulation*, Annual Plant Reviews, Vol 14 (Ed. K Davies), *Blackwell Publishing*, 92-149.
- Selzer, L. J. ve Busso, C. A. (2016). Pigments and photosynthesis of understory grasses: Light irradiance and soil moisture effects. *Russian Journal of Plant Physiology*, 63, 224-234.

- Shi, H., Ye, T. ve Chan, Z. (2013). Comparative Proteomic and Physiological Analyses Reveal the Protective Effect of Exogenous Polyamines in the Bermuda Grass (*Cynodon dactylon*) Response to Salt and Drought Stresses. *Journal of Proteome Research*, 12: 4807-4829.
- Shu, S., Gua, S. R., Sun, J. ve Yuan, L. Y. (2012). Effects of Salt Stress on the Structure and Function of the Photosynthetic Apparatus in *Cucumis sativus* and its Protection by Exogenous Putrescine. *Physiologia Plantarum*, 146: 285-296.
- Slocum, R. D. & H. E. Flores, (Eds.), (1991). Biochemistry And Physiology Of polyamines in Plants, *Crc Press, Boca Raton, Fl, Usa*, 23-40.
- Tan, M. ve Temel, S. (2012). Alternatif Yem Bitkileri. *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Yayınları*.
- Tan, M., Koç, A. ve Dumlu Gul, Z. (2012). Morphological characteristics and seed yield of East Anatolian local forage pea (*Pisum sativum* ssp. *arvense* L.) ecotypes. *Turkish Journal of Field Crops*. 17(1):24- 30.
- Tekin, F. ve Bozcuk, S. (1998). *Helianthus annuus* L. var. Santefe (Ayçiçeği) tohumlarının çimlenmesi ve erken büyüme üzerine tuz ve dışsal putresin'in etkileri. *Turkish Journal of Biology*. 22: 331-340.
- Venskutonis, P.cR. ve Kraujalis, P. (20013). Nutritional components of amaranth seeds and vegetables: a review on composition, properties, and uses. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 12:381-412.
- Wang, L., Lee, I. M., Zhang, S. M., Blumberg, J. B., Buring, J. E. ve Sesso, H. D. (2009). Dietary intake of selected flavonols, flavones, and flavonoid-rich foods and risk of cancer in middle-aged and older women. *Am. J. Clin. Nutr.*, 89(3): 905-912.
- Xu, X., Shi, G., Ding, C., ve Xu, Y. (2011). Regulation of Exogenous Spermidine on the Reactive Oxygen Species Level and Polyamine Metabolism in *Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb under Copper Stress. *Plant Growth Regulation*, 63: 251-258.
- Yao, L. H., Jiang, Y. M., Shi J., TomasBarberan, F. A., Datta, N., Singanusong R. ve Chen, S.S. (2004). Flavonoids in food and their health benefits. *Plant Foods for Human Nutrition* 59: 113-122.
- Yıldız, M., Terzi, H. ve Akçalı, N. (2014). Bitki Tuz Stresi Toleransında Salisilik Asit ve Poliaminler (021002) (7-22). Afyon Kocatepe Üniversitesi. *Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(2), 7-22.
- Zeid, I. M. (2004). Response of Bean (*Phaseolus vulgaris*) to Exogenous Putrescine Treatment under Salinity Stress. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 7 (2): 219-225...



**Atf İçin:** Kankılıç, T., Civelek, İ. ve Köse, B. 2024. *Nannospalax* Kemirgenlerinde *MTNRIA* Genetik Varyasyonlarının Karakterizasyonu. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 15(1), 353-363.

**To Cite:** Kankılıç, T., Civelek, İ. & Köse, B. 2024. Characterization of *MTNRIA* Genetic Variations in *Nannospalax* Rodents. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 15(1), 353-363.

### ***Nannospalax* Kemirgenlerinde *MTNRIA* Genetik Varyasyonlarının Karakterizasyonu**

Teoman KANKILIÇ<sup>1</sup>, İlkay CİVELEK<sup>1\*</sup>, Burcu KÖSE<sup>1</sup>

#### **Öne Çıkanlar:**

- *Nannospalax*
- Varyasyon
- Sirkadiyen ritim

#### **Anahtar Kelimeler:**

- *Nannospalax*
- Körfare
- Varyasyon
- *MTNRIA*
- Melatonin

#### **ÖZET:**

*Nannospalax* cinsi üyesi körfareler toprakaltı ekolojik nişinde yaşamını sürdüren, düşük oksijenli ortama uyum sağlamış kemirgenlerdir. Olağanüstü uzun ömürleri ve hem spontan hem de indüklenmiş tümör oluşumuna karşı dirençleri ile karakterize edilen kemirgenlerdir. Bu kemirgenlerin kansere olan direncinin sebebi bilinmemekle beraber, yüzyıllardır yaşadıkları toprak altı nişinde sirkadiyen ritim veya bu yolla görev alan genlerle ilişkili olacak şekilde bir kanser mekanizması geliştirebildikleri varsayılmaktadır. Bu çalışmada körfarelerde sirkadiyen ritimde ve melatonin yolağında görev alan *MTNRIA* genindeki varyasyonların varlığı ve tespit edilen varyasyonların veritabanındaki diğer türlere (*Homo sapiens*, *Mus musculus*, *Heterocephalus glaber*, *Rattus norvegicus*) ait dizilerle karşılaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, Türkiye’de dağılım gösteren dört *Nannospalax* türüne ait (*Nannospalax xanthodon*, *Nannospalax ehrenbergi*, *Nannospalax leucodon* ve *Nannospalax tuncelicus*) 9 farklı sitotip içeren toplam 18 adet örneğe ait dokulardan elde edilen DNA örneklerinin PCR analizi gerçekleştirilerek bu ürünler sekanslanmıştır. Sekans sonuçları ile referans genom (*Nannospalax galili*) karşılaştırılarak ilgili DNA baz farklılıkları tespit edilmiştir. Tespit edilen baz farklılıkları referans dizi ve diğer türlere ait amino asit dizileri ile karşılaştırılarak var olan/olması muhtemel varyasyonlar belirlenmiştir. Buna göre DNA dizilerindeki tek nükleotid değişimlerinden yalnızca biri amino asit dizisinde değişikliğe sebep olmuş; insanda 10. amino asite denk gelen p.N10Q (p.Asp10Glu) varyasyonu, Polyphen-2 veritabanında yaklaşık 0.5 skoru ile değerlendirilmiş ve mevcut değişimin muhtemel zararlı/patojenik etkileri olabileceği sonucuna varılmıştır.

### **Characterization of *MTNRIA* Genetic Variations in *Nannospalax* Rodents**

#### **Highlights:**

- *Nannospalax*
- Variation
- Circadian rhythm

#### **Keywords:**

- *Nannospalax*
- Blind Mole Rat
- Variation
- *MTNRIA*
- Melatonin

#### **ABSTRACT:**

Members of the genus *Nannospalax*, commonly known as blind mole rats, are subterranean rodents adapted to low-oxygen environments. These rodents are characterized by their extraordinarily long lifespans and resistance to both spontaneous and induced tumor formation. Although the cause of their cancer resistance is unknown, it is hypothesized that, over centuries of living in their underground niche, these rodents may have developed a cancer resistance mechanism related to circadian rhythms or genes involved in these pathways. This study aims to identify variations in the *MTNRIA* gene, which is involved in circadian rhythm and melatonin pathway in blind mole rats, and to compare the detected variations with sequences from other species (*Homo sapiens*, *Mus musculus*, *Heterocephalus glaber*, *Rattus norvegicus*) in databases. For this purpose, PCR analysis of DNA samples obtained from tissues of 18 specimens representing nine different cytotypes belonging four *Nannospalax* species distributed in Turkey (*Nannospalax xanthodon*, *Nannospalax ehrenbergi*, *Nannospalax leucodon*, and *Nannospalax tuncelicus*) was performed and these products were sequenced. The relevant DNA base differences were identified by comparing the sequencing results with the reference genome (*Nannospalax galili*). The detected base differences were compared with the amino acid sequences of the reference and other species to identify existing or potential variations. Accordingly, only one of the single nucleotide changes in the DNA sequences resulted in an amino acid sequence change. It was concluded that the variation p.N10Q (p.Asp10Glu), corresponding to the 10th amino acid in humans, has been evaluated in the Polyphen-2 database, yielding a score of approximately 0.5, suggesting that this change may have potentially harmful/pathogenic effects.

<sup>1</sup>Teoman KANKILIÇ (Orcid ID: 0000-0002-9576-5887), İlkay CİVELEK (Orcid ID: 0000-0002-8241-1596), Burcu KÖSE (Orcid ID: 0000-0003-1068-0196), Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji Bölümü, Niğde, Türkiye

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: İlkay CİVELEK, e-mail: [ilkaycivelekk@gmail.com](mailto:ilkaycivelekk@gmail.com)

**Etik Kurul Onayı / Ethics Committee Approval:** Etik kurul kararı, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi hayvan deneyleri yerel etik kurul kararlarının 10.11.2023 tarihli toplantısında, E-86837521-050.99-437911 (Kimlik/Dosya No); 05 sayılı toplantısının 2023/12 sayılı kararı ile çıkmıştır.

## GİRİŞ

Körfareler yer altına uyum sağlamış memeli kemirgenlerdir. Dış kulakları bulunmaz ve körelmiş bir kuyruğa sahip silindirik gövdeli hayvanlardır. Yaşamlarının tümünü yer altında kendi kazdıkları yer altı tünellerinde geçirirler (Németh ve ark., 2016; Nevo, 2022; Topachevskii, 1969). Aşırı hipoksik koşullar altında yaşayan körfareler güçlü hipoksik tolerans geliştirmiştir ve boyutlarına göre çok uzun ömürlüdür. Hayvan tesislerinde tutulan bu hayvanlar için maksimum yaşam süresinin 21 yıl olduğu belgelenmiştir. Buna karşılık, aynı üst familyaya ait fare ve sıçanların maksimum yaşam süresi 4 yıldır. Uzun ömürlerinin yanı sıra körfareler kansere karşı çarpıcı bir direnç göstermektedir. Binlerce hayvan üzerinde yapılan gözlemlerde, 40 yıllık bir süre boyunca tek bir spontane tümör gelişimi vakasına rastlanmamıştır (Flesher ve ark., 1998; Manov ve ark., 2013). Öte yandan, kanser insan ölümlerinin %23' ünü oluştururken, bu oran fare ve sıçanlarda çok yüksek olup bazı türlerde %90' a kadar ulaşmaktadır (Gorbunova ve ark., 2012).

Körfarelerin gözlerindeki ciddi dejenerasyona rağmen retinohipotalamik sistemleri korunmuştur ve bu sayede de sirkadiyen ritimleri çevresel aydınlık/karanlık döngüsüne göre ayarlayabilmektedirler (Hannibal ve ark., 2002). Bu kemirgenler, yeraltında yaşadıkları için genellikle ışıkla nadir karşılaşır. Bu nedenle, körfarelerin sirkadiyen ritimlerini sürdürmeleri, çevresel ışık döngülerine dayanmak yerine içsel faktörlere dayanarak gerçekleşir. Özellikle, vücut sıcaklığı bu kemirgenlerin iç saatlerini düzenlemede kritik bir öneme sahiptir. Körfarelerin bu adaptasyonu, yeraltında yaşarken dış dünyanın güneş ışığına daha az maruz kaldıkları bir yaşam tarzını sürdürebilmelerine yardımcı olur (David-Gray ve ark., 1999; Hannibal ve ark., 2002).

Sirkadiyen ritimler, canlı organizmaların biyolojik saatlerini düzenleyen temel süreçlerdir. Bu ritimler, ışık ve karanlık döngülerine bağlı olarak çeşitli biyokimyasal ve fizyolojik süreçlerin düzenlenmesine yardımcı olur ve vücudumuzun günlük aktivitelerini senkronize eder. Bu süreçler arasında uyku-uyanıklık döngüsü, metabolizma, hormon üretimi, bağışıklık sistemi fonksiyonları ve hücre çoğalması yer alır (Steele ve ark., 2021). Bu ritimler birçok canlı organizmada evrimsel olarak korunmuşlardır. Sirkadiyen ve mevsimsel ritim, uzun vadeli fizyolojik adaptasyonları ortaya çıkaran gen ifadesindeki değişikliklerle aracılık edilen birçok hormonun etkisini tanımlar. Hayvanların zamansal uyumları onların içsel fizyolojik saat sistemine dayanır. Günlük olarak ışık ve diğer uyarıcılar, bu saati sürekli olarak ayarlar ve çevreyle uyumlu hale getirir. Saatin etkileri daha sonra fizyolojinin çeşitli alanlarını düzenler. Bu saatin ana işlevlerinden biri, geceleri melatonin hormonunun salgılanmasıdır. Omurgalılarda bu hormon, epifiz bezi tarafından üretilir (Foulkes ve ark., 1997).

Epifiz bezi, melatonin sentezinin ana bölgesi olarak kabul edilirken, retina, Harderian bezi, gastrointestinal sistem, yumurtalık, deri, bağışıklık sistemi ve bazı serebral yapılar gibi diğer dokular da melatonin üretme kapasitesine sahiptir (Jimenes-Jorge ve ark., 2007). Memelilerde melatonin yaklaşık 24 saatlik bir salınımına sahiptir. Çalışmalarda serum melatonin düzeylerinin geceleri yüksek (80-120 pg/mL) ve gündüzleri düşük (2-20 pg/mL) olduğu tespit edilmiştir (Jung-Hynes ve ark., 2010). Melatonin dolaşımının zirvesi gece karanlıkta gerçekleşir ve uyku döngüsü, pubertal gelişim ve nöroendokrin aktivite dahil olmak üzere sirkadiyen ritimlerin düzenlenmesinden sorumludur. Endojen bir hormon olan melatonin, kanserde koruyucu bir role sahiptir. Örneğin melatonin, radyoterapi ve kemoterapinin neden olduğu hasarlara karşı beyin, kalp, böbrek, karaciğer ve bağırsak gibi birçok organ üzerinde koruyucu etkiye sahip olabilir. Bu koruma, melatoninin anti-inflamatuar, antioksidan, anti-apoptotik ve bağışıklık düzenleyici etkileri aracılığıyla gerçekleşmektedir. Ayrıca, melatonin, hücrelerin savunma sistemini güçlendirerek, radyasyon ve kemoterapinin yan etkilerini hafifletme potansiyeli de taşımaktadır (Dehdari ve ark., 2023; Ma ve ark., 2020; Najafi ve ark., 2017). Melatonin

sirkadiyen ritimleri, uykuyu ve nöroendokrin aktiviteyi düzenlemenin yanı sıra (Zhang ve ark., 2021), Bcl-xL, JNK1/2, ERK1/2, Raf-1, MEK1/2 ve NF-κB gibi çeşitli hayatta kalma yollarında da işlev görmektedir (Wang, 2009).

Işığa maruz kalmanın melatonin düzeyini azalttığı ve dolayısıyla da düşük melatonin düzeylerinin meme, endometriyum, kolon, prostat, Hodgkin olmayan lenfoma da dahil olmak üzere çeşitli kanserlerin artmasıyla bağlantı olduğu düşünülmektedir (Jung-Hynes ve ark., 2010). Öte yandan, melatonin hormonunun sirkadiyen salınımı, melatonin 1 ve 2 reseptörlerinin (MT1 ve MT2) aktivasyonu yoluyla uykuyu ve sirkadiyen fazı düzenlemek için suprakiazmatik çekirdek (SCN) tarafından düzenlenir (Dubocovich, 2007).

Melatoninin fizyolojik etkilerine temel olarak iki tip melatonin reseptörü aracılık eder: MT1/Mel1a ve MT2/Mel1b (sırasıyla *MTNR1A* ve *MTNR1B* olarak adlandırılan genler). Melatonin reseptörleri MT1 ve MT2, mevsimsel olarak üreyen hayvanlarda sirkadiyen ritimlerin, bağışıklık sisteminin ve üremenin melatonin aracılı düzenlenmesinde önemli roller oynar (Gao ve ark., 2019). Sirkadiyen genler veya melatonin yolağı genleriyle ilişkili genetik polimorfizmler, sirkadiyen bozulma ve gen ekspresyonu değişiklikleriyle olan ilişkileri nedeniyle artan hastalık riskine aday olarak kabul edilmiştir. Saat genlerindeki herhangi bir bozulma onların ifadesini değiştirir ve böylece meme kanseri riskini artırabilir. Ayrıca, melatonin yolağı genleriyle ilişkili meme kanseri görülme sıklığının artmasının, melatoninin, *MTNR1A* ve *MTNR1B* genleri tarafından kodlanan melatonin reseptörleri olan MT1 ve MT2'ye bağlanması ve aktivasyonundan kaynaklandığı ve insan meme kanserinde anti-onkostatik etkileri tetiklediği düşünülmektedir (Pham ve ark., 2019).

Körfareler, sirkadiyen ritimlerin evrimsel olarak nasıl geliştiğini ve çevresel zorluklara nasıl uyum sağladığını anlamamıza yardımcı olan önemli bir model organizmadır. Bu kemirgenler, iç saatlerini çevresel faktörlerden daha bağımsız bir şekilde sürdürebilme yetenekleri ile sirkadiyen ritimlerin temel mekanizmalarını araştırmamıza yardımcı olur (David-Gray ve ark., 1999; Hannibal ve ark., 2002). Ayrıca körfarelerin sirkadiyen ritimlerinin altında yatan temel genetik mekanizmanın multifazik, polimorfik ve mevsimsel biyolojik sirkadiyen düzenlerden yoksun olan insanlar ve fareler gibi gündüz veya gece yaşayan ve gören memelilerden farklı olabileceği fikri öne sürülmüştür (Avivi ve ark., 2001). Işık karanlık döngülerine bağlı olarak değişen melatonin seviyeleri bilindiği gibi canlıların kansere yakalanma oranını etkilemektedir. Bu açıdan yaşamının tamamını ışıksız bir ortamda geçiren körfarelerin sirkadiyen ritimlerinin temel prensiplerini anlamamız önemlidir. Benzersiz mekanizmaları sayesinde körfareler, kansere dirençliliklerinin sahip oldukları sirkadiyen ritimle ilişkisini araştırmak için önemli bir araştırma modeli olmuştur. En önemlisi bu tür araştırmalar kanser araştırmalarında ve bu araştırmaların geliştirilerek insanlara uyarlanmasında yardımcı olabilir. Bu çalışmadaki Türkiye'de farklı filocoğrafik bölgelerde dağılıma sahip dört körfare türünde melatonin yolağında görev alan *MTNR1A* genindeki varyasyonların varlığı araştırılması ve tespit edilen varyasyonların diğer türlerle karşılaştırılarak var olan varyasyonun herhangi bir patojenik etkiye sahip olup olmadığının ortaya çıkarılması hedeflenmiştir.

## MATERYAL VE METOT

### Çalışmada Kullanılan Körfare Sitotipleri ve Bölgesel Dağılımları

Türkiye'de dağılım gösteren üç farklı körfare türüne ait toplam 9 sitotipten oluşan; *N. xanthodon* için  $2n = 54, 56, 58$  ( $n=6$ ); *N. ehrenbergi* için  $2n = 48, 52, 53, 56$  ( $n=8$ ); *N. leucodon* için  $2n = 56$  ( $n=2$ ) ve *N. tuncelicus* için  $2n = 54$  ( $n=2$ ) toplam 18 adet birey ile çalışılmıştır. Birey sayısı kromozomal formlarına ve bu farklılaşmaya neden olduğu düşünülen coğrafi sınırlara (farklı bölgelerden) göre belirlenmiş ve her sitotipi temsilen bir erkek ve bir dişi ile çalışılması kararlaştırılmıştır. Çalışmada

kullanılan dokular, daha önce çalışılan projelerimiz için yakalanan ve -80 °C' de muhafaza edilen körfare örneklerinden alınmıştır.

### DNA İzolasyonu ve PCR Reaksiyonu

Dokulardan DNA izolasyonu CTAB (Setil trimetil amonyum bromür) metodu (Doyle, 1991) kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve izole edilen DNA'lar kullanılabilecek şekilde -80 °C'de saklanmıştır. İzole DNA örneklerinin konsantrasyonları Nanodrop cihazında A260/280 dalga boylarında ölçülerek DNA'nın saflığı kontrol edilmiştir ve 1.7-1.9 µg/mL arası konsantrasyona sahip olan örnekler çalışmada kullanılmıştır. Primer3 (<http://bioinfo.ut.ee/primer3-0.4.0>) veritabanı, primer çiftinin (ileri primer 5'-GAGCCATAAAAAGTGAC-3' ve geri primer 5'-GATGAGCAGGCTAAAGAA-3') tasarlanmasında kullanılmıştır ve tasarlanan aday primerlerin BLAST veritabanı (Basic Local Alignment Search Tool veritabanı, 2024) kullanılarak non-spesifik bağlanma olup olmadığı kontrol edilmiştir. Elde edilen PCR ürünleri %1'lik agaroz jel elektroforezinde yürütülerek görüntülenmiş ve istenilen bölgelerin bant profilleri marker ile karşılaştırılarak doğrulanmıştır. Ayrıca, *N. galili* referans türüne ait *MTNR1A* geninin kromozom lokasyonu, NCBI veritabanında NW\_008355790.1 olarak belirlenmiş olup, genin pozisyonu 3987656 ile 4030636 arasında yer almaktadır (NCBI Genom Veritabanı, 2024).

### DNA Dizi Analizi

Seçilen PCR ürünleri DNA dizi analizi için özel bir firma tarafından sekanslanmıştır (BM Laboratuvar Sistemleri, Türkiye). DNA Dizi analizinden elde edilen ham veriler, her bir birey için ayrı ayrı BioEdit (ver. 7.0.5.3) (Hall, 1999) yazılım programı ile kontrol edilmiş ve düzenlenmiştir. Ensembl genom veritabanı ([www.ensembl.org](http://www.ensembl.org)) kullanılarak, veritabanındaki Orta Doğu körfaresi veya Filistin körfaresi (*N. galili*, Upper Galilee mountains blind mole rat) ait *MTNR1A* DNA dizileri (Kaynak: NCBI gene; Acc: 103750495) referans alınarak karşılaştırılmıştır. Ayrıca çalışmada kullanılan *Nannospalax* örneklerindeki amino asit varyasyonları, *H.sapiens*, *M. musculus*, *R. norvegicus* ve *H. glaber*'e ait kodonlardaki amino asit karşılıkları ile Ensembl veritabanından faydalanılarak karşılaştırılmış ve bu türlerdeki varyasyon varlığı araştırılmıştır.

İnsanda tespit edilen varyantların hastalık oluşturu, patojenik özelliğinin olup olmadığını belirlemek amacı ile kullanılan PolyPhen-2 (<http://genetics.bwh.harvard.edu/pph2/>) yazılım programı, yapısal ve karşılaştırmalı evrimsel değerlendirmeleri kullanarak amino asit ikamelerinin insan proteinlerinin stabilitesi ve işlevi üzerindeki olası etkisini tahmin eder. Her amino asit ikamesi için hem nitel bir tahmin ("probably damaging-muhtemelen zarar verici", "possibly damaging-muhtemelen zarar verici", "benign-iyi huylu" veya "unknown-bilinmeyen") hem de bir olasılık skoru elde edilir. Elde edilen PolyPhen-2 puanı, bu amino asit değişiminin zarar verme olasılığını temsil eder, bu nedenle 1 skoruna yakın değerlerin zararlı olduğu tahmin edilir (Adzhubei ve ark., 2013). Bu çalışmada da tespit edilen olası varyant/ların insandaki karşılıkları değerlendirilerek Polyphen-2 değerleri belirlenmiştir.

### BULGULAR VE TARTIŞMA

BLAST veritabanındaki XM\_008853606.1 erişim numaralı *N. galili* türü ile eşleşen toplam 18 örnekten 9 tanesi *N. galili* türü ile %100 benzerliğe sahipken, 8 örnek 3 baz farkla %94,45 oranında ve 1 örnek de 2 baz farkla %98,70 oranında benzerlik göstermiştir (Basic Local Alignment Search Tool veritabanı, 2024). Farklı türler arasındaki amino asit korunumunun değerlendirilmesi için, ilgili genlere ait protein dizileri Ensembl veritabanından ([www.ensembl.org](http://www.ensembl.org)) temin edilmiştir. DNA dizilerinde tespit edilen baz değişimlerinin tümü tek nükleotid değişimleri olup bunlardan yalnızca bir tanesi



kodonda amino asit değişikliğine sebep olmuştur. Buna göre Çizelge 1’de belirtilen örneklerde tespit edilen varyasyonlar p.Q13\* (CAA>CAG), p.R25\* (CGG>CGC) ve p.S27T (TCG>ACG) Serin>Treonin şeklindedir.

**Çizelge 1.** Çalışılan örnekler için tür, sitotip, lokalite bilgileri ile BLAST taraması sonucunda veritabanında yer alan *N. galili* türüne ait *MTNR1A* gen dizisi ile benzerlik yüzdeleri ve baz farkı sayıları

No	Tür	Örnek No	Lokalite	Sitotip	BLAST Benzerlik (%)	Baz farkı
1	<i>N. ehrenbergi</i>	41	Hatay, Şenköy	2n=48	100	YOK
2	<i>N. ehrenbergi</i>	51	Hatay, Şenköy	2n=48	100	YOK
3	<i>N. ehrenbergi</i>	43	Osmaniye, Bahçe	2n=52	98,45	3
4	<i>N. ehrenbergi</i>	53	Osmaniye, Bahçe	2n=52	100	YOK
5	<i>N. ehrenbergi</i>	54	Adana, Yüreğir	2n=56	100	YOK
6	<i>N. ehrenbergi</i>	52	Adana, Çukuroava Üniversitesi	2n=56	100	YOK
7	<i>N. ehrenbergi</i>	603	Adana, Ceyhan	2n=53	100	YOK
8	<i>N. ehrenbergi</i>	604	Adana, Ceyhan	2n=53	98,45	3
9	<i>N. leucodon</i>	10	Kırklareli, Merkez	2n=56	98,45	3
10	<i>N. leucodon</i>	16	Kırklareli, Merkez	2n=56	98,45	3
11	<i>N. tuncelicus</i>	59	Tunceli, Pertek Yolu	2n=54	98,45	3
12	<i>N. tuncelicus</i>	73	Tunceli, Kırmızı Köprü	2n=54	100	YOK
13	<i>N. xanthodon</i>	565	Adana, Karaisalı	2n=54	98,45	3
14	<i>N. xanthodon</i>	571	Adana, Karaisalı	2n=54	98,45	3
15	<i>N. xanthodon</i>	36	Niğde, Çamardı	2n=58	98,45	3
16	<i>N. xanthodon</i>	56	Niğde, Bor	2n=58	98,45	3
17	<i>N. xanthodon</i>	4794	Isparta, Yılanlı Köyü	2n=56	98,45	3
18	<i>N. xanthodon</i>	6270	Isparta, Yılanlı Köyü	2n=56	98,70	2

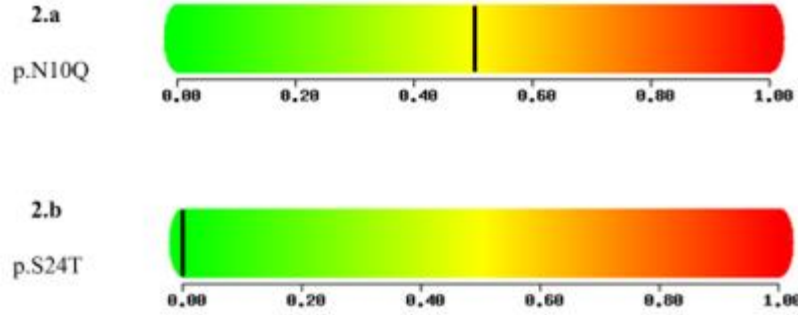
1	Q-Q-A-P-G-G-E-E-G-A-R-P-R-P-S-W	<i>Nannospalax galili</i>
2	Q-Q-A-P-G-G-E-E-G-A-R-P-R-P-T-W	<i>Nannospalax</i> (Türkiye)
3	Q-Q-A-P-G-G-G-E-G-G-R-P-R-P-S-W	<i>Mus musculus</i>
	N-A-S-Q-P-V-L-R-G-D-G-A-R-P-S-W	<i>Homo sapiens</i>
	Q-P-S-P-G-G-G-E-G-A-R-P-R-P-S-W	<i>Heterocephalus glaber</i>
	Q-Q-A-P-G-G-G-E-E-I-R-S-R-P-S-W	<i>Rattus norvegicus</i>

**Şekil 1.** *MTNR1A* genine ait amino asit dizisinde görülen varyasyonların farklı türler arasında karşılaştırılması (1. p.Q13\*, 2. p.R25\*, 3. p.S27T)

Şekil 1’de gösterilen amino asit dizilerinde türler arasındaki farklılıklar incelendiğinde, 1 numaralı varyasyon Türkiye *Nannospalax* türlerinde herhangi bir amino asit değişimine sebep olmamış ve insan hariç tüm türlerde korunmuştur. İnsanda 10. amino asite denk gelen bu varyasyon (p.N10Q; p.Asp10Glu) Polyphen-2 (<http://genetics.bwh.harvard.edu/pph2/>) veritabanında incelendiğinde Polyphen-2 değeri 0 ile 1.00 arasında yaklaşık 0.5 değerinde tespit edilmiş olup (Şekil 2.a), mevcut değişimin insanda muhtemel zararlı olabilecek bir değişim olduğu ve olası bir patojenik etkiye sebep olabileceği sonucuna varılmıştır. 2 numaralı varyasyon da aynı şekilde herhangi bir amino asit değişimine sebep olmamış ve tüm türlerde değişmeden kalmıştır. Son olarak 3 numaralı varyasyon Türkiye *Nannospalax* türlerinde referans genom *N. galili*’ye göre Serin amino asitinden Treonin amino asitine (p.Ser27Tre) değişmiştir. Bu çalışmadaki *Nannospalax* türleri dışında karşılaştırılan diğer türlerde bu amino asit korunmuştur. İnsanda ise aynı varyasyon 24. amino asite (p.S24T; p.Ser24Tre)



denk gelmiştir. Bu varyasyon PolyPhen-2 yazılım programında değerlendirildiğinde, PolyPhen-2 değeri 0 olarak tespit edilmiş (Şekil 2.b) ve herhangi bir patojenik etkiye sebep olmadığı (benign) görülmüştür. Tespit edilen tüm varyasyonlar 13, 25 ve 27. amino asit dizilerinde meydana gelmiştir ve bu varyasyonların her üçü de *Nannospalax* türünün MT1 melatonin reseptör protein ailesinde yer almaktadır (Ensembl Genome Browser, 2024; PRINTS Database, 2024; UniProt Knowledgebase, 2024).



Şekil 2. *MTNR1A* geninde tespit edilen p.N10Q ve p.S24T varyantlarının onkogenik-patojenik etkilerinin Polyphen-2 analizi ile değerlendirilmesi

Melatonin, meme kanseri üzerinde olumlu etkiler gösteren bir bileşik olarak tanımlanmaktadır. Hem laboratuvar ortamında hem de hayvan deneylerinde kanser hücrelerinin büyümesini durdurma özelliği göstermiştir. Melatoninin, özellikle tamoksifen gibi diğer tedavilerle birlikte kullanıldığında meme lezyonlarının boyutunu azalttığı ve tedaviye dirençli hastalarda yaşam süresini artırdığı belirtilmiştir. Gece ışığına maruz kalmanın endojen melatonin düzeylerini düşürebileceği ve bu durumun meme kanseri riskini artırabileceği vurgulanmıştır. Ayrıca, melatonin takviyesinin bu etkileri tersine çevirebileceği ve meme kanseri oluşumunu engelleyebileceği gözlemlenmiştir (Liu ve ark., 2016). Melatoninin, MT1 ve MT2 reseptör genlerini aktive ederek SCN, gözler ve karaciğer gibi çeşitli hedef dokularda sirkadiyen ritim süreçlerinin koordinasyonuna yardımcı olduğuna inanılmaktadır. MT1 ve MT2, yüksek afiniteli guanin nükleotid bağlayıcı protein (G proteini) ile eşleşen spesifik reseptörlerdir ve dizileri memelilerde klonlanmış ve tanımlanmıştır. MT1/2'nin kodlanmış amino asit dizileri, zar protein bölgeleri, tipik transmembran alanları, bir N-hücre dışı bölge ve bir hücre içi C-terminal kuyruk içerir. Farklı fotoperiyotların yanı sıra, evrim sürecinde meydana gelen ve çeşitli bölgelerde bulunan mutasyon bölgelerinin MT1/2 transkripsiyonunda ifade kalıplarını yönlendirdiğine dair kanıtlar vardır (Sun ve ark., 2022).

## SONUÇ

Bu çalışmada, Türkiye’de dağılım gösteren, yüksek derece heterojineteğe sahip ve farklı coğrafik bölgelerde yaşamını sürdüren 9 farklı sitotipten oluşturulan toplam 18 *Nannospalax* üyesine ait *MTNR1A* genindeki genetik varyantların varlığı değerlendirilmiştir. Bu çalışma Türkiye körfarelerine ait *MTNR1A* genindeki varyasyonların tarandığı ilk çalışmadır. Referans genom *N. galili MTNR1A* dizilerindeki incelemelerde, çalışılan Türkiye *Nannospalax* türlerindeki DNA değişimlerinin tek nükleotid değişimleri olduğu ve üç değişimden sadece bir tanesinin amino asit dizisinde de (p.S27T) değişikliğe yol açtığı belirlenmiştir. Varyasyonların insandaki patojenik etkisi incelendiğinde, yalnızca p.N10Q varyasyonunun insanda muhtemel zararlı özelliğe sahip olabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu varyasyonların *Nannospalax* türünün MT1 melatonin reseptör protein ailesinde yer aldığı görülmüştür. Körfarelerde p.S27T varyasyonunun *MTNR1A* geni üzerindeki olası etkileri henüz net olarak belirlenmemiş olup teorik verilere dayanarak değerlendirilebilir. Bu tür bir amino asit

değişikliği, melatonin reseptörünün yapısal veya işlevsel özelliklerini etkileyerek melatonin sinyalizasyonunda değişikliklere neden olabilir. Melatonin reseptörleri, hayvanlarda ve insanlarda sirkadiyen ritimlerin düzenlenmesinde kritik bir rol oynamaktadır. Bu nedenle p.S27T gibi bir varyasyonun körfarelerin fizyolojik ve davranışsal özellikleri üzerinde potansiyel etkileri olabileceği öngörülmektedir. Ancak şimdiye kadar körfareler ile yapılan herhangi bir çalışmada *MTNR1A* genindeki varyasyonlar daha önce tanımlanmamış olsa da, diğer çalışmalarda yer alan farklı genlerde p.S27T varyasyonu görülmüştür. Çizelge 2’de bu gen üzerinde tespit edilen NCBI-ClinVar veritabanında (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/clinvar>) yer alan tüm p.S27T varyasyonlarını göstermektedir. Çizelge 2’de mitochondrial trifunctional protein eksikliği, kalıtsal genetik hastalıklar, akut myeloid lösemi, Schwannomatozis 2 ve belirtilmeyen diğer durumlarda tespit edilen bu varyantın kanserle olan ilişkisi belirtilmemiştir. Ayrıca tespit edilen tüm p.S27T varyasyonlarının patojenlik durumunun belirsiz değere sahip olduğu görülmüştür.

Ayrıca, *MTNR1A* geni üzerinde gerçekleştirilen diğer çalışmalarda tespit edilen varyasyonlar, NCBI-ClinVar veritabanında (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/clinvar>) bulunmaktadır ve bu varyasyonlar Çizelge 3’te sunulmuştur. Çizelgede *MTNR1A* geni üzerindeki farklı varyasyonların patojenlik durumları gösterilmiştir. Buna göre yalnızca bir varyasyon patojenik etkiye sahipken, diğer varyasyonlar iyi huylu, muhtemelen iyi huylu ve belirsiz değer olacak şekilde sınıflandırılmıştır.

**Çizelge 2.** *MTNR1A* geninde tespit edilen tüm p.S27T varyasyonları

İsim	Gen	Erişim Numarası	Durum	Moleküler Sonuç	Patojenlik Durumu	Varyant Tipi
NM_000183.3(HADHB).80G>C	HADHB	VCV001950365	Mitochondrial trifunctional protein eksikliği	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı
NM_001085049.3(MRAS).80G>C	MRAS	VCV000986261	Kalıtsal genetik hastalıklar	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı
NM_015562.2(UBXN7).80G>C	UBXN7	VCV002491084	Belirtilmemiş	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı
NM_018051.5(DYNC2I1).79T>A	DYNC2I1	VCV003086532	Kalıtsal genetik hastalıklar	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı
NM_001379081.2(FREM1).80G>C	FREM1	VCV003096772	Kalıtsal genetik hastalıklar	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı
NM_014057.5(OGN).79T>A	OGN	VCV003061065	Belirtilmemiş	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı
NM_000218.3(KCNQ1).387-6394G>C	KCNQ1	VCV002500049	Atrial fibrilasyonu, familial, 3	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı
NM_016156.6(MTMR2).80G>C	MTMR2	VCV000245770	Kalıtsal genetik hastalıklar	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı
NM_001405963.1(OR4Q3).79T>A	OR4Q3	VCV002562111	Belirtilmemiş	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı
NM_021214.2(ABHD17C).80G>C	ABHD17C	VCV002554788	Belirtilmemiş	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı
NM_004608.4(TBX6).80G>C	TBX6	VCV001049788	Belirtilmemiş	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı

**Çizelge 2.** *MTNR1A* geninde tespit edilen tüm p.S27T varyasyonları (devamı)

NM_018975.4(TERF2IP).80G>C	TERF2IP	VCV001761999	Belirtilmemiş	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı
NM_018042.5(SLFN12).80G>C	SLFN12	VCV002405440	Belirtilmemiş	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı
NM_004364.5(CEBPA).80G>C	CEBPA	VCV001422145	Akut myeloid lösemi	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı
NM_006767.4(LZTR1).80G>C	LZTR1	VCV001488297	Schwannomatozis 2	Anlamsız varyant	Belirsiz değer	Tek nükleotid varyantı

**Çizelge 3.** NCBI veritabanındaki *MTNR1A* geninde tespit edilen tüm varyasyonlar

Varyasyon	Patojenlik Durumu
NC_000004.12:g.186533547T>C	İyi huylu
NM_005958.4:c.1033G>A (p.Val345Ile)	Muhtemelen iyi huylu
NM_005958.4:c.976G>A (p.Asp326Asn)	Belirsiz değer
NM_005958.4:c.945A>G (p.Thr315=)	İyi huylu
NM_005958.4:c.930A>G (p.Ile310Met)	Belirsiz değer
NM_005958.4:c.924A>G (p.Arg308=)	İyi huylu
NM_005958.4:c.839G>C (p.Ser280Thr)	Belirsiz değer
NM_005958.4:c.698A>T (p.Asp233Val)	Belirsiz değer
NM_005958.4:c.635T>C (p.Ile212Thr)	İyi huylu
NM_005958.4:c.602T>A (p.Ile201Asn)	Belirsiz değer
NM_005958.4:c.588C>T (p.Phe196=)	Muhtemelen iyi huylu
NM_005958.4:c.506A>T (p.Gln169Leu)	Belirsiz değer
NM_005958.4:c.474C>T (p.Alala158=)	Muhtemelen iyi huylu
NM_005958.4:c.470C>T (p.Alala157Val)	İyi huylu
NM_005958.4:c.442G>A (p.Val148Met)	Belirsiz değer
NM_005958.4:c.337G>A (p.Gly113Ser)	Belirsiz değer
NM_005958.4:c.274G>A (p.Gly92Arg)	Belirsiz değer
NM_005958.4:c.271A>T (p.Asn91Tyr)	Belirsiz değer
NM_005958.4:c.185-154del	İyi huylu
NM_005958.4:c.155T>C (p.Val52Ala)	Belirsiz değer
NM_005958.4:c.13G>C (p.Gly5Arg)	Belirsiz değer
NM_005958.4:c.6G>C (p.Gln2His)	Belirsiz değer
RCh37/hg19 4q35.2(chr4:187299348-187530184)	Belirsiz değer
GRCh37/hg19 4q35.2(chr4:187161749-187522422)	Belirsiz değer
GRCh37/hg19 4q35.2(chr4:187179134-187866865)	Belirsiz değer
GRCh37/hg19 4q35.1-35.2(chr4:186496069-189142432)	Belirsiz değer
GRCh37/hg19 4q35.1-35.2(chr4:185017749-190957473)	Patojenik
GRCh37/hg19 4q35.2(chr4:187333416-187518766)	Belirsiz değer

Körfareler üzerinde yakın zamanda tamamlanan bir çalışmamızda, Türkiye'de yaşayan *Nannospalax* türlerinde melatonin biyosentezinde görev alan Clock genleri üzerindeki varyasyonlar incelenmiştir. Araştırmada toplam 29 varyasyon tespit edilmiştir; bunlardan *PER1* geninde 11, *PER2* geninde 7, *CRY1* geninde 2 ve *CRY2* geninde 9 varyasyon bulunmuştur. *BMAL1* geninde ise herhangi bir varyasyon tespit edilmemiştir (Civelek ve ark., 2024). Bu çalışmamızda ise bu canlıdaki *MTNR1A* geni üzerindeki olası varyasyonlar ilk kez incelenmiştir. Ancak, Clock genlerinde henüz tespit edilen bu varyasyonların körfarelerdeki biyolojik etkilerini daha iyi anlamak için ileriye dönük genetik ve moleküler araştırmalar gereklidir. Bu çalışmalar, genellikle bu tür varyasyonların sirkadiyen ritim düzenlemesi, uyku döngüsü ve metabolik süreçler gibi çeşitli fizyolojik işlevler üzerindeki potansiyel etkilerini daha ayrıntılı bir şekilde inceleyebilir. Ayrıca körfarelerde tespit edilen varyasyonların melatonin reseptör genlerinin transkripsiyonunda nasıl bir etki yarattığı henüz bilinmemektedir. Bu bağlamda, körfarelerde bilinen yüksek kanser direnci göz önüne alındığında, melatonin genlerinin mutasyon analizi, ilgi çekici bir araştırma alanı olarak öne çıkmaktadır. Ancak *MTNR1A* geninin

sirkadiyen ritimde görev alan diğer genlerle karmaşık bir etkileşim içinde olabileceği unutulmamalıdır. Bu nedenle, yalnızca bu genin değil, aynı zamanda ilgili yolaklarda görevli diğer tüm genlerin mutasyon varlığının detaylı bir şekilde incelenmesi gerekebilir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi FMT 2023/14-HIDEP numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

## Çıkar Çatışması

Bu çalışmanın yazarları, çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

## Yazar Katkısı

Yazarlar eşit katkıda bulunduğunu beyan eder.

## KAYNAKLAR

- Adzhubei, I., Jordan, D.M., & Sunyaev, S.R. (2013). Predicting functional effect of human missense mutations using PolyPhen-2. *Current Protocols in Human Genetics*, 76(1), 7–20. doi.org/10.1002/0471142905.hg0720s76
- Avivi, A., Albrecht, U., Oster, H., Joel, A., Beiles, A., & Nevo, E. (2001). Biological clock in total darkness: the Clock/MOP3 circadian system of the blind subterranean mole rat. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(24), 13751-13756. doi.org/10.1073/pnas.181484498
- Civelek, İ., Kankılıç, T., Akın, D. F. (2024). An Investigation of Clock Gene Variations in Turkish *Nannospalax* Species. *Russian Journal of Genetics*, 60(5), 626-639. doi.org/10.1134/S1022795424040057
- David-Gray, Z.K., Cooper, H.M., Janssen, J.W.H., Nevo, E., & Foster, R.G. (1999). Spectral tuning of a circadian photopigment in a subterranean ‘blind’ mammal (*Spalax ehrenbergi*). *FEBS Letters*, 461(3), 343–347. doi.org/10.1016/S0014-5793(99)01455-6
- Dehdari Ebrahimi, N., Sadeghi, A., Shojaei-Zarghani, S., Shahlaee, M. A., Taherifard, E., Rahimian, Z., ... & Safarpour, A. R. (2023). Protective effects of exogenous melatonin therapy against oxidative stress to male reproductive tissue caused by anti-cancer chemical and radiation therapy: a systematic review and meta-analysis of animal studies. *Frontiers in endocrinology*, 14, 1184745. doi.org/10.3389/fendo.2023.1184745
- Doyle, J. (1991). DNA protocols for plants. In *Molecular techniques in taxonomy*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 283-293.
- Dubocovich, M. L. (2007). Melatonin receptors: role on sleep and circadian rhythm regulation. *Sleep medicine*, 8, 34-42. doi.org/10.1016/j.sleep.2007.10.007
- European Bioinformatics Institute (EMBL-EBI). (n.d.). Ensembl Genome Browser [Veritabanı]. https://www.ensembl.org (Erişim: Haziran, 2024).
- Flesher, J.W., Horn, J., & Lehner, A.F. (1998). Carcinogenicity of 1-hydroxy-3-methylcholanthrene and its electrophilic sulfate ester 1-sulfooxy-3-methylcholanthrene in Sprague-Dawley rats. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 243(1), 30–35. doi.org/10.1006/bbrc.1997.8048
- Foulkes, N.S., Borjigin, J., & Snyder, S.H. (1997). Rhythmic transcription: the molecular basis of circadian melatonin synthesis. *Trends in neurosciences*, 20(10), 487-492. doi.org/10.1016/S0166-2236(97)01109-0

- Gao, Y., Wu, X., Zhao, S., Zhang, Y., Ma, H., Yang, Z., ... & Zhang, Q. (2019). Melatonin receptor depletion suppressed hCG-induced testosterone expression in mouse Leydig cells. *Cellular & molecular biology letters*, 24(1), 1-14.
- Gorbunova, V., Hine, C., Tian, X., Ablava, J., Gudkov, A.V, Nevo, E., & Seluanov, A. (2012). Cancer resistance in the blind mole rat is mediated by concerted necrotic cell death mechanism. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(47), 19392–19396. doi.org/10.1073/pnas.1217211109
- Hall, T.A. (1999). BioEdit: a user-friendly biological sequence alignment editor and analysis program for Windows 95/98/N. in *Nucleic Acids Symposium Series*, Oxford, 95-98.
- Hannibal, J., Hindersson, P., Nevo, E., & Fahrenkrug, J. (2002). The circadian photopigment melanopsin is expressed in the blind subterranean mole rat, Spalax. *Neuroreport*, 13(11), 1411-1414.
- Higgins, E. M., Bos, J. M., Mason-Suares, H., Tester, D. J., Ackerman, J. P., MacRae, C. A., ... & Ackerman, M. J. (2017). Elucidation of MRAS-mediated Noonan syndrome with cardiac hypertrophy. *JCI insight*, 2(5).
- Human Genome Mutation Database. (n.d.). PolyPhen-2: Prediction of functional effects of human nsSNPs. <http://genetics.bwh.harvard.edu/pph2/> (Erişim adresi: Haziran, 2024)
- Jimenez-Jorge, S., Guerrero, J. M., Jimenez-Caliani, A. J., Naranjo, M. C., Lardone, P. J., Carrillo-Vico, A., ... & Molinero, P. (2007). Evidence for melatonin synthesis in the rat brain during development. *Journal of pineal research*, 42(3), 240-246. doi.org/10.1111/j.1600-079X.2006.00411.x
- Jung-Hynes, B., Reiter, R. J., & Ahmad, N. (2010). Sirtuins, melatonin and circadian rhythms: building a bridge between aging and cancer. *Journal of pineal research*, 48(1), 9-19. doi.org/10.1111/j.1600-079X.2009.00729.x
- Liu, J., Clough, S. J., Hutchinson, A. J., Adamah-Biassi, E. B., Popovska-Gorevski, M., & Dubocovich, M. L. (2016). MT1 and MT2 melatonin receptors: a therapeutic perspective. *Annual review of pharmacology and toxicology*, 56(1), 361-383. doi.org/10.1146/annurev-pharmtox-010814-124742
- Ma, Z., Xu, L., Liu, D., Zhang, X., Di, S., Li, W., ... & Yan, X. (2020). Utilizing melatonin to alleviate side effects of chemotherapy: a potentially good partner for treating cancer with ageing. *Oxidative medicine and cellular longevity*, 2020(1), 6841581. doi.org/10.1155/2020/6841581
- Manov, I., Hirsh, M., Iancu, T. C., Malik, A., Sotnichenko, N., Band, M., Avivi, A., & Shams, I. (2013). Pronounced cancer resistance in a subterranean rodent, the blind mole-rat, Spalax: In vivo and in vitro evidence. *BMC Biology*, 11(1), 1–18. doi.org/10.1186/1741-7007-11-91
- Najafi, M., Shirazi, A., Motevaseli, E., Geraily, G., Norouzi, F., Heidari, M., & Rezapoor, S. (2017). The melatonin immunomodulatory actions in radiotherapy. *Biophysical reviews*, 9, 139-148. doi.org/10.1007/s12551-017-0256-8
- National Center for Biotechnology Information. (n.d.). Basic Local Alignment Search Tool (BLAST) [Veritabanı]. *National Institutes of Health*. <https://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi> (Erişim: Haziran, 2024).
- National Center for Biotechnology Information. (2024). NCBI Genome Database. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/genome/> (Erişim: Haziran, 2024).



- Németh, A., Hegyeli, Z., Sendula, T., Horváth, M., Czabán, D., & Csorba, G. (2016). Danger underground and in the open—predation on blind mole rats (*Rodentia: Spalacinae*) revisited. *Mammal Review*, 46(3), 204-214.
- Nevo, E. (2022). Evolution of Communication Systems Underground in a Blind Mammal, *Spalax*. In: Hill, P.S.M., Mazzoni, V., Stritih-Peljhan, N., Virant-Doberlet, M., Wessel, A. (eds) Biotremology: Physiology, Ecology, and Evolution. *Animal Signals and Communication*, vol 8. Springer, Cham. doi.org/10.1007/978-3-030-97419-0\_15
- Pham, T. T., Lee, E. S., Kong, S. Y., Kim, J., Kim, S. Y., Joo, J., ... & Park, B. (2019). Night-shift work, circadian and melatonin pathway related genes and their interaction on breast cancer risk: Evidence from a case-control study in Korean women. *Scientific Reports*, 9(1), 10982.
- Steele, T. A., St Louis, E. K., Videnovic, A., & Auger, R.R. (2021). Circadian rhythm sleep–wake disorders: a contemporary review of neurobiology, treatment, and dysregulation in neurodegenerative disease. *Neurotherapeutics*, 18(1), 53–74. doi.org/10.1007/s13311-021-01031-8
- Sun, H., Pan, D., Liu, D., Cheng, Y., Zhang, Y., & Wang, Z. (2022). Melatonin secretion, molecular expression and evolution of MT1/2 in two *Lasiopodomys* species. *Mammalian Biology*, 102(1), 99-107.
- The UniProt Consortium. (n.d.). UniProt Knowledgebase [Veritabanı]. European Bioinformatics Institute. <https://www.uniprot.org> (Erişim adresi: Haziran, 2024).
- Topachevskii, W. A. (1969). Fauna USSR Spalacidae. *Leningrad, USSR: Nauka (English translation: Springfield, VA, USA: US Department Of Commerce National Technical Information Service)*.
- University of Manchester. (n.d). PRINTS Database [Veritabanı]. <https://www.bioinf.manchester.ac.uk/dbbrowser/PRINTS/> (Erişim: Haziran, 2024).
- Wang, X. (2009). The antiapoptotic activity of melatonin in neurodegenerative diseases. *CNS neuroscience & therapeutics*, 15(4), 345-357. doi.org/10.1111/j.1755-5949.2009.00105.x
- Zhang, J., Jiang, H., Du, K., Xie, T., Wang, B., Chen, C., ... & Yuan, Y. (2021). Pan-Cancer analyses reveal Genomics and clinical characteristics of the Melatonergic regulators in cancer. *Journal of pineal research*, 71(3), e12758. doi.org/10.1111/jpi.12758.

### Examination of Numerical Changes in Goat and Buffalo Population in TRB1 Region with Cluster Analysis

Murat ÇİMEN<sup>1</sup>, Alper GÜVEN<sup>2\*</sup>

#### Öne Çıkanlar:

- Hayvancılık
- Keçi

M

#### Anahtar Kelimeler:

- Keçi
- Manda
- TRB1 bölgesi
- anda
- Bölge
- Kümeleme analizi
- Kümelemeanalizi

#### ÖZET:

Bu çalışmada TRB1 bölgesinde keçi ve manda yetiştiriciliği alanında hayvan sayısı değişimlerinin belirlenmesinde kümeleme analizi kullanımının etkinliği test edilmiştir. Araştırmada kullanılan keçi ve manda sayıları TÜİK'in 2004-2023 yılları arasında tuttuğu kayıtlardan elde edilmiştir. Kümeleme analizi sonuçlarına göre 2004-2023 yılları arasında Elazığ ve Bingöl illerindeki manda sayılarının Malatya ve Tunceli illerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Belirtilen yıllara göre keçi sayısı bakımından Bingöl ili diğer illere göre yüksek bulunurken, en düşük değerlerin Malatya ilinde olduğu tespit edilmiştir. Yıllara göre analiz yapıldığında TRB1 bölgesi illerinin 2004-2006 yıllarına ait manda sayıları sonraki yıllardan daha yüksek bulunmuştur. Diğer ifadeyle manda sayılarının 2007 yılından itibaren TRB1 bölgesinde azalmakta olduğu anlaşılmaktadır. TRB1 bölgesinde 2012-2023 yılları arası keçi sayıları 2004-2011 yıllarından yüksek bulunmuştur. Buna göre 2012 yılından sonra günümüze kadar geçen dönemde TRB1 bölgesinde keçi sayılarında artış olduğu söylenebilir. TRB1 bölgesinde manda ve keçi sayıları bakımından illere ve yıllara göre görülen farklılıklar dikkate alınarak uygun düzenlemelerin yapılması gerekmektedir. Bu çalışmada iller ve yıllara göre hayvan sayılarındaki farklılıkların belirlenmesinde kümeleme analizinin başarılı bir şekilde kullanılabildiği görülmüştür.

### Examination of Numerical Changes in Goat and Buffalo Population in TRB1 Region with Cluster Analysis

#### Highlights:

- AnimalHusbandry
- Goat
- Buffalo
- Region
- Clustering analysis

#### Keywords:

- Goat
- Buffalo
- TRB1 region
- Clustering analysis

#### ABSTRACT:

In this study, the effectiveness of using cluster analysis in determining the changes in the number of animals in the field of goat and buffalo breeding in the TRB1 region was tested. The numbers of goats and buffalos used in the research were obtained from the records kept by TÜİK between 2004 and 2023. According to the cluster analysis results, the numbers of buffalos in Elazığ and Bingöl provinces was found to be higher than Malatya and Tunceli provinces between 2004 and 2023. According to the specified years, while Bingöl province was found to be higher than other provinces in terms of the numbers of goats, it was determined that Malatya province had the lowest values. When analyzed by year, the numbers of buffalos in the provinces of the TRB1 region for the years 2004-2006 was found to be higher than the following years. In other words, it is understood that the numbers of buffalos has been decreasing in the TRB1 region since 2007. In the TRB1 region, goat numbers between 2012-2023 were found to be higher than those between 2004-2011. Accordingly, it can be said that there has been an increase in the number of goats in the TRB1 region since 2012. In the TRB1 region, appropriate regulations need to be made, taking into account the differences between provinces and years in terms of the numbers of buffalos and goats. In this study, it was seen that cluster analysis could be used successfully in determining the differences in animal numbers according to provinces and years.

<sup>1</sup> Murat ÇİMEN (Orcid ID: 0000-0003-4290-2718), CMN Center for Statistics and Scientific Research, Çorum, Türkiye

<sup>2</sup> Alper GÜVEN (Orcid ID: 0009-0007-6698-9754), Munzur University, GSTM Faculty, Department of Gastronomy and Culinary Arts, Tunceli, Türkiye

\*Corresponding Author: Alper GÜVEN, e-mail: agueven@munzur.edu.tr

## INTRODUCTION

Turkey has a great potential in terms of product diversity and quantity in agricultural production. Rational and planned use of existing resources will make the country stronger in the international competitive environment. Achieving this will be possible by determining and implementing policies appropriate to current conditions (Kaymakçı and Taşkın, 2008).. Examining the current situation at the regional and provincial level and carrying out the necessary studies will ensure that resources are used more efficiently in terms of national and international competition. In order to increase productivity by region in the country, appropriate agricultural policies must be determined and implemented as soon as possible (Anonymous, 2007). According to 2023 data, there are 10.3 million goats and 162 thousand head of buffalo in Turkey (TUIK, 2024). It is necessary to increase the number of existing animals by encouraging animal husbandry (Keskin, 2022). Determining the current situation of our country's animal husbandry by analyzing it with current research is of great importance in terms of the direction to be given to animal husbandry (Semerci and Çelik, 2016). It is noteworthy that descriptive statistical methods have been used predominantly in the studies carried out so far in the field of animal husbandry in our country (Vural and Fidan, 2007; Ergün and Bayram, 2021). However, it is possible to gain different perspectives on the relevant data by using different statistical methods. Cluster analysis, one of the non-parametric methods, is an effective method for analyzing existing data according to research groups (Hinton et al., 2004). In this research, the effectiveness of using cluster analysis on data related to goat and buffalo numbers will be tested. A detailed explanation of the statistical method used in this study based on the data will make a great contribution to future research on animal production in our country.

## MATERIALS AND METHODS

Data expressing the amounts of buffalo and goats raised in the provinces of the TRB1 region (Bingöl, Elazığ, Malatya, Tunceli) were obtained from the records kept by TUIK between 2004 and 2023 (TUIK, 2024). In TUIK data, data on the quantities of buffalos and goats before 2004 could not be found. Years before these years could not be included in the research due to lack of data. The number of buffalos for the TRB1 region and the provinces of this region are given in Table 1.

**Table 1.** Number of buffalos in TRB1 region provinces by year

Years	Bingöl	Elazığ	Malatya	Tunceli	TRB1 (Provinces Total)
2004	457	698	0	0	1155
2005	476	713	0	115	1304
2006	130	627	0	0	757
2007	90	130	0	0	220
2008	50	149	0	0	199
2009	65	156	0	0	221
2010	78	147	0	0	225
2011	101	40	0	0	141
2012	166	38	0	0	204
2013	192	32	0	0	224
2014	168	41	0	0	209
2015	122	45	0	0	167
2016	115	85	0	0	200
2017	241	53	10	0	294
2018	190	58	13	0	248
2019	160	67	13	0	227
2020	166	68	21	0	255
2021	124	68	16	9	217
2022	74	84	10	11	179
2023	78	93	9	7	187
Total	3243	3392	92	142	

The data of goats for the TRB1 region and the provinces of this region are shown in Table 2.

**Table 2.** Number of goats in TRB1 region provinces by year

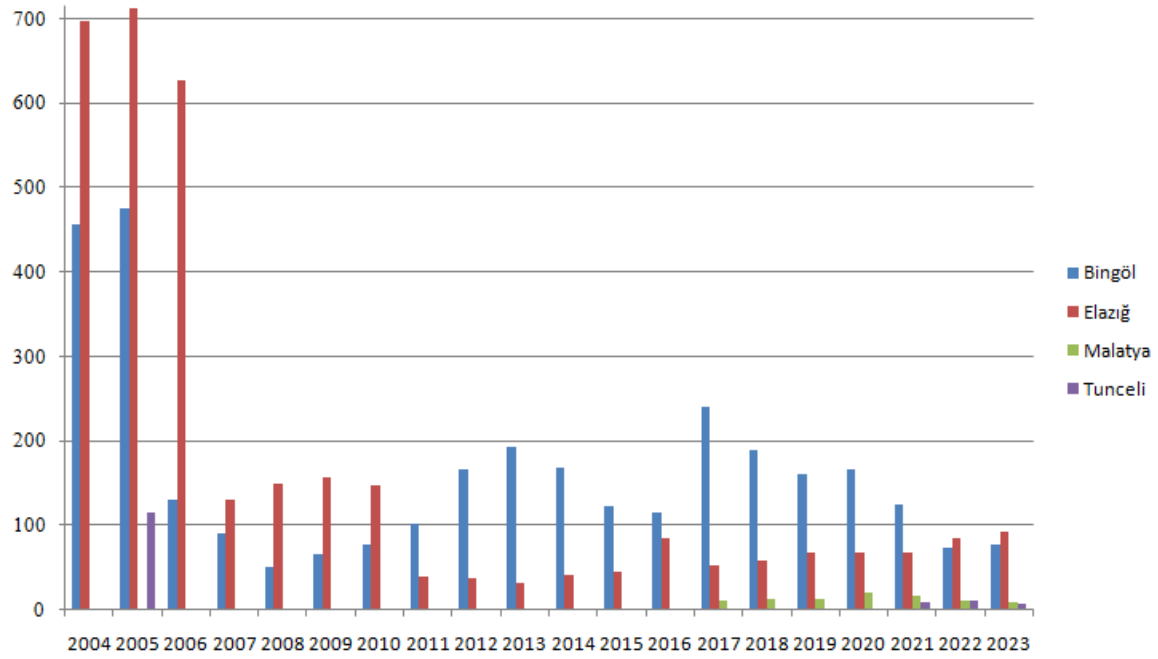
Years	Bingöl	Elazığ	Malatya	Tunceli	TRB1 (Provinces Total)
2004	175.911	69.597	39.382	60.398	345.288
2005	151.197	71.541	37.653	66.573	326.964
2006	181.608	70.118	38.360	66.974	357.060
2007	134.066	69.322	40.272	63.041	306.701
2008	124.033	61.599	31.786	52.079	269.497
2009	74.740	48.020	31.115	46.446	200.321
2010	80.453	28.022	38.417	46.047	192.939
2011	122.519	50.532	37.986	59.576	270.613
2012	140.800	74.480	50.793	98.434	364.507
2013	154.879	59.690	54.795	127.155	396.519
2014	166.772	70.513	58.671	117.462	413.418
2015	169.157	81.943	65.771	120.889	437.760
2016	173.805	82.982	60.347	99.057	416.191
2017	156.181	94.152	70.669	75.530	396.532
2018	147.682	113.899	69.211	86.918	417.710
2019	168.486	119.375	71.904	100.887	460.652
2020	191.553	141.778	64.564	106.336	504.231
2021	174.619	181.123	65.002	118.954	539.698
2022	170.043	156.425	61.525	121.808	509.801
2023	163.059	109.239	56.346	103.700	432.344
Total	3.021.563	1.754.350	1.044.569	1.738.264	

Cluster analysis method was used to determine the distribution of the data obtained in the study by provinces and years. In cases where the number of N is insufficient ( $n < 30$ ), non-parametric tests are preferred (Ntoumanis, 2005). In cases where the number N is less than 30, cluster analysis is a non-parametric test method that can be used effectively in comparisons between treatment groups. This analysis method is an effective technique that allows seeing in detail how the treatment groups are distributed according to their numerical differences. When determining these differences, comments are made on the basis of the distribution of main clusters and sub-clusters of main clusters (Box et al., 2005; Kaps and Lamberson, 2004). SPSS 18 package program was used to analyze the data obtained from the research (Field, 2017).

## RESULTS AND DISCUSSION

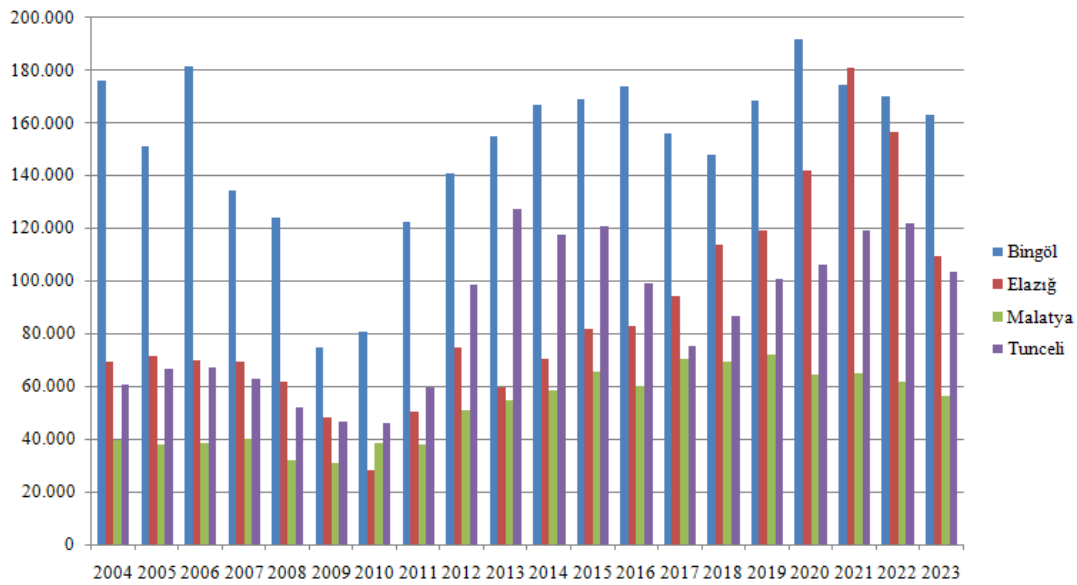
When Figure 1 is examined, the highest number of buffaloes in 2004 was seen in Elazığ province. In 2023, the highest number of buffaloes was determined in Elazığ province, and the lowest number was determined in Tunceli province.

It is seen that the total number of buffaloes in TRB1 region, which was over 1000 in 2004 and 2005, dropped well below this number in the following years. It is noteworthy that this figure has fallen below 200 by 2023. It is seen that the number of buffaloes in Malatya and Tunceli provinces is almost negligible over the years. It is noteworthy that the interest in buffalo breeding has gradually decreased over the years for all provinces. This is an important issue that should be emphasized for the future of animal husbandry in the region.



**Figure 1.** Column chart of buffaloes in TRB1 region provinces by year

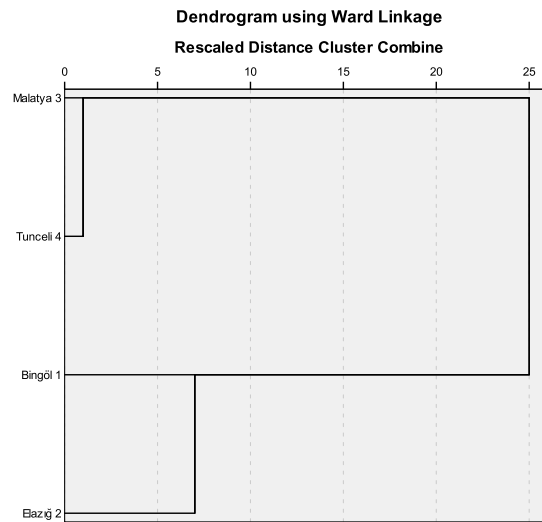
When the research data is examined, the numbers of goats by province are presented in Figure 2. In 2004, the highest number of goats was seen in Bingöl province and the lowest in Malatya province. In 2023, the highest number of goats was determined in Bingöl province, while the lowest amount was again obtained in Malatya province.



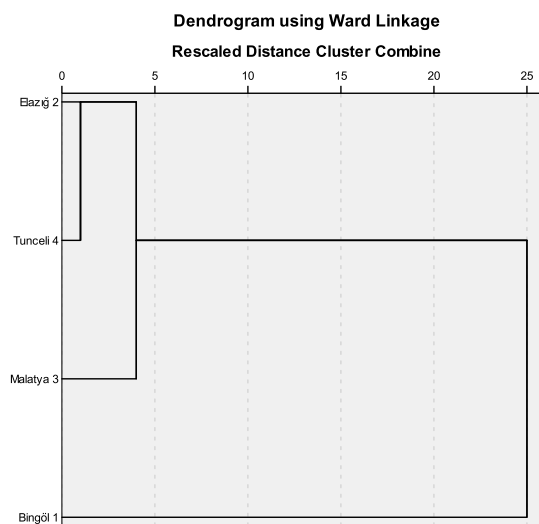
**Figure 2.** Column chart of goats in TRB1 region provinces by year

When Figure 3 is examined, in terms of buffalo numbers, Elazığ and Bingöl provinces are in the 1st main cluster, and Malatya and Tunceli provinces are in the 2nd main cluster. The number of buffaloes in the provinces of Elazığ and Bingöl in the 1st main cluster is higher than in the provinces in the other cluster.





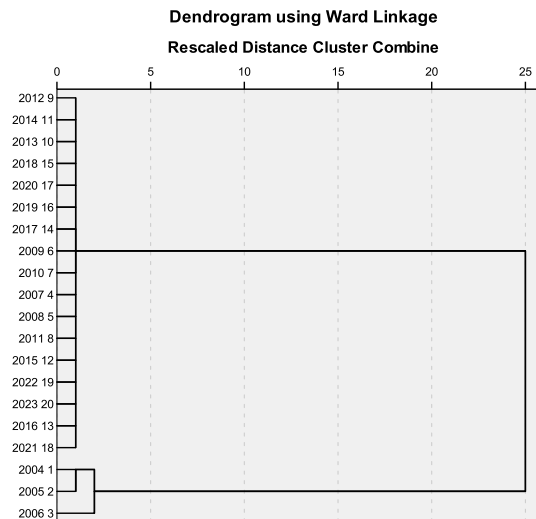
**Figure 3.** Cluster analysis by province in terms of buffalo numbers



**Figure 4.** Cluster analysis by province in terms of goat numbers

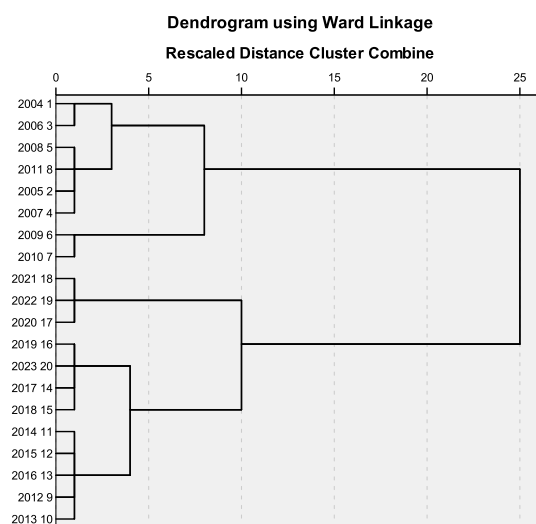
Looking at Figure 4, two main clusters can be seen by province in terms of goat numbers. The first main cluster consists of Bingöl province, and the number of goats in this province was found to be higher than the other provinces in the second main cluster. The second main cluster consists of two sub-clusters. Elazığ and Tunceli provinces are located in the first sub-cluster of the second main cluster, and the numbers of goats in these provinces were found to be similar. Malatya province constitutes the second sub-cluster of the first main cluster and is the province with the lowest number of goats.

When the years in Figure 5 are examined in terms of buffalo numbers, two main clusters stand out. The first main cluster covers the years 2004-2006. The second main cluster consists of other years. When Figure 5 is examined, it is seen that the years 2004-2005, which is the second sub-cluster of the first main cluster, are statistically similar to each other in terms of buffalo numbers. However, it is seen that these two years have lower values than 2006, which constitutes the first sub-cluster of the first main cluster. In this case, while the highest value in the first main cluster was seen in 2006, all years forming the first main cluster (2004-2006) showed statistically higher values than all other years forming the second main cluster.



**Figure 5.** Cluster analysis for buffalo numbers by year

According to Figure 6, two main clusters stand out in terms of goat numbers. The first main cluster covers the years 2012-2023. The second main cluster includes the years 2004-2011. When the evaluations are made on the main clusters, it is understood that the years 2012-2023, which constitute the first main cluster, have higher values than the years 2004-2011, which constitute the second main cluster. When evaluated within the cluster, it was seen that the highest values were in the years 2020-2022, which is the first sub-cluster of the first main cluster. Within the second main cluster, the lowest values belong to the years 2009-2010, which constitute the second sub-cluster. The years 2020-2022, which is the first sub-cluster of the first main cluster, have similar values among themselves and contain the highest values compared to other years. The second subset, 2017-2019 and 2023 years, also has similar figures among themselves. It can be seen from the figure that the third subset, 2012-2016 years, also has similar values among themselves.



**Figure 6.** Cluster analysis for goat numbers by year

In general, when we look at the analysis results, it is seen that efficient results are obtained from the cluster analysis method used if the number  $n$  is less than 30 (Box et al., 2005; Kaps and Lamberson, 2004). In cases where the number of  $N$  is insufficient ( $n < 30$ ), non-parametric tests are preferred (Ntoumanis, 2005). According to the cluster analysis results, the number of buffalos in Elazığ and Bingöl provinces was found to be higher than Malatya and Tunceli provinces between 2004-2023. According to the specified years, while Bingöl province was found to be higher than other

provinces in terms of the number of goats, it was determined that Malatya province had the lowest values. When analyzed by year, the number of buffalos in the TRB1 region provinces for the years 2004-2006 was found to be higher than the following years. In other words, it is understood that the number of buffalos has been decreasing in the TRB1 region since 2007. In the TRB1 region, goat numbers between 2012-2023 were found to be higher than 2004-2011. Accordingly, it can be said that there has been an increase in the number of goats in the TRB1 region since 2012. This increase in goat numbers is important. Because, it is reported that by the end of the 2020s, the demand for milk and especially sheep milk in the world will increase excessively (Hocquette and Gigli, 2005). At this point, it is important to further increase goat production in the TRB1 region. When looking at the results of this research, the efficiency of cluster analysis is clearly seen. Cluster analysis is a useful method that brings different perspectives to the research by distributing groups into main clusters and sub-clusters (Leech et al., 2005; Saunders et al., 2009). The purpose of cluster analysis is to create different clusters according to the values of the treatment groups. Different interpretations can be obtained depending on the distribution of treatment groups into main clusters and sub-clusters and the examined characteristics of these treatment groups (Christian et al., 2016). When previous studies are examined, it is noted that when interpreting animal production data in terms of features such as year, province and region, the numerical changes of the numerical values in the data set are mainly considered (Kandemir and Taşkın, 2022; Şahin et al., 2011). However, in cluster analysis, main clusters and sub-clusters are created by considering the values that make up these data sets, thus providing the opportunity to make statistical interpretations between the treatment groups distributed in the clusters (Romesburg, 1984). In the TRB1 region, appropriate regulations need to be made, taking into account the differences between provinces and years in terms of the number of buffalos and goats. In this study, the effectiveness of using cluster analysis on data obtained from small ruminants was tested. The current study was conducted for the TRB1 region. However, it is of great importance to conduct similar research in all other regions of Turkey and add it to the literature. These studies, which will be handled by region, should be handled not only in the field of animal husbandry but also in many scientific fields such as plant production, engineering, health and social sciences. Cluster analysis is a very useful method in obtaining differences that can be seen on the basis of years and regions (Can, 2023).

## CONCLUSION

When the research results were examined, it was seen that cluster analysis provided effective results. The statistical method (Cluster analysis) used in this research and the results obtained by applying this method will contribute to future studies on animal production. Using new statistical methods that will provide different perspectives instead of known statistical methods is of great importance in obtaining useful information. The cluster analysis used in this study provided results that support this explanation. Although cluster analysis is a frequently used method in the field of social sciences, it is rarely used in the field of science. With this research, we tried to show that cluster analysis can be used efficiently in the field of science. Studies similar to this study, which was conducted using cluster analysis in the TRB1 region, need to be examined in other regions of our country and other animal species. Thus, it will be possible to access information that is missing in the literature.

## Conflict of Interest

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

### Author's Contributions

The authors declare that they have contributed equally to the article

### REFERENCES

- Anonymous, (2007). TR9 Doğu karadeniz bölgesi tarım mastır planı. Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Strateji Geliştirme Başkanlığı, Ankara.
- Box, G.E.P., Hunter, J.S. & Hunter, W.G. (2005). *Statistics for experimenters. Design, innovation, and discovery*. Second Edition. Wiley interscience. A John Wiley&Sons, Inc., Publication. ISBN-13 978-0471-71813-0.
- Can, M.F. (2023). A cluster analysis on the potential of livestock farming: Türkiye in a global context. *Tropical Animal Health and Production* .55(5), 338-350. DOI:10.1007/s11250-023-03761-7.
- Christian, H., Meila, M., Murtagh, M. & Rocci, R. (2016). *Hand book of cluster analysis*. Taylor and Franchis Group. CRC Press. ISBN: 13:978-1-4665-5189-3.
- Ergün, O.F. and Bayram, B. (2021). Türkiye’de hayvancılık sektöründe yaşanan değişimler. *Journal of Bahri Dagdas Animal Research*, 10(2), 158-175.
- Field, A. (2017). *Discovering statistics using IBM SPSS Statistics*. Sage Publications. ISBN: 9781526422965,1526422964. Pp.1104.
- Hinton, P.R., Brownlow, C., McMurray, I. & Cozens, B. (2004). *Spss explained*. ISBN: 0-233-64259-7. New York NY 10016. USA.
- Hocquette, J.F. & Gigli, S. (2005). *The challenge of quality*. In: Hocquette JF, Gigli S (Eds). Indicators of milk and beef quality. EAAP Publication no 112, Wageningen Academic Publishers. Wageningen, Netherland, pp. 13-22.
- Kandemir, Ç. and Taşkın, T. (2022). Türkiye’de koyun ırklarının mevcut durumu ve geleceği: Karadeniz bölgesi. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. 27 (1), 101-112.
- Kaps, M. & Lamberson, W.R. (2004). *Biostatistics for animal science*. CABI Publishing. ISBN 0 85199 820 8. UK.
- Kaymakçı, M. and Taşkın, T. (2008). Türkiye koyuncululuğunda melezleme çalışmaları. *Hayvansal Üretim*, 49(2), 43-51.
- Keskin, G. (2022). Türkiye’de hayvancılığın sürdürülebilirliğine ilişkin makro verilerin analizi. *Hayvan Bilimi ve Ürünleri Dergisi*. 5(2), 81-94.
- Leech, N.L., Barrett K.C. & Morgan, G.A. (2005). *Spss for intermediate statistics: Use and preperation*. Second ed. Lawrence Erlbaum Associates, Inc. ISBN: 0-8058- 4790-1.
- Ntoumanis, N.A. (2005). *Step-by-step guide to SPSS for sport and exercise studies. Published in the USA and Canada by Routledge Inc*. ISBN: 0-415-24978-3. (Print Edition) 29 West 35 th Street, New York, NY 10001.
- Romesburg, H.C. (1984). *Cluster analysis for researchers*. Lifetime Learning Publications. 10 Davis Drive Belmont California. 94002. ISBN:978-0534032487 Pp334.
- Saunders, M. & Lewis, P. (2009). *Thornhill, A. research methods for business students*. Fifth Edition. ISBN: 978-0-273-71686-0. England.
- Semerci, A. and Çelik, A.D. (2016). Türkiye’de küçükbaş hayvan yetiştiriciliğinin genel durumu. *MKÜ Ziraat Fakültesi Dergisi*, 21(2),182-196.
- Şahin, A., Ulutaş, Z., Yıldırım, A., Şirin, E. and Aksoy, Y. (2011). Türkiye hayvancılığı. *GOÜ, Ziraat Fakültesi Dergisi*, 28(2), 159-169
- TUIK, (2024). Türkiye İstatistik Kurumu. 2002-2024 Yılları arası küçükbaş hayvancılık verileri. Ankara. <https://data.tuik.gov.tr/Kategori/GetKategori?p=tarim-111&dil=1> Date Accessed 30.06. 2024..
- Vural, H. and Fidan, H. (2007). Türkiye’de hayvansal üretim ve hayvancılık işletmelerinin özellikleri. *Tarım Ekonomisi Dergisi*, 13(2), 49-59.