

Cystoseira (Ocrophyta) *sensu lato* 'nın Sinop Kıyılarında Biyoçeşitliliğinin Moleküler ve Morfolojik Olarak Tanımlanması ve Biyokütlesinin Atıksu Arıtımında Biyosorbent Olarak Kullanımının Araştırılması

Molecular and Morphological Identification of *Cystoseira* (Ocrophyta) *sensu lato* Biodiversity in Sinop Coasts and Investigation of Its Use as a Biosorbent in Wastewater Treatment

Fatih Gümüş^{1*}, Dilek Gümüş², Elif Tezel Ersanlı¹

¹Sinop Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Sinop, Türkiye

²Sinop Üniversitesi, Yapı İşleri Teknik Daire Başkanlığı, Sinop, Türkiye

*Sorumlu Yazar: lakustrin@gmail.com

Received: 29.11.2022

Accepted: 21.02.2023

Published: 01.06.2023

How to Cite: Gümüş, F., Gümüş, D., & Tezel Ersanlı, E. (2023). *Cystoseira* (Ocrophyta) *sensu lato* 'nın Sinop kıyılarında biyoçeşitliliğinin moleküler ve morfolojik olarak tanımlanması ve biyokütlesinin atıksu arıtımında biyosorbent olarak kullanımının araştırılması. *Acta Aquatica Turcica*, 19(2), 109-124. <https://doi.org/10.22392/actaquatr.1211893>

Özet: *Cystoseira sensu lato* (*s.l.*) türleri kıyasal deniz ekosistemlerinin çok önemli bileşenlerindedir. Ekolojik önemlerine rağmen bu makroalglerin taksonomisi henüz tam olarak çözümlenmiş değildir. Bu çalışmada Sinop kıyılarından toplanan *Cystoseira s.l.* türlerinin moleküler ve morfolojik teşhisleri yapılmış ve iki tür *Gongolaria barbata* (Stackhouse) Kuntze ve *Ericaria bosporica* (Sauvageau) D.Serio & G.Furnari ile temsil edildiği görülmüştür. Çalışmanın kapsamında alg atıklarının atıksu arıtımında Cr⁺⁶ giderim performansı ele alınmış karakterizasyon, biyosorpsiyon kinetiği ve izotermleriyle ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Başlangıç konsantrasyonu, pH, temas süresi gibi temel parametrelerin biyosorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Biyosorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeliyle ve yalancı ikinci derece kinetik model ile daha uyumlu olduğu görüldü. Uyumlu olan her iki modelde de korelasyon katsayıları 0.99'un üzerindeydi. Optimum koşullardaki biyosorpsiyon kapasitesi 41,23 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Çalışmanın sonuçlarına göre atık alg biyokütlesi atıksulardan Cr⁺⁶ gideriminde etkin bir biyosorbent olarak değerlendirilebilir.

Anahtar kelimeler

- Karadeniz
- *Cystoseira*
- Moleküler
- Biyosorpsiyon
- Ağır metal

Abstract: *Cystoseira sensu lato* (*s.l.*) species are very important components of coastal marine ecosystems. Despite their ecological importance, the taxonomy of these macroalgae has not been fully elucidated. In this study, *Cystoseira s.l.* collected from the Sinop coast were diagnosed molecularly and morphologically and found to be represented by two species, *Gongolaria barbata* (Stackhouse) Kuntze and *Ericaria bosporica* (Sauvageau) D.Serio & G. Furnari. In this study, Cr⁺⁶ removal performance in wastewater treatment of algal wastes was discussed and characterization, biosorption kinetics, and isotherms studies were performed. The effects of basic parameters such as initial concentration, pH, and contact time on biosorption capacity were studied and evaluated. The biosorption data were found to be in better agreement with the Freundlich isothermal model and the pseudo-second-order kinetic model. The correlation coefficients were above 0.99 for both congruent models, and the biosorption capacity under optimal conditions was found to be 41.23 mg g⁻¹. According to the results of the study, waste algal biomass can be considered as an effective biosorbent for the removal of Cr⁺⁶ from wastewater.

Keywords

- Black Sea
- *Cystoseira*
- Molecular
- Biosorption
- Heavy metal

1. GİRİŞ

Kıyı deniz ekosistemleri, son derece yüksek biyolojik çeşitliliğe ve zenginliğe sahip bölgelerdir (Iveša vd., 2016). Bu ekosistemlerdeki makroalgler, özellikle bazı kahverengi alglerin kanopi oluşumu, kıyı bölgelerinde geniş bir organizma yelpazesini destekleyen ve sağladıkları hizmetler açısından karasal ormanlarla karşılaştırılabilecek benzersiz habitatlar oluştururlar. Aynı zamanda yeterince kullanılmayan potansiyel besin kaynağıdır (Wolf, 2012; Capdevila vd., 2016; Gianni vd.,



2017). Kanopi oluşturan fukoid *Cystoseira s.l.* türleri birçok organizma için biyojenik yapı, yiyecek ve barınak sağlar. Ayrıca besin ağlarını ve biyolojik çeşitliliği teşvik ederek denizlerin korunmasında önemli rol oynar (Taşkın vd. 2012; Cheminée vd., 2013; Anonymus, 2018; Piazzini vd., 2018). Son yıllarda Akdeniz’ de antropojenik faktörlerin etkisiyle *Cystoseira s.l.* türleri için önemli miktarda habitat kaybı söz konusudur (Lucia vd., 2020), Benzer şekilde Karadeniz’ deki *Cystoseira s.l.* topluluklarında da insan etkisine bağlı bozulmalar ve bölgesel yok oluşlar gözlenmektedir. Hatta Karadeniz’in kuzeyinde neredeyse tamamen ortadan kalktığı bölgeler bildirilmiştir (Sadogurska vd., 2021). *Cystoseira s.l.* cinsinin hakim olduğu habitatların önemi, uluslararası toplum tarafından kabul edilerek uluslararası yasa ve sözleşmelerin korunması altına alınmıştır (Habitat Direktifi "92/43 / EEC"). *Cystoseira s.l.* habitatlarının genel durumu, Avrupa Birliği Çerçeve Direktifleri’ ne göre (2000/60 / EC; 2008/56 / EC), kıyı ekosistemlerinin ekolojik kalite göstergelerinden biridir. Hassas kahverengi alg *Cystoseira s.l.* türleri bozulmamış bölgelerde yaygındır (Taşkın vd, 2020). Bazı türleri, Bern Sözleşmesi Ek I’de (Anonymus, 2018) sıkı bir şekilde korunmaktadır. *Cystoseira s.l.* türleri Karadeniz’de kıyıdaş ülkeler tarafından hazırlanan ve 21 Nisan 1992’de imzalanan Bükreş Sözleşmesinin “Karadeniz’de Biyolojik Çeşitliliğin ve Peyzajın Korunması Protokolü” ne “Karadeniz için önemli tür” olarak dahil edilmiştir. Ekolojik önemine rağmen, taksonomisi hala tam olarak çözümlenmemiştir (Rožić vd., 2012). Geleneksel olarak cinsin sınıflandırılmasında (tallus yapısı, gami tipi, özelleşmiş yapılar vb.) morfolojik karakterler dikkate alınmaktadır (Roberts, 1967; Taşkın ve Öztürk, 2005). *Cystoseira s.l.*, çoğunlukla morfolojik varyasyonlarla farklı ekolojik koşullara büyük ölçüde uyum sağlayabilir. Bu uyum yeteneği nedeniyle *Cystoseira s.l.* ekomorflarının, türlerin ortalama morfolojisinden büyük ölçüde farklılık göstermesi yaygın bir durumdur. Ortaya çıkan bu durum, hangi morfolojik varyasyonun ekolojik koşullara bir adaptasyon olduğunu ve hangisinin farklı bir türün özelliği olduğunu ayırt etmeyi zorlaştırır. Akdeniz’de olduğu gibi, Karadeniz’de de *Cystoseira s.l.* geniş bir morfolojik değişkenlik ile karakterize edilir (Falace ve Bressan, 2006; Sadogurska vd., 2021). Bu plastisite, bir dizi tür altı (varyete, forma vb.) takson önerilerine ve karışıklıklara, yanlış tanımlamalara yol açmıştır. Türlerin belirlenmesi, kapsamlı tanımlama anahtarlarının olmaması nedeniyle daha da zorlaşmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar moleküler yöntemlere yönelmektedir (Draisma vd., 2010; Rozic vd., 2012; Orellana vd., 2019).

Karadeniz kıyılarındaki sığ su habitatlarının çoğunda *Cystoseira sl.* cinsi kahverengi algler baskındır. Denizlerimizde gerçekleştirilen çok sayıdaki makro alg florası araştırmalarında kahverengi algler bir sınıf olarak yer almıştır (Öztürk ve Öztürk, 1988; Aysel ve Erdugan, 1995; Aysel vd., 2000, 2004, 2005a, 2005b, 2005c, 2006a, 2006b; Taşkın, 2014). Taşkın vd., (2012) tarafından Akdeniz kıyılarında yayılış gösteren *Cystoseira s.l.* türleri “The Mediterranean *Cystoseira* (with photographs)” adlı kitap da derlenmiştir. Tüney Kızılkaya ve Sukatar (2018) tarafından yapılan araştırmada Ege kıyılarında dağılım gösteren *Cystoseira s.l.*’ ye ait moleküler ve morfolojik veriler bir arada kullanılmıştır. Ancak Karadeniz kıyılarında moleküler verileri içeren bir çalışma yoktur. Literatüre göre bu cins Türkiye kıyılarında 20 tür ve 9 tür altı takson ile temsil edilmektedir. Güney Karadeniz kıyılarında ise 6 tür ve 1 tür altı takson ile temsil edildiği bildirilmiştir (Maraşhoğlu ve Gönüloğlu, 2022). Sinop ili kıyılarında yapılan üç farklı çalışmada sırasıyla 3, 6 ve 4 takson rapor edilmiştir (Aysel vd. 2000; Karaçuha ve Gönüloğlu, 2007; Taşkın, 2014). Takson sayılarındaki farklılıklar, morfolojik veriler ile DNA dizileme gibi moleküler metotların birleştirilerek kesin tür sınırlarının belirlenmesi, böylece literatürdeki şüpheli kayıtların kesinleşmesi gerekliliğini de ortaya koymaktadır.

Son dönemde yapılan moleküler filogenetik çalışmalar, cinsin polifiletik doğasının altını çizmiştir (Draisma vd., 2010). Bruno de Sousa vd. (2019) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, *Cystoseira s.l.* için filogenetik olarak iyi çözümlenmiş üç monofiletik klad tespit edilmiştir. Orellana vd., (2019) tarafından *Cystoseira sensu stricto* kladı dışındaki türler için *Treptacantha* Kutzing, 1843 ve *Carpodesmia* Greville, 1830 cinslerinin eski haline getirilmesi önerilmiştir. Öte yandan, Molinari ve Guiry (2020) gerçekleştirdikleri yeniden inceleme ile *Gongolaria* Boehmer, 1760 ve *Ericaria* Stackhouse, 1809 adlarının *Treptacantha* ve *Carpodesmia*’ ya göre önceliğe sahip olduğunu bildirmiştir. Bunun neticesinde ilgili taksonlar *Gongolaria* ve *Ericaria* cinslerinin altına taşınmıştır.

Karadeniz’in hırçın doğası gereği Sinop kıyılarında bulunan algler mevsimsel olarak deniz

tabanından sökülerek sahilde büyük yığınlar oluşturmaktadır. Bu alg yığınları atık biyokütle potansiyeli olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu atıkların çürümeye terk edilmesi yerine ekonomiye kazandırılmasına çalışmak gerek kıyı kirliliğinin önüne geçilmesi gerekse bölgeye ekonomik katkı sağlaması açısından pozitif bir yaklaşım olacaktır. Artan insan faaliyetleriyle birlikte sanayi ve teknolojiye ilerlemeler çevre kirliliğine neden olmaktadır. Madencilik, elektrikli ev aletleri, paslanmaz çelik, tekstil boya, ahşap koruma tabakaneler ve elektro kaplama tesislerinden kaynaklanan atık sular arıtılmadan alıcı ortama deşarj edildiklerinde suları altı değerlikli kromla kirlenmektedirler (Hu ve Luo, 2010). Krom, besin zincirinde biyolojik birikim eğilimi ve biyolojik olarak parçalanamayan özellikleri nedeniyle en tipik ve istenmeyen ağır metal iyonlarından biridir. Yüksek toksisitesi ve kanserojenliği büyük çevresel kaygılar getirmiştir ve uluslararası olarak en öncelikli toksik kirleticilerden biri olarak tanımlanmıştır (Qiu vd., 2020). Çeşitli endüstrilerden kaynaklanan atık sularda çok sayıda krom kalıntısı olduğundan, krom kirliliği yaygın bir çevre sorunudur ve giderimiyle ilgili çalışmalar ilgi çekmektedir. Şu anda, sulardan Cr^{+6} giderimi için en umut verici yaklaşımlardan biri, Cr^{+6} 'nın farklı adsorbanlar üzerine adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon prosesini cazip kılan en etkili faktör ekonomik ve çevre dostu adsorbanların seçimine dayanmaktadır. Bu çalışmada algerin atıksu arıtımında etkili ve verimli bir biyosorbent olarak kullanılabilirliği araştırılmış bu kapsamda işletme parametreleri optimize edilmiş ve deneysel sonuçlardan elde edilen veriler en yaygın kullanılan modellemelerle değerlendirilmiştir.

Bu çalışma Sinop ili kıyıları üst-infralittoralinde yayılış gösteren *Cystoseira (s.l.)* cinsinin klasik ve moleküler verilerinin birleştirilmesi ile tür sınırlarının belirlenmesini ve atık biyokütle ile ağır metal giderimi (Cr^{+6}) çalışmalarını kapsamaktadır.

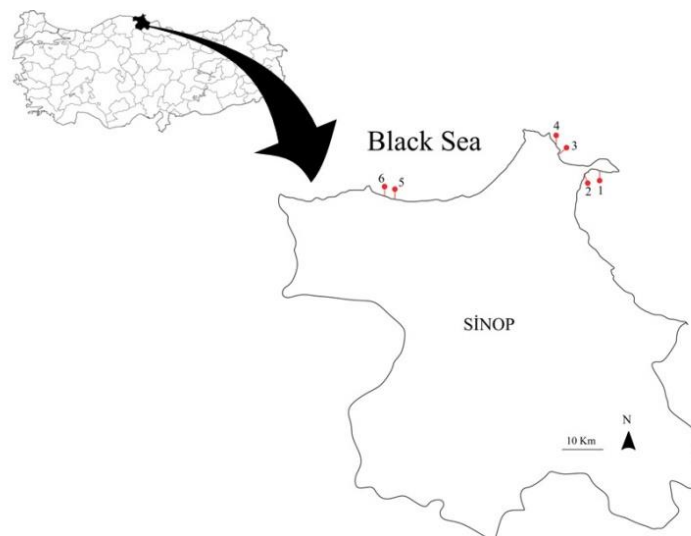
2. MATERYAL ve METOT

2.1. Örnekleme Yöntemi:

Alg örneklemeleri, 6 adet istasyondan (Şekil 1) yapılmıştır. Örnekleme istasyonlarının seçimi literature göre (Aysel vd., 2000, Karaçuha ve Gönüloğlu, 2007; Karaçuha ve Karaçuha, 2013) belirlenmiştir. Örnekler sert substratum üzerinden kazıma yöntemi ile alana en az zarar verecek şekilde plastik torbalar içine deniz suyu ile birlikte alınmıştır (Tsuda ve Abbott 1985). Toplanan örnekler safsızlıkları giderildikten sonra, morfolojik çalışmalar için formalin çözeltisinde, moleküler çalışmalar için silica jel içerisinde çalışılana kadar muhafaza edilmiştir.

2.2. Morfolojik İnceleme

Morfolojik incelemede örneklerin substrat tipi, renk, holdfast tipi, eksen tipi, tallus yüksekliği, dallanma tipi, toful ve hava kesesinin olup olmadığı ve yeri, reseptakul şekli dikkate alınmıştır (Taşkın vd., 2012).



Şekil 1. Örnekleme istasyonları.

2.3. DNA İzolasyonu, Çoğaltım ve Dizileme

Moleküler analiz için silika jel içinde kurutulmuş örneklerden 20'şer mg alınmış ve toplam hücresel DNA ekstraksiyonu ticari bir kit olan DNeasy Plant Mini Kit (Qiagen) kullanılarak, Snirc vd., 2010'un modifiye edilmiş protokolüne göre yapılmıştır. Mitokondriyal DNA (mtDNA) genomunun sitokrom oksidaz alt birim 1'i (COI) ile 23S ribosomal RNA (mt23S) geninin kısmi dizileri analiz edilmiştir (Draisma vd., 2010; Saunders, 2005; Lane vd., 2007). Gen bölgelerinin polimeraz zincir reaksiyonu (PZR) çoğaltımlarında 50 µl'lik karışım için genel olarak: 1X Green GoTaq Flexi PCR Buffer, dNTP karışımı (her bir bazdan 0.2 mM), 1.5 mM MgCl₂, Tablo 1' de belirtilen primerlerin her birinden 0.4 pmol, 1 ünite GoTaq DNA polimeraz (Promega), 0.5-1 mg kalıp DNA ve steril saf su kullanılmıştır. Çoğaltım işleminde Bruno de Sousa vd., 2019' un protokolü takip edilmiştir. Çoğaltımlar, aşağıdaki koşullarla bir Applied Biosystems SimpliAmp termal döngü cihazı kullanılarak yapılmıştır: mt23S için 10 döngü boyunca 95°C de 6 dakika; 95°C 30 sn., 64°C 30 sn., 72°C 60 sn.; 35 döngü boyunca 95°C 30 sn., 59°C 30 sn., 72°C 60 sn. ve 72°C'de 10 dakikalık bir son uzama aşaması; COI örnekleri için ise 5 döngü boyunca 95°C'de 2 dakika; 95°C'de 30 sn., 45°C'de 30 sn. ve 72°C'de 1 dakika, 35 döngü boyunca 95°C'de 30 sn., 46.5°C'de 30 sn. ve 72°C'de 1 dakika; ve 72°C de 7 dakikalık bir son uzama adımı uygulanmıştır. Elde edilen PZR ürünlerinin kontrol edilmesinde % 1'lik agaroz jel kullanılmıştır. Nükleotid dizilemeleri hizmet alımı olarak yaptırılmıştır (Macrogen inc. Korea).

2.4. Moleküler Veri Analizleri

Elde edilen PZR ürünlerinin ileri ve geri dizileri, BioEdit (Hall 1999) programı kullanılarak hizalanmış ve düzeltilmiştir. Her iki zincirden elde edilen yeni diziler, biyolojik kaynağını belirlemek için BLAST (Basic Local Alignment Search Tool) kullanılarak GenBank verileriyle karşılaştırılmıştır.

Tablo 1. Kullanılan primer çiftleri

Primerler	Gen Bölgesi	Nükleotid Dizisi (5'-3')	Kaynak
mt23S-FB	Mitokondriyal 23S	AGCGTAACAGCTCACTGACCTA	Draisma vd., 2010
mt23S-RB	Mitokondriyal 23S	CTGTGGCGGTTTAAGGTACGGTT	Draisma vd., 2010
GazF2-FW	Mitokondri	CCAACCAAYAAAGATATWGGTAC	Saunders vd., 2005
GazR2-RW	Mitokondri	GGATGACCAAARAACCAAAA	Lane vd., 2007

Filogenetik analizler için veri seti oluşturulması amacıyla, daha önceki çalışmalarda yapılan ilgili gen bölgelerine ait nükleotid dizileri ilgili veri tabanlarından (NCBI; National Center for Biotechnology Information, DDBJ; DNA Data Bank of Japan, ENA; European Nucleotide Archive ve INSDC; International Nucleotide Sequence Database Collaboration) derlenmiştir. Belirtilen genler için veri setleri oluşturulurken belirlenen taksonomik grup türlerinin dışında bir dış grup dizisi seçilmiştir. Veri setleri oluşturulduktan sonra dizilerdeki homolog bazların hizalanması için Mafft (Katoh vd., 2019) programı kullanılmıştır. Program tarafından hizalamaları yapılan veri setleri BioEdit (Hall, 1999) programı kullanılarak tekrar kontrol edilmiş, gerek görülen bölgeler düzeltilmiş ve indel bölgeleri içeren kolonlar GBLOCKS ile (Castresana, 2000) uzaklaştırılmıştır. Filogenetik analizler öncesinde veri seti için en uygun baz değişim modelleri Akaike Information Criterion (AIC: Akaike, 1974) kriterine göre jModelTest (Posada, 2008) programı kullanılarak yapılmıştır. Filogenetik ağaçların yeniden yapılandırma için maksimum olabilirlik analizi (ML) ve Bayes çıkarımı (BI) kullanılmış, ML analizleri, MEGA v. X (Kumar vd., 2018) kullanılarak 1000 tekrarlı olarak yapılmıştır. BI analizleri MrBayes (Ronquist vd., 2012) programı ile MCMC (Markov Chain Monte Carlo) testleri, 10.000.000 tekrarlı ve her 1000 nesilde bir örnekleme ile yapılmıştır. BI analiz sonuçları Tracer v1.7 (Rambaut ve diğerleri, 2018) kullanılarak değerlendirilmiş ve ilk 1.000.000 ağaç yakılmıştır.

2.5. Biyosorbent Hazırlanması

Biyosorbent olarak kullanılacak olan alg (*Cystoseira s.l.*) örnekleri önce damıtılmış deiyonize su (DDS) ile yıkanmış ve daha sonra 24 saat 60 °C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş biyokütle ev tipi

mikser kullanılarak toz haline getirilmiş ve 125-250 µm aralığında partikül boyutunu elde etmek üzere elenmiştir. Biyosorbentler herhangi bir ön işlem olmaksızın daha sonra kullanılmak üzere cam şişelerde saklanmıştır. Krom giderim deneyleri için $K_2Cr_2O_7$ ile sentetik olarak hazırlanan atık su numuneleri kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan çözeltiler stok çözeltilerin seyreltmesi ile elde edilerek pH'sı HCl (0.1 N) veya NaOH (0.1 N) ilavesiyle istenilen değere ayarlanmıştır. Biyosorbentin karakterizasyonu için kullanılan tarama elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Quanta 400F kullanılarak, kızılötesi spektrumları fourier transform-kızılötesi spektrometresi (FT-IR) (Hyperion 1000) kullanılarak kaydedilmiştir.

2.6. Kesikli Biyosorpsiyon Deneyleri

Biyosorpsiyon deneyleri, oda sıcaklığında ($24\pm 2^\circ C$) kesikli olarak gerçekleştirilmiştir. Bilinen bir biyosorbent dozu (0.1g) farklı krom konsantrasyonları içeren 100 mL'lik erlenmeyer şişelerine eklenmiş ve sabit bir hızla (150 rpm) çalkalanmıştır. Çalkalama süresinin sonunda, biyosorbentin çözeltiden ayrılması için, santrifüjlenerek sulu fazdaki Cr^{+6} iyonu konsantrasyonu bir spektrofotometre (Thermo Genesys 10 UV-Vis) kullanılarak S-difenil karbazid (DPC) yöntemi (APHA, 1995) ile belirlenmiştir. Absorbans değerleri 540 nm'de ölçülmüş, bilinmeyen çözeltilerin absorbans verileri bir kalibrasyon eğrisi kullanılarak konsantrasyon değerlerine dönüştürülmüştür. Biyosorbentle yapılan ön denemelerde kirletici için denge süresi 120 dk yeterli olmuş ve tüm deneyler denge süresinde gerçekleştirilmiştir. pH (2-6), başlangıç ağır metal iyonu konsantrasyonu ($10-50 \text{ mg L}^{-1}$), biyosorbent dozajı ($0,1 \text{ g } 100 \text{ mL}^{-1}$) belirlenen optimum koşullarda kinetik ve izoterm deneyleri gerçekleştirilmiştir. q_e (mg g^{-1}) (dengedeki adsorpsiyon kapasitesi) ve q_t (mg g^{-1}) (t anındaki adsorpsiyon kapasitesi) aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır:

$$q_t = ((C_0 - C_t) \cdot V) / m \quad (1)$$

$$q_e = ((C_0 - C_e) \cdot V) / m \quad (2)$$

C_0 (mg L^{-1}) başlangıç Cr (VI) iyonu konsantrasyonu, C_e (mg L^{-1}) dengedeki çözeltide kalan Cr (VI) konsantrasyonu, $V(L)$ çözelti hacmi, m (g) biyosorbent kütlesi.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Morfolojik İncelemeler

Türlerin morfolojik sınıflandırmasında substrat tipi, renk, holdfast tipi, eksen tipi, tallus yüksekliği, dallanma tipi, toful ve hava kesesinin olup olmadığı ve yeri, reseptakul şekli ve yeri dikkate alınmıştır. Seçilen 6 istasyondan toplam 32 örnek toplanmıştır. Bu 32 örnek içinde 4 adet morfotip CSint1, CSint2, CSint3 ve CSint4 belirlenmiştir (Şekil 2).

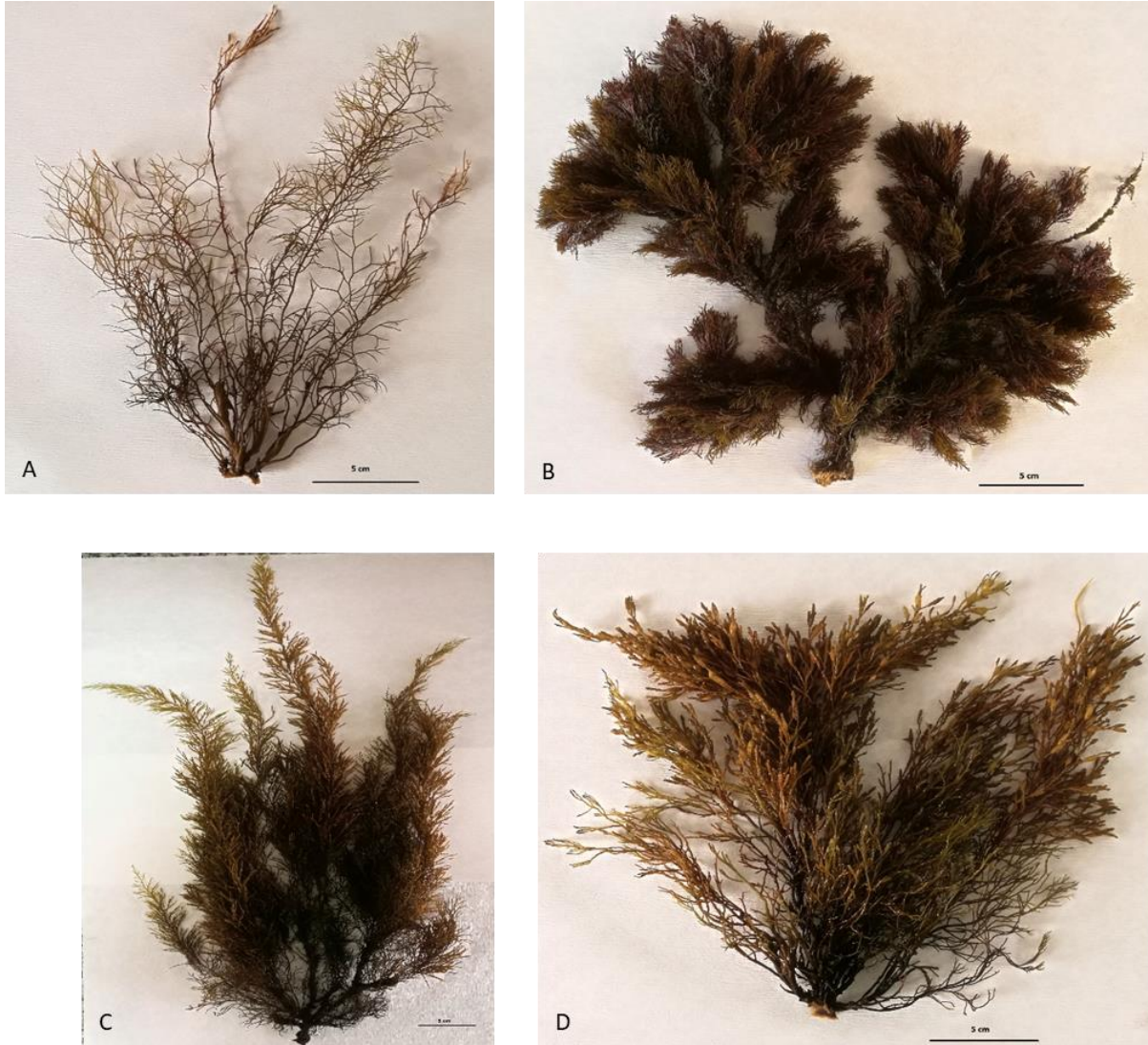
Ericaria crinita (Duby) Molinari & Guiry (CSint1), kayalık substratta, sarı-kahve renginde, konik disk - irregular holdfast tipine sahip, kaespitoz talli, eksen formu terete, tallus boyu 14-46 cm arasında değişen, tallus yüzeyi spinsiz, alternat tip dallanmaya sahiptir. Toful ve hava kesesi bulunmamaktadır. Apex çıkıntılı, reseptakulum ufak ve tuberkulat şeklindedir.

Cystoseira schiffneri Hamel (CSint2), kayalık tip substratında, kahverengi, holdfast tipi konik disk, tek saplı, kalın talli, dallar çıkıntılı/çok dallı, tallus boyu 19-47cm arasında değişen, tallus yüzeyi spinsiz, dallanma tipi alternat, birincil dallar terete, diğerleri yassıdır. Toful ve hava kesesi yoktur. Apeks çıkıntılı, reseptakul ufak yarım ay şeklinde kaydedilmiştir.

Gongolaria barbata (Stackhouse) Kuntze (CSint3), kayalık tip substratında, kahverengi, holdfast tipi konik disk, tek sapa sahip, ana eksen 5,5 cm, formu silindirik/düz, tallus boyu 21-90 cm arasında değişen, tallus yüzeyi spinsiz, dallanma tipi alternat, birincil dallar terete olarak kaydedilmiştir. Toful yoktur. Hava kesesi reseptakulum diplerindedir. Apeks yuvarlak ve etrafında çıkıntılar mevcuttur, reseptakul tuberkulat tipinde kaydedilmiştir.

Ericaria bosporica (Sauvageau) D.Serio & G.Furnari (CSint4), kayalık ve kum tipi substratta, kahverengi, holdfast tipi konik disk, eksen kaespitoz tallus-irregular, tallus boyu 25-38 cm arasında değişen, tallus yüzeyi spinsiz, dallanma tipi alternat, birincil dallar terete olarak tanımlanmıştır. Toful

yoktur. Herbir reseptakulum dibinde hava kesesi bulunmaktadır. Apex yuvarlak, reseptakul terminal, tuberkulat şeklinde kaydedilmiştir.



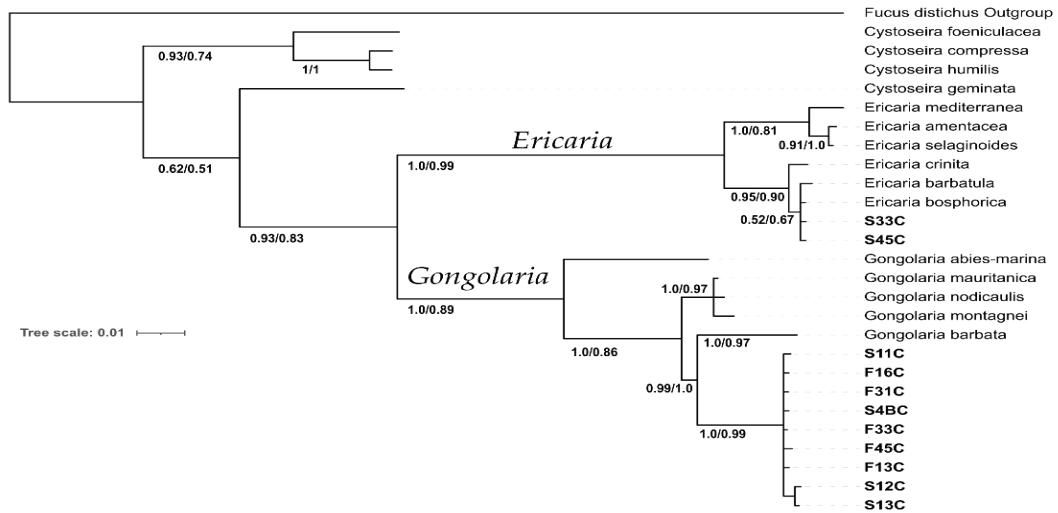
Şekil 2. Belirlenen morfotipler A: CSint1, B: CSint2, C: CSint3, D:CSint4

3.2. Moleküler Analizler

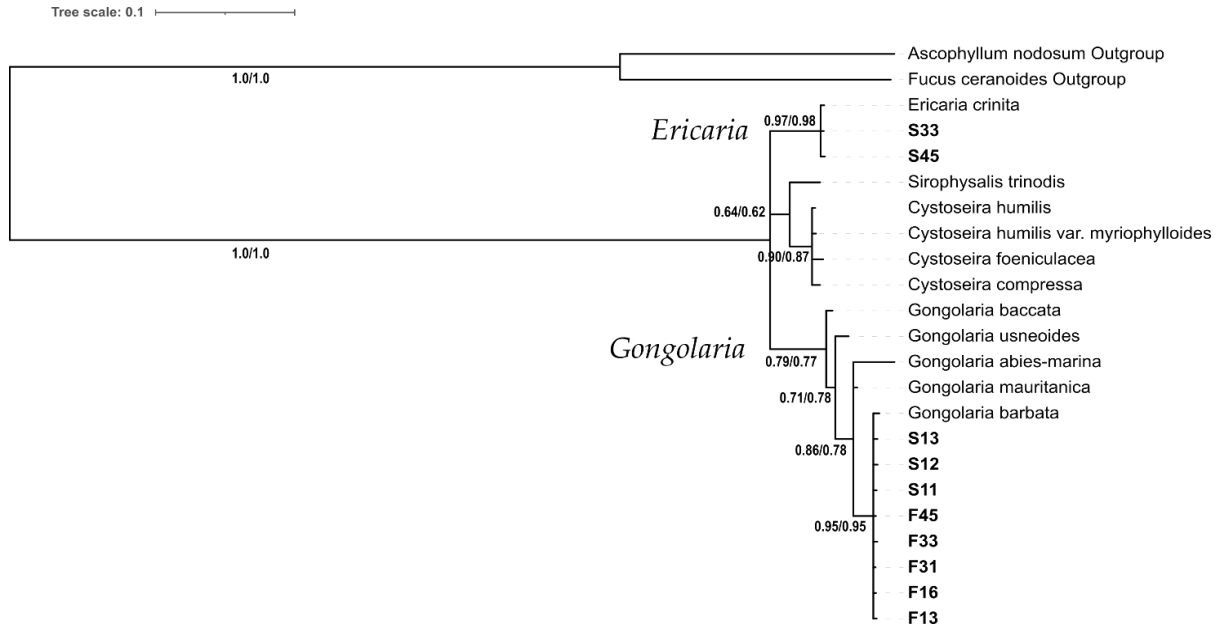
Toplanan 32 adet örneğin yukarıda belirtilen prosedür ile hücresel DNA izolasyonu gerçekleştirilmiştir. Belirlenen 4 morfotipe ait her bir gen bölgesi için yeni diziler elde edilmiştir. Genomik DNA'dan polimeraz zincir reaksiyonu ile çoğaltılan gen bölgelerinin dizilemelerinde Çizelge 1'deki primer çiftleri kullanılmıştır. NCBI (National Center for Biotechnology Information) veri tabanı üzerinden BLAST (Basic Local Alignment Search Tool) analizi yapılarak çoğaltılan genomik DNA dizileri teyit edilmiştir. BLAST analizi sonucu CSint1 ve CSint4 morfotip örneklerinin COI ve mt23S gen bölgesine ait dizileri, sırasıyla *Ericaria crinita* ve *E.bosphorica* dizileri ile benzerlik göstermiştir. Csint2 ve Csint3'e ait diziler ise *Gongolaria barbata*'ya ait diziler ile benzerlik göstermiştir. Veri tabanlarından indirilen diğer türlere ait diziler ve bir dış gurup dizisi ile hizalama işlemi sonrasında elde edilen diziler üzerinden filogenetik analizler yürütülmüştür. Son COI hizalamasının uzunluğu 627 nükleotid (nt) ve 16 türü temsil eden 27 diziden oluşmuştur.

Karadeniz ve Akdenizde incelenen *Gongolaria barbata* cinsine ait COI dizileri hemen hemen aynıdır. Ancak gerek bu çalışmada gerekse Sadogurska vd. (2021)'nin çalışmasında görüldüğü üzere

42 nolu pozisyonda Akdeniz örneklerinde sitozin (C) bulunurken Karadeniz örnekleri bulundurduğu timin (T) nükleotit ile ayrılmaktadır. Analiz edilen CSint1 ve CSint4'e ait diziler *E. bosporica* dizisi ile yüzde yüz benzerlik gösterirken, Akdeniz'den örneklenen *E. crinita* dizisi ile iki pozisyonda farklılık görülmektedir. Akdeniz'den (İtalya; kuzey Adriyatik) alınan *E. crinita*'nın 120. pozisyondaki nükleotiti T (timin) ve 468. pozisyondaki nükleotiti G (guanin) iken bu çalışmada analiz edilen örneklerde bu pozisyonlarda sırasıyla C (sitozin) ve A (adenin) nükleotitleri bulunmaktadır. COI bölgesi için gerçekleştirilen filogenetik yeniden yapılandırma (Şekil 3) *Gongolaria* cinsine ait bu çalışmada incelenen Karadeniz dizileri çok yüksek bir destekle (PP: 1,0; BS: 0,89) ayrılmıştır. Aynı şekilde *Ericaria* cinsi *Cystoseira s.l.* ve *Gongolaria* cinsinden kuvvetli bir destek (PP:1,0; BS: 0,99) ile ayrılırken Karadeniz örnekleri orta (PP:0,52; BS: 0,67) düzeyde bir destek ile Akdeniz örneğinden ayrılmıştır. Son mt23S hizalamasının uzunluğu 281 nükleotid (nt) ve 13 türü temsil eden 23 diziden oluşuyordu, Filogenetik yeniden canlandırmada mt23S dizilerinin (Şekil 4), COI analizlerine benzer şekilde CSint2 ve Csint4 dizileri *G. barbata* dizileri ile (PP:0,95; BS:0,95) birlikte gruplanmıştır. CSint1 ve CSint4 dizileri ise yine yüksek bir destek ile (PP:0,97; BS: 0,98) *E. crinita* ile bir arada gruplanmıştır. Mt23S bölgesi için Karadeniz'e ait veriler bu çalışmaya dek mevcut olmadığından iki coğrafi bölge dizileri arasında bir karşılaştırma yapılması mümkün olmamıştır. Oluşturulan filogenetik ağaçlar benzer topolojiye sahip olduğundan ML ağacı gösterimlerde kullanılmış, düğümler üzerinde sırasıyla "Bayesian posterior probability(PP)" ve "Bootstrap(BS)" destek değerleri gösterilmiştir.



Şekil 3. COI bölgesi için gerçekleştirilen filogenetik yeniden yapılandırma



Şekil 4. Mt23S bölgesi için gerçekleştirilen filogenetik yeniden yapılandırma

3.3. Cr (VI) Biyosorpsiyon Çalışmaları

3.3.1. Başlangıç pH'nın Etkisi

Çözeltideki pH değeri, biyosorpsiyon işleminin kapasitesini önemli ölçüde etkileyen parametrelerden biri olarak kabul edilir. Çözeltinin başlangıç pH'sının Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi, farklı pH'lar kullanılarak araştırılmıştır. Şekil 5 (a)'da, başlangıç çözeltisi pH'ının, 10 mg L⁻¹ Cr (VI) konsantrasyonunda ve 1.0 g L⁻¹ adsorban dozajında Cr (VI) giderimi üzerindeki etkisi görülmektedir. Cr (VI) biyosorpsiyonunun pH değerine büyük ölçüde bağlı olduğu görülmüştür. En yüksek giderim pH 3'te meydana gelmiştir. Yapılan diğer deneyler optimum pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin başlangıç pH'sı 2'den 6.0'ye yükseldiğinde, Cr (VI) adsorpsiyonu 7.25' ten 4.30 mg g⁻¹ a kadar azaltmıştır. Literatürde Cr⁺⁶ adsorpsiyonunun asidik koşullarda arttığını belirten benzer çalışmalar bildirilmiştir (Arslanoğlu v.d., 2019; Sirajudeen ve Naveen 2015; Basha v.d., 2008).

3.3.2. Temas Süresi ve Başlangıç Kirletici Konsantrasyonunun Etkisi

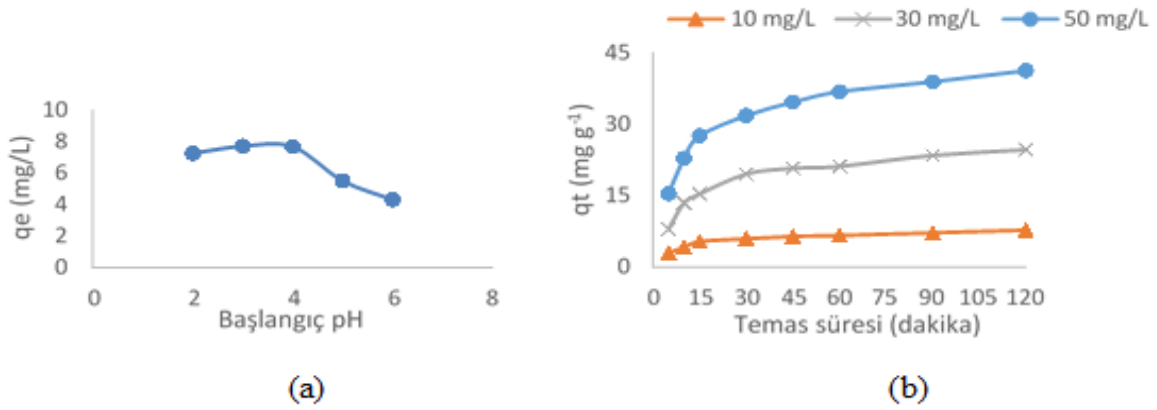
Biyosorpsiyon prosesinde önemli temel parametrelerden biri de denge süresidir. Temas süresi arttıkça boş aktif bölge sayısı azaldığından adsorpsiyon oranı azalır. Bu aynı zamanda, yüzeyin kimyasal özellikleri ile ilgilidir (Anupam vd., 2011). 10, 30 ve 50 mg L⁻¹ arasında değişen kirletici konsantrasyonları için temas süresi ile adsorpsiyon kapasitesindeki (qt) değişim Şekil 5 (b)'de gösterilmiştir. Deneylerde, temas süresinin artmasıyla adsorplama kapasitesi artmış ve yaklaşık 120 dakika sonra dengeye ulaşılmıştır. Genel olarak, Cr (VI) adsorpsiyonu ilk 30 dakika boyunca daha hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve daha sonra yavaş bir hızda ilerlemiş ve 120 dakika içinde dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonunun biyosorpsiyon kapasitesini güçlü bir şekilde etkilediği görülmektedir. Başlangıç kirletici konsantrasyonu arttıkça biyosorpsiyon kapasitesi artmıştır.

3.3.3. İzoterm ve Kinetik Çalışmaları

Çalışmalarda kullanılan doğrusal olmayan model verileri Excel® SOLVER bilgisayar programı kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan izoterm ve kinetik model denklemleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Denge verilerinin analizi, biyosorpsiyon mekanizmasını yorumlamak, biyosorpsiyon kapasitesini ve prosesin parametrelerini hesaplamak için önemlidir. Biyosorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Freundlich modellerinin, doğrusal olmayan, denklemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Çizelge 3 'den de

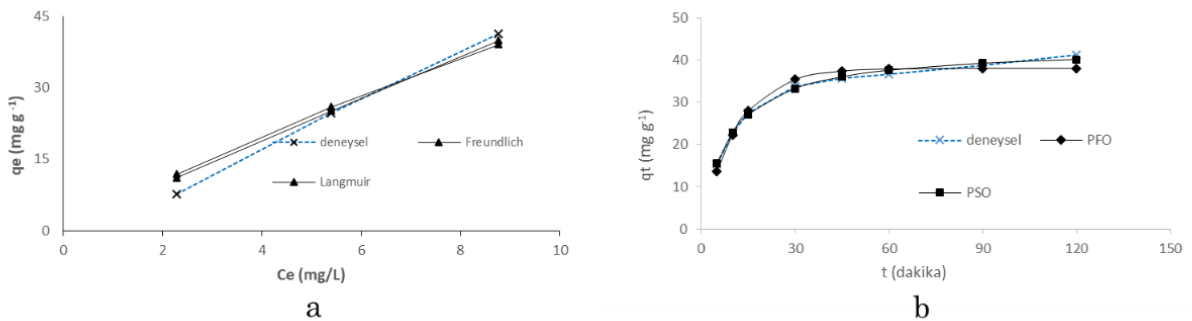
görüldüğü gibi yüksek R^2 değeri ve en düşük RMSE değerinin elde edildiği Freundlich model denklemi ile daha iyi uyum sağladığı gözlemlenmiştir (Şekil 6 (a)). q_m Langmuir tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesidir ve $204,01 \text{ mg g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Literatürde krom adsorpsiyonu için *Sargassum*, *Cystoseira indica* ve *sargassum filipendula* gibi işlem görmemiş alglerin adsorpsiyon kapasitelerinden bazıları sırasıyla $31,2$, $17,8$ ve $66,5 \text{ mg g}^{-1}$ olarak belirtilmektedir (Yang ve Chen., 2008; Basha vd., 2008; Bertagnolli vd., 2014).



Şekil 5. (a) pH'nin etkisi (b) farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresinin etkisi

Tablo 2. Çalışmalarda kullanılan model denklemleri

	Model Model	Denklemler Equation	Referans Referance
Izoterm model	Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}, RL = \frac{1}{1 + K_L C_0}$	Langmuir (1918)
	Freundlich	$q_e = K_F C_e^{(1/n)}$	Freundlich (1906)
Kinetik model	Pseudo-first order	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	Lagergren (1898)
	Pseudo-second order	$q_t = \frac{k_2 (q_e)^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	Ho and McKay (1999)
(RMSE)	$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\text{hesaplanan deger} - \text{deneysel deger})_i^2}$		



Şekil 6. Adsorpsiyon (a) izoterm ve (b) $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cr}^{+6}$ kinetik grafikleri

Tablo 3. Model parametreleri

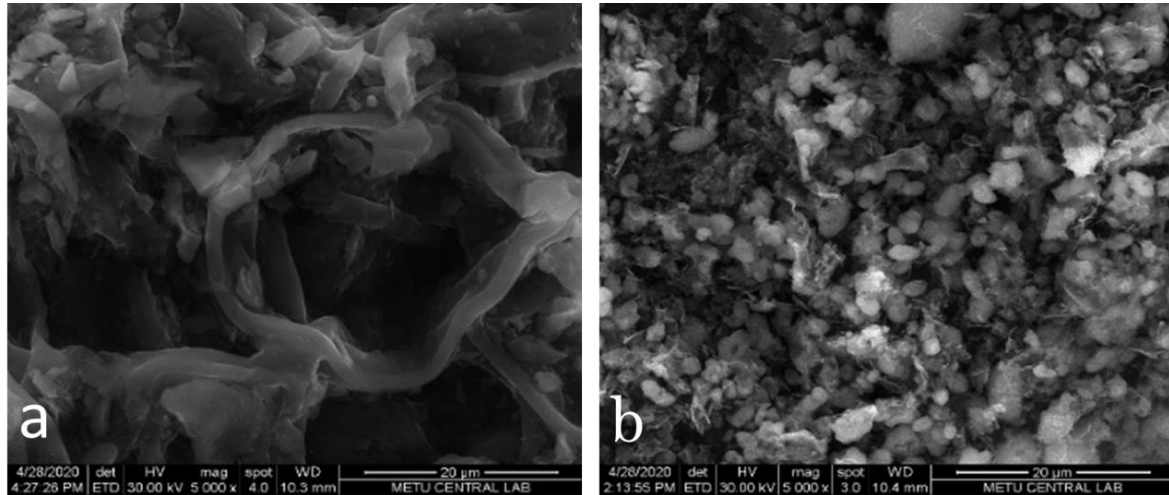
Model parametreleri		Kinetik	
İzoterm		Yalancı 1. derece kinetik (PFO)	
Freundlich		qe (mg g ⁻¹)	38.14
K _F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n-1} g ⁻¹)	5.05	k _F (min ⁻¹)	0.0884
1/n	0.9524	RMSE	1.37
RMSE	1.65	R ²	0.9659
R ²	0.9996	Yalancı 2. Derece kinetik (PSO)	
Langmuir		qe (mg g ⁻¹)	43.23
q _m (mg g ⁻¹)	204.01	k _s (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.0026
K _L (Lm g ⁻¹)	0.027	RMSE	0.46
R _L	(0.42-0.78)	R ²	0.9959
RMSE	2.19		
R ²	0.9997		

Cr (VI) giderimi için biyosorpsiyon prosesinin kinetik davranışını belirlemek için, kinetik veriler yalancı birinci dereceden (Pseudo first order (PFO)) ve yalancı ikinci dereceden (Pseudo second order (PSO)) denklemlerine uygulandı. En uygun kinetik modeli belirlemek için R² ve RMSE değerleri Tablo 3'de karşılaştırılmıştır. İlgili grafikler Şekil 6 (b)'de verilmiştir. Kinetik

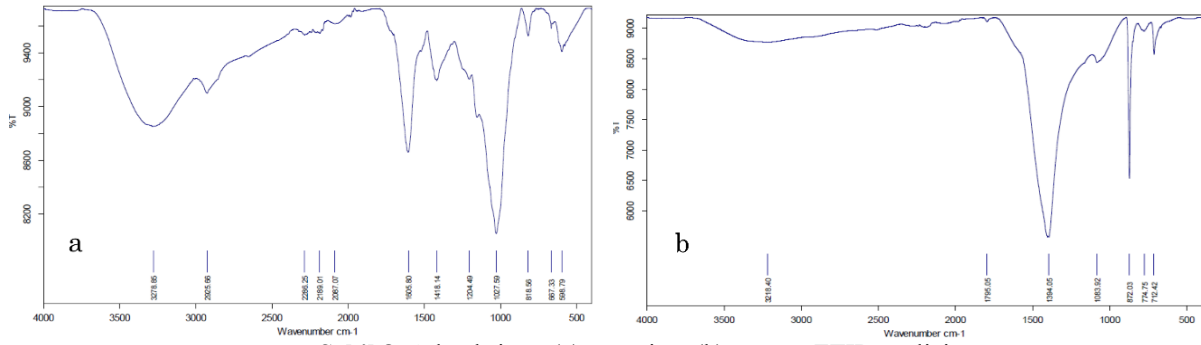
değerlendirmeler 50 mg L⁻¹ başlangıç Cr (VI) konsantrasyonu için yapılmıştır. Deneysel qe ve hesaplanan qe değerleri tabloda sunulmuştur. Görüldüğü üzere, en yüksek R² değeri ve en küçük RMSE değeri ile yalancı ikinci dereceden kinetik model ile (PSO) daha uyumlu bulunmuştur.

3.3.4. Biyosorbentın Karakterizasyonu

Biyosorbent örnekleri biyosorpsiyon öncesi ve sonrası analiz edilmiş ve karakterizasyonu yorumlanmıştır. Şekil 7 (a ve b)'de gösterildiği gibi biyosorbent yüzeylerin yapısını incelemek için SEM görüntüleri kullanıldı. Adsorban yüzeyi oldukça gözenekli, düzensiz ve pürüzlüdür. Biyosorbent bu morfolojik yapısı, Cr⁺⁶ iyonlarının biyosorpsiyonu için uygun bir biyosorpsiyon yüzeyi sağlamaktadır. Şekil 6 (b)'de gösterildiği gibi, biyosorpsiyondan sonra, biyosorbent yüzeyinde görülebilen beyaz tabaka oluşumu gözeneklerin ve yüzeyin Cr⁺⁶ ile kaplanarak değişime uğradığını göstermiştir



Şekil 7. Sem görüntüleri (a) adsorpsiyon öncesi (b) adsorpsiyon sonrası



Şekil 8. Adsorbsiyon (a) öncesi ve (b) sonrası FTIR analizi

Kahverengi alglerin hücre duvarı, genellikle bol asidik fonksiyonel grup içerir (Basha v.d., 2008). Biyosorbentin FTIR spektrumu, fonksiyonel gruplarına karşılık gelen ana bantları belirtmiştir. Özellikle 3278, 2925, 2886, 2198, 2087, 1605, 1418, 1204, 2027, 818, 667, 598 cm^{-1} piklerinde görülen farklı fonksiyonel gruplar ağır metal biosorbsiyonuna katkıda bulunabilmektedir (Şekil 7 a ve b). Gözlenen zirveler OH, CH_2 , NH, C-H, karboksilik asit, COOH, C-O fonksiyonel grupları ile ifade edilmektedir (Gümüş, 2019). Şekil 8’de biyosorpsiyon sonrası biyosorbentin FTIR spektrumlarındaki değişim görülmektedir. Pikteki 3278’den 3218 cm^{-1} e kayma, Cr(VI) iyonlarının adsorban üzerine bağlanmasından -OH grubunun gerilmesinin sorumlu olduğunu gösterdi. Ayrıca C=O, C-H, C-N N-H, C-H gibi fonksiyonel gurupların esneme ve bükülmesi, Cr⁺⁶ iyonlarının uzaklaştırılmasından sorumludur. Benzer bulgular literatürde de belirtilmiştir. (Aravind vd., 2015).

4. SONUÇ

Sinop ili kıyılarında yayılış gösteren *Cystoseira* s.l. cinsinin literatürde mevcut bilgiye göre morfolojik tanımlaması yapılmıştır. Mevcut literatür bilgisine göre, Seçilen 6 istasyondan toplanan 32 örnekten morfolojik olarak 15’i *Ericaria crinita* (=Cystoseira crinita), 8’i *Cystoseira schiffneri*, 6’sı *Gongolaria barbata* (=Cystoseira barbata), 3’ü *Ericaria bosporica* (=Cystoseira bosporica) türü olarak tespit edilmiştir. Moleküler ve filogenetik analizler CSINT2 morfotipine dahil edilen örneklerinin morfolojik tespitinde kullanılan anahtarlar ile bu örnekler *C. schiffneri* olarak tespit edilmiştir. Ancak tüm gen bölgelerinin filogeni ağaçlarında CSINT2 dizileri *G.barbata* dizileri ile bir arada gruplanmıştır. Gerçekleştirilen blast analizlerinde de %100 benzerlik ile bu örneklerin *G.barbata* türüne ait olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum bu cinsteki plastisiteyi ortaya koymaktadır. *Ericaria* cinsine ait örneklerin morfolojik ve moleküler verileri incelendiğinde toplanan örneklerin *Ericaria bosporica* türüne ait oldukları görülmektedir (Berov vd., 2015; Sadogurska vd., 2021) Bu çalışma ile tür sınırları belirlenirken sadece morfolojik karakterlerin değil moleküler markörlerinde bu değerlendirmelere dahil edilmesinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Ayrıca Cr+6 iyonları gideriminde *Cystoseira* s.l. adsorpsiyon prosesinde atıksulardan ağır metaller gibi çeşitli kirleticilerin gideriminde alternatif ve çevre dostu bir biyosorbent olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır. Deneylerde elde edilen verilerin Freundlich izoterm modeli ile daha uyumlu olduğu görülmüştür. Çalışmalar kinetik modellemenin yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Toksik Cr+6 iyonları elde edilen biyosorbent tarafından sulu çözeltiden başarılı bir şekilde giderilmiştir.

Cystoseira s.l cinsi için tüm Karadeniz’de moleküler veriler ile desteklenmiş taksonomik revizyon çalışmaları gerçekleştirilebilir. Kıyı ekosistemine sunmuş olduğu katkılar göz önüne alındığında Karadeniz’de de tıpkı Akdenizde olduğu gibi koruma alanlarının oluşturulması ve koruma çalışmalarına yönelik yasal adımların hızla atılması gerekmektedir. Karadeniz kıyıları boyunca ortaya çıkan atık biyokütlenin, adsorban, toprak düzenleyici (biyokömür)yada gübre hammaddesi olarak değerlendirilerek ekonomik kazanım sağlanmasına yönelik çalışmalara hız verilmelidir.

FİNANS

Bu çalışma FEF-1901-18-12, 2020 proje numarası ile Sinop Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar, bu çalışmayı etkileyebilecek finansal çıkarlar veya kişisel ilişkiler olmadığını beyan etmektedir.

YAZAR KATKILARI

Çalışma kurgusu: FG; Literatür taraması: ETE, DG; Metodoloji: FG, ETE, DG; Deneyin gerçekleştirilmesi: FG, ETE, DG; Veri analizi: FG, ETE, DG; Makale yazımı: FG, ETE, DG; Denetleme: FG, DG. Tüm yazarlar nihai taslağı onaylamıştır.

ETİK ONAY BEYANI

Bu çalışmada deney hayvanları kullanılmaması nedeniyle Yerel Etik Kurul Onayı alınmamıştır.

VERİ KULLANILABİLİRLİK BEYANI

Bu çalışmada kullanılan veriler makul talep üzerine ilgili yazardan temin edilebilir.

KAYNAKLAR

- Akaike, H. (1974). A new look at the statistical model identification. *IEEE Transactions on Automatic Control*, 19, 716–723. <http://doi.org/10.1109/TAC.1974.1100705>
- Anonim (2022, Nisan 4). *Promoting biodiversity enhancement by Restoration of Cystoseira POPulations*. <http://www.rocpoplife.eu/>
- Anupam, K., Dutta, S., Bhattacharjee, C., & Datta, S. (2011). Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution over powdered activated carbon: Optimisation through response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, 173(1), 135-143.
- APHA (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th edition, method 3500-Cr D*. American Public Health Association, Washington D.C.
- Aravind, J., Kanmani, P., Devisri, A. J., Dhivyalakshmi, S., & Raghavprasad, M. (2015). Equilibrium and kinetic study on chromium (VI) removal from simulated waste water using gooseberry seeds as a novel biosorbent. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 1(3), 233-244.
- Arslanoğlu, H., Kaya, S., & Tümen, F. (2020). Cr (VI) adsorption on low-cost activated carbon developed from grape marc-vinasse mixture. *Particulate Science and Technology*, 38(6), 768-781.
- Aysel, V., & Erdugan, H. (1996). Check-list of Black Sea seaweeds, Turkey (1823-1994). *Oceanographic Literature Review*, 5(43), 500.
- Aysel, V., Sukatar, A., Dural, B., & Erduğan, H. (2000). Türkiye'nin Karadeniz Kıyıları Deniz Florası", TÜBİTAK TBAG 1325 nolu proje 242 s.
- Aysel, V., Erduğan, H., Dural Tarakçı, B., Okudan, E. Ş, Şenkardeşler, A. & Aysel, F. (2004). Marine flora of Sinop (Black Sea, Turkey). *Ege University Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 21(1-2), 59-68.
- Aysel, V., Okudan, E.Ş., & Erduğan, H. (2005a). Marina Algae and Sargasses of Mersin Shore (Mediterranean, Turkey). *Journal of Black Sea / Mediterranean Environment*, 11, 280-300.

- Aysel, V., Erduğan, H. & Dural Tarakçı, B. (2005b). Marine Flora of Kastamonu (Black Sea, Turkey). *Journal of Black Sea / Mediterranean Environment*, 11, 179-194.
- Aysel, V., Erduğan H., Dural Tarakçı, B., & Okudan, E. Ş. (2005c). Marine Algae and seagrasses of Giresun Shores (Black Sea, Turkey). *Journal of Black Sea / Mediterranean Environment*, 11, 241-255.
- Aysel, V., Erduğan, H. & Okudan, E. Ş. (2006a). Marina Algae and Sargasses of Adana (Mediterranean, Turkey). *Journal of Black Sea/Mediterranean Environment*, 12, 35-57.
- Aysel, V., Erduğan, H. & Okudan, E. Ş. (2006b). Marina Algae and Sargasses of Hatay (Mediterranean, Turkey). *Journal of Black Sea/Mediterranean Environment*, 12, 159-179.
- Basha, S., Murthy, Z. V. P., & Jha, B. (2008). Biosorption of hexavalent chromium by chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 480-488. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2007.04.038>
- Berov, D., Ballesteros, E., Sales, M. & Verlaque, M. (2015). Reinstatement of species rank for *Cystoseira bosporica* Sauvageau (Sargassaceae, Phaeophyceae). *Cryptogamie, Algologie* 36(1), 65–80. <http://doi.org/10.7872/crya.v36.iss1.2015.65>
- Bertagnolli, C., Da Silva, M. G. C., & Guibal, E. (2014). Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. *Chemical Engineering Journal*, 237, 362-371. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.024>
- Bruno de Sousa, C., Cox, C.J., Brito, L., Pavão, M.M., Pereira, H., Ferreira, A, Ginja, C., Campino, L., Bermejo, R., Parente, M. & Varela, J. (2019). Improved phylogeny of brown algae *Cystoseira* (Fucales) from the Atlantic-Mediterranean region based on mitochondrial sequences. *PloS one* 14(1), e0210143. <http://doi.org/10.1371/journal.pone.0210143>
- Capdevila, P., Hereu, B., Riera, J. L., & Linares, C. (2016). Unravelling the natural dynamics and resilience patterns of underwater Mediterranean forests: insights from the demography of the brown alga *Cystoseira zosteroides*. *Journal of Ecology*, 104(6), 1799-1808. <http://doi.org/10.1111/1365-2745.12625>
- Castresana, J. (2000). Selection of conserved blocks from multiple alignments for their use in phylogenetic analysis. *Molecular biology and evolution*, 17(4), 540-552. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.molbev.a026334>
- Cheminée, A., Sala, E., Pastor, J., Bodilis, P., Thiriet, P., Mangialajo, L., Cottalorda, J-M. & Francour, P. (2013). Nursery value of *Cystoseira* forests for Mediterranean rocky reef fishes. *Journal of experimental marine biology and ecology*, 442, 70-79. <http://doi.org/10.1016/j.jembe.2013.02.003>
- Draisma, S. G., Ballesteros, E., Rousseau, F., & Thibaut, T. (2010). Dna Sequence Data Demonstrate the Polyphyly of the Genus *Cystoseira* and Other Sargassaceae Genera (Phaeophyceae). *Journal of phycology*, 46(6), 1329-1345. <http://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2010.00891.x>
- Falace, A., & Bressan, G. (2006). Seasonal variations of *Cystoseira barbata* (Stackhouse) C. Agardh frond architecture. *Hydrobiologia*, 555(1), 193-206. <http://doi.org/10.1007/s10750-005-1116-2>
- Freundlich H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 470(16), 57-385.
- Gianni, F., Bartolini, F., Pey, A., Laurent, M., Martins, G. M., Airoidi, L., & Mangialajo, L. (2017). Threats to large brown algal forests in temperate seas: the overlooked role of
-

- native herbivorous fish. *Scientific reports*, 7(1), 1-13. <http://doi.org/10.1038/s41598-017-06394-7>
- Gümüş, D. (2019). Biosorptive application of defatted *Laurus nobilis* leaves as a waste material for treatment of water contaminated with heavy metal. *International journal of phytoremediation*, 21(6), 556-563. <http://doi.org/10.1080/15226514.2018.1537254>
- Hall, T. 1999. BioEdit: a user-friendly biological sequence alignment editor and analysis program for Windows 95/98/NT. *Nucleic Acids Symposium Series*, 41, 95-98.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465. [http://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](http://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Hu, B., & Luo, H. (2010). Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. *Applied Surface Science*, 257(3), 769-775. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.062>
- Iveša, L., Djakovac, T., & Devescovi, M. (2016). Long-term fluctuations in *Cystoseira* populations along the west Istrian Coast (Croatia) related to eutrophication patterns in the northern Adriatic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 106(1-2), 162-173. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.010>
- Katoh, K., Rozewicki, J., & Yamada, K. D. (2019). MAFFT online service: multiple sequence alignment, interactive sequence choice and visualization. *Briefings in bioinformatics*, 20(4), 1160-1166. <https://doi.org/10.1093/bib/bbx108>
- Karaçuha, A., & Gönüloğlu, A. (2007). Sinop-Ayancık kıyıları üst-infralittoralinin alg florası. *Journal of Fisheries Sciences.com*, 1(1), 1-12.
- Karaçuha, A. & Ersoy Karaçuha M. (2013). Changes of Macroalgae Biomass in Sinop Peninsula Coast of the Black sea, Turkey. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 13, 725 – 736. https://doi.org/10.4194/1303-2712-v13_4_18
- Kumar, S., Stecher, G., Li, M., Nnyaz, C., & Tamura, K. (2018). MEGA X: molecular evolutionary genetics analysis across computing platforms. *Molecular biology and evolution*, 35(6), 1547. <https://doi.org/10.1093/molbev/msy096>
- 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. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar*, 24, 1-39.
- Lane, C. E., Lindstrom, S. C., & Saunders, G. W. (2007). A molecular assessment of northeast Pacific *Alaria* species (Laminariales, Phaeophyceae) with reference to the utility of DNA barcoding. *Molecular phylogenetics and evolution*, 44(2), 634-648. <https://doi.org/10.1016/j.ympev.2007.03.016>
- Lucia, P., Grech, D., & Buia, M. C. (2020). Long-term changes (1800–2019) in marine vegetational habitats: Insights from a historic industrialised coastal area. *Marine Environmental Research*, 161, 105003. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2020.105003>
- Molinari Novoa, E.A. & Guiry, M. D. (2020). Reinstatement of the genera *Gongolaria* Boehmer and *Ericaria* Stackhouse (Sargassaceae, Phaeophyceae). *Notulae Algarum*, 171, 1–10.
- Maraşlıoğlu, F & Gönüloğlu, A. (2022). Turkishalgae electronic publication, Çorum, Turkey. <http://turkiyealglari.hitit.edu.tr>
- Orellana, S., Hernández, M., & Sansón, M. (2019). Diversity of *Cystoseira* sensu lato (Fucales, Phaeophyceae) in the eastern Atlantic and Mediterranean based on
-

- morphological and DNA evidence, including *Carpodesmia* gen. emend. and *Treptacantha* gen. emend. *European Journal of Phycology*, 54(3), 447-465. <https://doi.org/10.1080/09670262.2019.1590862>
- Öztürk, M. ve Öztürk, M. (1988, Eylül 21-23). *Akliman ve Hamsaroz Körfezi Üst-infralittoralinde Yeralan Bitkisel Organizmalar Üzerine Bir Araştırma*, IX. Ulusal Biyoloji Kongresi, Sivas.
- Piazzzi, L., Bonaviri, C., Castelli, A., Ceccherelli, G., Costa, G., Curini-Galletti, M., Langeneck, L., Manconi, R., Montefalcone, M., Pipitone, C., Rosso, A., & Pinna, S. (2018). Biodiversity in canopy-forming algae: structure and spatial variability of the Mediterranean *Cystoseira* assemblages. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 207, 132-141. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2018.04.001>
- Posada, D. (2008). jModelTest: phylogenetic model averaging. *Molecular biology and evolution*, 25(7), 1253-1256. <https://doi.org/10.1093/molbev/msn083>
- Qiu, Y., Zhang, Q., Gao, B., Li, M., Fan, Z., Sang, W., Hao, H., & Wei, X. (2020). Removal mechanisms of Cr (VI) and Cr (III) by biochar supported nanosized zero-valent iron: Synergy of adsorption, reduction and transformation. *Environmental Pollution*, 265, 115018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115018>
- Rambaut, A., Drummond, A. J., Xie, D., Baele, G., & Suchard, M. A. (2018). Posterior summarization in Bayesian phylogenetics using Tracer 1.7. *Systematic biology*, 67(5), 901-904. <https://doi.org/10.1093/sysbio/syy032>
- Roberts, M. (1967). Studies on marine algae of the British Isles. 3. The genus *Cystoseira*. *British phycological bulletin*, 3(2), 345-366. <https://doi.org/10.1080/00071616700650241>
- Ronquist, F., Teslenko, M., Van Der Mark, P., Ayres, D. L., Darling, A., Höhna, S., Larget, B., Liu, L., Suchard, M. A., & Huelsenbeck, J. P. (2012). MrBayes 3.2: efficient Bayesian phylogenetic inference and model choice across a large model space. *Systematic biology*, 61(3), 539-542. <https://doi.org/10.1093/sysbio/sys029>
- Rožić, S., Puizina, J., Šamanić, I., Žuljević, A., & Antolić, B. (2012). Molecular identification of the brown algae, *Cystoseira* spp.(Phaeophyceae, Fucales) from the Adriatic Sea—preliminary results. *Acta Adriatica*, 53(3), 447-456. <https://doi.org/10.32582/aa.53.3.310>
- Snirc, A., Silberfeld, T., Bonnet, J., Tillier, A., Tuffet, S., & Sun, J. S. (2010). Optimization of DNA extraction from brown algae (Phaeophyceae) based on a commercial kit. *Journal of Phycology*, 46(3), 616-621. <https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2010.00817.x>
- Sadogurska, S. S., Neiva, J., Serrão, E. A., Falace, A., & Israel, A. (2021). The genus *Cystoseira* sl (Ochrophyta, Fucales, Sargassaceae) in the Black Sea: morphological variability and molecular taxonomy of *Gongolaria barbata* and endemic *Ericaria crinita* f. *bosphorica* comb. nov. *Phytotaxa*, 480(1), 1-21. <https://doi.org/10.11646/phytotaxa.480.1.1>
- Saunders, G. W. (2005). Applying DNA barcoding to red macroalgae: a preliminary appraisal holds promise for future applications. *Philosophical transactions of the Royal Society B: Biological sciences*, 360(1462), 1879-1888. <https://doi.org/10.1098/rstb.2005.1719>
- Sirajudeen, J., & Naveen, J. (2015). Effect of pH and Adsorbent dosage on the removal of Hexavalent chromium from its aqueous solution by activated carbon of *pachygone ovata*. *World Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1987-1990.
- Taşkın, E., & Öztürk, M. (2005). Kahverengi Alglerin Taksonomisi ve Türkiye'deki Türlerin Değerlendirilmesi. *Türk Sucul Yaşam Dergisi*, 3(4), 137-144.
-

- Taşkın, E., Jahn, R., Öztürk, M., Furnarı, G., & Cormacı, M., (2012). *The Mediterranean Cystoseira (with photographs)*. Celal Bayar University Press, Manisa, Turkey.
- Taşkın, E. (2014). Comparison of the brown algal diversity between four sea coasts of Turkey. *Journal of academic documents for fisheries and aquaculture*, 1(3), 145-153.
- Taşkın, E., Tan, İ., Minareci, E., Minareci, O., Çakır, M., & Polat-Beken, Ç. (2020). Ecological quality status of the Turkish coastal waters by using marine macrophytes (macroalgae and angiosperms). *Ecological Indicators*, 112, 106107. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106107>
- Tsuda, R. T., & Abbott, I. A. (1985). Collection, handling, preservation, and logistics. In M. M. Littler & D. S. Littler (Eds) *Handbook of Phycological Methods. Ecological field methods: macroalgae* (617p.). Wiley.
- Tüney Kızılkaya, İ., & Sukatar, A. (2018). Molecular and morphological identification and distribution of *Cystoseira* C Agardh 1820 species in Northern Mediterranean Coasts of Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 27(7), 4606–4614.
- Wolf, M. A. (2012). *Molecular and morphological investigations on seaweed biodiversity and alien introductions in the Adriatic Sea (Mediterranean, Italy)*. Padova University.
- Yang, L., & Chen, J. P. (2008). Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum* sp. *Bioresource technology*, 99(2), 297-307. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.12.021>
-