

# İstanbul İli Anadolu Yakası Doğal Kaynak Sularının Kimyasal Analizlerinin Değerlendirilmesi

Selin GÜLTEKİN<sup>1\*</sup>, Cenk SESAL<sup>2</sup>, Figen Esin KAYHAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup> İBB (İstanbul Büyükşehir Belediyesi) Sağlık ve Sosyal Hizmetler Daire Başkanlığı, Sağlık ve Hijyansızlık Müdürlüğü, Atatürk Bulvarı, Vefa Sokak No:16, 34130 Saraçhane Fatih, İstanbul

<sup>2</sup> Marmara Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Göztepe Kampüsü, 34722 Göztepe, İstanbul

## ÖZET

Su yaşamın vazgeçilmezidir. İçme sularının, hastalık ve zararlı etki yapabilecek mikroorganizmalar ile mineral ve organik maddelerden arındırılmış olması gerekmektedir. Küresel iklim değişiklikleri, sanayileşme ve hızlı nüfus artışına bağlı olarak gittikçe kirlenen mevcut su kaynakları insanları içme, kullanma ve sulama amaçları doğrultusunda yeraltı sularını korumaya ve doğru kullanmaya yönlendirmiştir. Bu çalışmada İstanbul ili Anadolu yakasında bulunan değişik yerleşim alanlarından farklı bölgeleri temsil niteliği taşıyabilecek 10 adet kaynak suyu çeşmesi belirlenmiştir. Bu kaynak suyu çeşmelerinden bir yıllık süreçte (2014 yılı /12 ay) temin edilen 95 örneğin kimyasal analizleri yapılmıştır. Analizler neticesinde 26 örneğe ait pH değerleri ulusal ve uluslararası standartlara, 92 örneğin serbest klor değerleri ise sadece İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmeliğe aykırı olarak tespit edilmiştir. Çalışmamız neticesinde kaynak sularımızın iletkenlik, amonyum, nitrit, klorür, toplam sertlik, florür ve kalsiyum değerlerinin ulusal ve uluslararası standartlara uygun olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Doğal kaynak suyu, Su kalitesi, Kimyasal parametreler, Sularda Kirlilik kaynakları, İklim

## Chemical Analysis Evaluation of Natural Spring Water in Anatolian Side of Istanbul Province

### ABSTRACT

Water is essential for life. The drinking waters must be purified from microorganisms, minerals and organic substances which cause diseases and harmful effects. Depending on global climate changes, industrialization and rapid population growth, increasingly polluted existing water resources have led to people to protect and use right for drinking, usage and irrigation purposes. In this study, 10 spring water fountains which could illustrate different regions from various residential areas in Istanbul's Anatolian side has been identified. 95 samples which have been obtained from this spring water fountains in one year period (2014 year/12 month), were performed chemical analyzes. In the end of the analyzes, while pH values of the 26 samples against to national and international standards have been determined, free chlorine values of the 92 samples against to only regulation concerning water intended for human consumption have been determined. As a result of our work, conductivity, ammonia, nitrite, chloride, total hardness, fluoride and calcium values of our water resources were determined for compliance according to national and international standards.

**Keywords:** Natural spring water, Water quality, Chemical parameters, Sources Of Water Pollution, Climate

## 1. Giriş

Dünya yüzeyinin dörtte üçü sularla kaplı olmasına rağmen, insan kullanımına uygun tatlı su miktarı oldukça kısıtlıdır. Dünya üstündeki toplam tatlı su miktarı yaklaşık dünya üzerindeki toplam suyun % 2,5'i olup bunun yalnızca % 0,3'ü ekosistem ve insan kullanımına elverişli tatlı su kaynaklarından oluşmaktadır. Geri kalan tatlı sular çoğunlukla buzullarda ve yeraltı rezervlerinde hapsolmuştur [1]. Küresel olarak Dünya su kaynaklarının yaklaşık %70'i tarım amaçlı kullanılmaktadır. Bunu %19 ve %11 ile sanayi ve evsel kullanım izlemektedir [2]. Evsel su tüketimi yerel kullanılabilir su mevcudiyeti ve nüfusun büyüklüğüne son derece bağlıdır [3]. Kullanıma uygunluğu ve talebi arasındaki dengesizlikler, yer altı ve yerüstü su kalitesinin bozulması, sektörler arası rekabet, bölgeler arası ve uluslararası ihtilaflar su sorununu ön plana çıkarmaktadır [4]. Su kıtlığı gelecekte en önemli problemlerden biri olacaktır. Geçtiğimiz 50 yılda, su kaynaklarının miktarı aynı kalmasına rağmen, su çekimi üç katına çıkmıştır [5]. Kişi başına günlük ortalama kentsel su tüketim standardı; Türkiye'de 111 litre olup, dünya ortalaması 150 litredir. Sağlıklı suya erişen nüfusun toplam nüfusa oranının dünya ortalaması % 82 olup, Türkiye'de bu oran % 93'tür [6].

Dünya nüfusunun çok hızlı artışı, sanayi ve teknolojinin aşırı gelişmesi, çevre bilincinin yeterince yaygınlaşmaması gibi nedenler dünyada içilebilir su miktarının giderek azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca içilebilir su kaynaklarının sorumsuzca kirletilmesi, geri dönüşümü imkânsız sorunların vuku bulmasına ortam hazırlamaktadır. Tahminlere göre, artan su ihtiyacı ile giderek azalan temiz su kaynağı eğrileri 2030 yılında keşişecektir. Bu durum doğal olarak evrensel bir kriz olacağını akıllara getirmektedir [7]. İnsanların sağlıklı yaşamaları için gerekli olan suyun kullanılabilmesi için fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik açıdan, kullanım amaçlarına uygunluğunun belirlenmesi ve belli sınırları aşmaması, özellikle içme sularının hastalık ve zararlı etki yapabilecek mikroorganizmalar ile mineral ve organik maddelerden arındırılmış olması gerekmektedir. Günümüzde küresel iklim değişikliği, sanayileşme ve hızlı nüfus artışına bağlı olarak gittikçe kirlenen mevcut su kaynakları insanları içme, kullanma ve sulama amaçları doğrultusunda yeraltı sularını korumaya ve doğru kullanmaya yönlendirmiştir [8]. Suyun fiziksel ve kimyasal açıdan değerlendirilmesi su kalitesinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Bölge halkı tarafından sıklıkla kullanılan sokak çeşmelerinin halk sağlığı açısından sürekli olarak incelenmesi gerekmektedir. Bu çalışmanın amacı, İstanbul İli Anadolu yakasında belirlenen on adet doğal içme suyu kaynağının kimyasal yönden analizlerini değerlendirmek ve uygunluğunu tespit etmektir.

## 2. Materyal ve Yöntem

İstanbul ili Anadolu yakasında bulunan değişik yerleşim alanlarından farklı bölgeleri temsil niteliği taşıyan 10 adet kaynak suyu çeşmesi belirlenerek (bunlar S1-S10 olarak tanımlanmıştır), bir yıl süreyle (Ocak - Aralık 2014) her ay kimyasal analizler için numuneler alındı. Belirlediğimiz kaynak suyu çeşmeleri ve buldukları bölgeler Tablo 1'de verildiği gibidir. Ayrıca bu kaynak suyu çeşmelerinin harita üzerindeki lokasyonları Şekil 1'de gösterildi.

**Tablo 1:** Anadolu Yakası Kaynak Suyu Çeşmeleri ve Lokasyonları

Numune	Kaynak Suyu Çeşmeler	Buldukları Bölge
S1	Başbüyük	Başbüyük Mahallesi (Maltepe)
S2	Ferah son çeşme	Büyük Çamlıca Mahallesi (Üsküdar)
S3	Göztepe	Göztepe Mahallesi (Kadıköy)
S4	Haminnine Suyu	Küçük Çamlıca Mahallesi (Üsküdar)
S5	İçerenköy	İçerenköy Mahallesi (Ataşehir)
S6	Kayışdağ	Kayışdağ Mahallesi (Ataşehir)
S7	Kozyatağı	Kozyatağı Mahallesi (Kadıköy)
S8	Sahrayıcedid	Sahrayıcedid Mahallesi (Kadıköy)
S9	Tatlı Su-1	Esenkent Mahallesi (Maltepe)
S10	Tatlı Su-2	Esenkent Mahallesi (Maltepe)

Numune alma teknikleri ile ilgili işlemler TS EN ISO 5667-1 [9], TS EN ISO 5667-3 [10], TS ISO 5667-5 [11], standartlarına göre yapıldı. Fiziksel ve kimyasal analizler için numune hacimleri ve uygun numune kapları, numunelerin korunması ve saklama yöntemi, numunelere daha sonra uygulanacak işlemler TS EN ISO 5667-3 [10], standardına göre uygulandı. Numunelerin fiziksel analiz olarak koku, bulanıklık, yabancı madde parametreleri organoleptik olarak değerlendirildi. Bu bağlamda çürük, yosun, küf, hidrojen sülfür, amonyak, bataklik kokusu gibi kokuların ve tortunun olup olmadığı TS 266 [12], standardında belirtilen, suların organoleptik özellik muayenesi kapsamında değerlendirildi.

Kaynak sularımızın kimyasal kalitelerinin belirlenmesinde ise serbest klor, pH, iletkenlik, amonyum, nitrit, klorür, toplam sertlik, florür, kalsiyum parametrelerinin analizleri yapıldı. Numunelerimizin amonyum, nitrit, florür düzeyleri spektrofotometrik yöntem ile Hach DR/2500 Spektrofotometre cihazı kullanılarak belirlendi. Amonyum, Nessler Method yöntemine [13]; Nitrit, Diazotization Method LR yöntemine [14]; Florür ise SPADNS Method'a [15] uygun olarak yapıldı. Kalsiyum, toplam sertlik ve klorür düzeyleri ise titrimetrik yöntem ile belirlendi. Kalsiyum tayininde ise TS 8196 Edta Titrimetrik Metot [16], klorür tayininde; TS 4164 ISO 9297 Mohr Metodu [17] ve APHA, 4500-Cl<sup>-</sup> B standardı [18] kullanıldı. Serbest klor tayininde, DPD hazır



Şekil 1: Anadolu Yakası Kaynak Suyu Çeşmelerinin Harita üzerindeki Lokasyonları

kit metodu [19] kullanılarak, görsel kıyaslama ile kolorimetrik ölçüm yapıldı. pH tayini Mettler Toledo MP220/225 pH metre cihazı kullanılarak, TS EN ISO 10523 standardına [20] göre uygulandı. İletkenlik tayini WTW, İmolab (Cond Level- 1) İletkenlik Ölçüm Cihazı ile APHA, 2510-B standardına [21] uygun olarak yapıldı.

### 3. Bulgular

Dünya Sağlık Teşkilatı, ABD Çevre Koruma Ajansı, Avrupa Birliği, Türk Standartları Enstitüsü İçme Suyu Standardı ve

Sağlık Bakanlığı İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik'te belirtilen kimyasal kalite parametreleri ve ilgili sınır değerleri Tablo 2'de gösterildi [22,23,24,12,25].

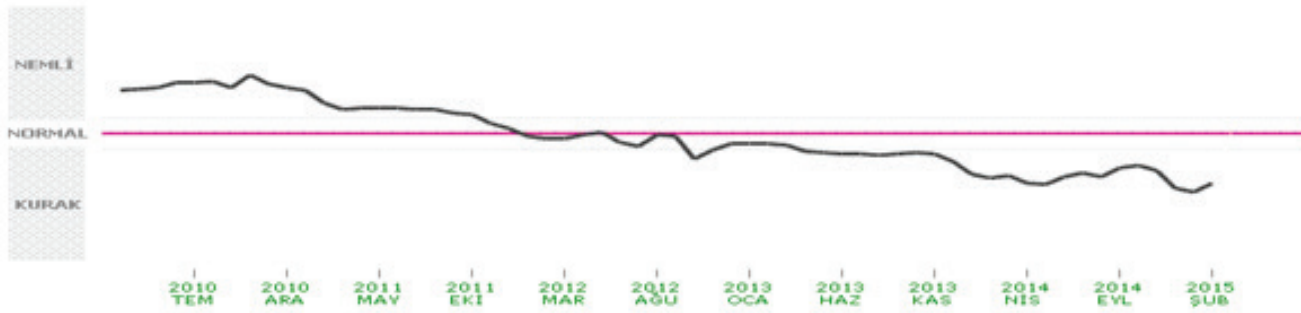
Kaynak suyu numunelerimizin tamamının organoleptik özellikler açısından kendine has kokuda, tüketicilere uygun bulanıklıkta, berrak, tortusuz olduğu ve yabancı madde bulunmadığı tespit edildi. Bu sonuçlar, TS 266 standardındaki "organoleptik özellikleri açısından su; berrak, tortusuz, kendine has renkte ve kokusuz olmalıdır." ifadesine uygunluk arz etmektedir [12].

Tablo 2: İçme Sularının Kimyasal Kalite İçin Genel Parametreleri

	İNSANİ TÜKETİM AMAÇLI SULAR HAKKINDAKİ YÖNETMELİK	TS 266 (2005)	DÜNYA SAĞLIK TEŞKİLATI (WHO, 2011)	ABD ÇEVRE KORUMA AJANSI (EPA, 2008)	AVRUPA BİRLİĞİ (EC, 1998)
Serbest Klor (mg/L)	0,2-0,5	-	5	4	-
pH	6,5-9,5	6,5-9,5	6,5-8	6,5-8,5	6,5-9,5
İletkenlik (µS/cm)	2500	2500	-	-	-
Amonyum (mg/L)	0,5	0,5	1,5	-	0,5
Nitrit (mg/L)	0,5	-	-	-	-
Klorür (mg/L)	250	250	250	250	250
Toplam sertlik (mg/L)	-	-	500	-	-
Florür (mg/L)	1,5	1,5	1,5	2	1,5
Kalsiyum (mg/L)	-	200	300	-	100

Doğal kaynak içme suyu çeşmelerinden alınan su numunelerinde yapılan analizler sonucunda elde ettiğimiz kimyasal parametre bulguları Tablo 3'te belirtildi. Buna göre kaynak suyu numunelerinde bir yıllık süreçte, pH'nın 5,8 - 7,6; iletkenliğin 71,8 - 427  $\mu\text{S/cm}$ ; klorür'ün 15,9 - 78,1 mg/L; toplam sertliğin 1,8 - 13,4<sup>0</sup>F; florür'ün 0 - 0,46 mg/L; kalsiyum'un 4,7 - 40,5 mg/L değerleri arasında değiştiği görüldü. Tespit edilen en yüksek değerler ise pH için; S3 ve S8 çeşmelerinde şubat ve mart aylarında, iletkenlik için ağustos ayında S9 çeşmesinde, klorür için yılın ilk sekiz aylık döneminde S9 çeşmesinde, toplam sertlik için aralık ayında S9 çeşmesinde, florür için aralık ayında S5 çeşmesinde, kalsiyum için ise kasım ayında S9 çeşmesinde tespit edildi. Kaynak suyu numunelerinin hiçbirinde amonyum ve nitrit tespit edilmedi.

Kaynak sularına ait kimyasal ve fiziksel parametreler üzerine kuraklığın etkileri incelenirken daha önceki dönemleri kapsayan hidrolojik kuraklık bulguları da değerlendirildi. Bu bağlamda Şekil 2'de doğal kaynak sularının bulunduğu lokasyonlara ait 5 yıllık kuraklık analizi gösterildi. Meteoroloji Genel Müdürlüğü verilerine göre, kaynak sularımızın bulunduğu bölgelere ait 12 aylık (Ocak 2014-Aralık 2014) kuraklık analizine göre kuraklık durumu normal civarındadır. Aralık ayı yağışı 58 mm'dir. Önceki yıl aynı dönemin kuraklık durumu olağanüstü kurak, en kurak 12 aylık dönem 2013 yılı olağanüstü kurak olarak tespit edilmiştir. Daha önceki 24 aylık dönemin kuraklık analizine bakıldığında orta derecede kurak olduğu görülmektedir [26].



Şekil 2: Doğal Kaynak Sularının Bulunduğu Lokasyonlara ait 5 Yıllık Kuraklık Analizi

Tablo 3: Kaynak Suları Çeşmelerinden Ocak-Aralık 2014 Ayları Arasında Elde Edilen Kimyasal Analiz Sonuçları

BAŞIBÜYÜK	BİRİM	OCAK	ŞUBAT	MART	NİSAN	MAYIS	HAZİRAN	TEMMUZ	AĞUSTOS	EYLÜL	EKİM	KASIM	ARALIK
SERBEST KLOR	mg/L	0	0	0	0	-	-	0	-	-	-	-	0
pH		6,5	6,6	6,5	6,5	-	-	6,7	-	-	-	-	6,9
İLETKENLİK	$\mu\text{S/cm}$	94,2	94,2	95,8	97,7	-	-	95,8	-	-	-	-	101
AMONYUM	mg/L	0	0	0	0	-	-	0	-	-	-	-	0
NİTRİT	mg/L	0	0	0	0	-	-	0	-	-	-	-	0
KLORÜR	mg/L	17,8	17,8	17,8	17,8	-	-	17,8	-	-	-	-	17,8
TOPLAMSERTLİK	<sup>0</sup> F	2,4	2,4	2,6	3	-	-	2,6	-	-	-	-	3
FLORÜR	mg/L	0,01	0,03	0,01	0	-	-	0,05	-	-	-	-	0,01
KALSİYUM	mg/L	6,4	6,7	6,7	6,8	-	-	7,1	-	-	-	-	7,5
<b>FERAH M.</b>													
SERBEST KLOR	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pH		5,8	5,8	6	6	6,1	6,2	6,1	6,2	6,1	6,4	6,1	5,9
İLETKENLİK	$\mu\text{S/cm}$	125,5	126,6	128	128,2	127,2	130,5	131,7	140	138	148,1	138	130,5
AMONYUM	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NİTRİT	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
KLORÜR	mg/L	26,4	26,6	25,6	24,9	26,6	26,6	28,4	31,9	30,2	30,2	28,4	26,6
TOPLAM SERTLİK	<sup>0</sup> F	2,5	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,6	2,7	2,6	3	3	2,5
FLORÜR	mg/L	0,09	0,18	0,05	0	0,04	0,06	0,06	0,13	0,1	0,06	0	0,33
KALSİYUM	mg/L	4,7	4,8	5,5	5,5	5,2	5,9	6,4	6,4	6,4	7,9	6,8	5,5

<b>GÖZTEPE</b>													
SERBEST KLOR	mg/L	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	
pH		7,4	7,6	7,6	-	-	-	-	-	-	-	-	
İLETKENLİK	µS/cm	180	180,5	180,5	-	-	-	-	-	-	-	-	
AMONYUM	mg/L	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	
NİTRİT	mg/L	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	
KLORÜR	mg/L	24,5	24,9	25	-	-	-	-	-	-	-	-	
TOPLAM SERTLİK	°F	6	6,4	6,4	-	-	-	-	-	-	-	-	
FLORÜR	mg/L	0	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	
KALSİYUM	mg/L	20,5	22,2	22,5	-	-	-	-	-	-	-	-	
<b>HAMİNNİNE</b>													
SERBEST KLOR	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0	
pH		6,8	6,9	6,7	6,7	6,7	6,6	6,8	6,8	6,9	6,8	6,7	6,6
İLETKENLİK	µS/cm	230	233	240	240	237	238	239	238	240	253	247	244
AMONYUM	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NİTRİT	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
KLORÜR	mg/L	45,6	46,2	45,6	44,4	44,4	44,4	42,6	44,4	44,4	44,4	46,2	46,2
TOPLAM SERTLİK	°F	7	7,2	7,2	7	7,2	7	7,4	7,4	7,5	7,7	7,7	7,4
FLORÜR	mg/L	0,04	0,04	0,04	0,06	0,23	0,13	0,07	0,13	0,17	0,16	0,09	0,37
KALSİYUM	mg/L	18,6	17,5	18,3	18,6	17,5	17,8	18,3	18,3	19,1	20,6	20,2	19,1
<b>İÇERENKÖY</b>													
SERBEST KLOR	mg/L	0	0,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pH		7,2	7,2	7,1	6,9	6,9	6,8	6,9	7,1	6,9	6,9	6,7	6,7
İLETKENLİK	µS/cm	150	159,7	145,6	93,6	76,9	78,9	79,1	88,7	80,5	85,1	80,6	79,7
AMONYUM	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NİTRİT	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
KLORÜR	mg/L	20,5	23,1	19,6	17,8	17,8	15,9	15,9	15,9	17,8	17,5	15,9	17,8
TOPLAM SERTLİK	°F	2	2,2	2,2	2	2	2,2	2,4	2,4	2,3	2,4	2,3	2,3
FLORÜR	mg/L	0	0	0	0	0	0	0,14	0,1	0,02	0,18	0,01	0,46
KALSİYUM	mg/L	15,9	17,5	11,9	7,9	5,9	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	5,9	6,4
<b>KAYIŞDAĞ</b>													
SERBEST KLOR	mg/L	0	0	0	0	0,5	0	0	0	0	0,1	0	0,1
pH		6,5	6,4	6,5	6,5	6,2	6,2	6,4	6,4	6,4	6,6	6,5	6,7
İLETKENLİK	µS/cm	76	77	83,5	89,4	83,6	76,9	71,8	74,4	72,9	75,3	78	77
AMONYUM	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NİTRİT	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
KLORÜR	mg/L	15,9	16	17,8	17,8	19,5	15,9	15,9	15,9	17,8	17,8	15,9	17,8
TOPLAM SERTLİK	°F	1,8	1,9	1,9	1,9	1,8	1,9	1,8	1,8	1,8	1,9	2,3	2,2
FLORÜR	mg/L	0	0	0	0	0	0,14	0,01	0,13	0	0,13	0,08	0,05
KALSİYUM	mg/L	4,8	5,6	6,4	7,5	4,8	5,2	4,8	4,8	5,2	4,8	5,6	5,6
<b>KOZYATAĞI</b>													
SERBEST KLOR	mg/L	0	0,4	0	0	0	0	0	-	-	0	0	0
pH		7,2	7,4	7,1	6,9	7,1	6,9	7,2	-	-	7,1	6,8	7,1
İLETKENLİK	µS/cm	190,4	197,6	170,5	90,7	79,4	84,6	89,1	-	-	84,2	80,3	81,8
AMONYUM	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	-	-	0	0	0
NİTRİT	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	-	-	0	0	0
KLORÜR	mg/L	21,3	24,9	19,9	17,8	17,8	17,7	17,8	-	-	17,8	15,9	17,8
TOPLAM SERTLİK	°F	2,6	2,4	2,4	2,4	2,2	2,4	2,4	-	-	2,4	2,4	2,6
FLORÜR	mg/L	0	0	0	0	0	0,11	0,09	-	-	0,19	0	0
KALSİYUM	mg/L	19,8	24,6	18,5	7,9	6,8	6,8	7,4	-	-	6,4	6,8	6,8
<b>SAHRAYI CEDİD</b>													
SERBEST KLOR	mg/L	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	0
pH		7,4	7,6	7,6	7,4	7,4	-	-	-	-	-	-	7,3
İLETKENLİK	µS/cm	180,5	185,4	174,6	96,1	88,2	-	-	-	-	-	-	107,5
AMONYUM	mg/L	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	0
NİTRİT	mg/L	0	0	0	0	0	-	-	-	-	-	-	0
KLORÜR	mg/L	20,8	23,1	23,1	17,8	17,8	-	-	-	-	-	-	17,8
TOPLAM SERTLİK	°F	2,2	2,2	2,4	2,4	2,8	-	-	-	-	-	-	3,5
FLORÜR	mg/L	0	0	0,01	0,01	0,04	-	-	-	-	-	-	0,02
KALSİYUM	mg/L	19,8	23,4	15,9	8,7	7,9	-	-	-	-	-	-	11,9

TATLISU- 1													
SERBEST KLOR	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pH		6,6	6,7	6,6	6,6	6,7	6,6	6,5	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
İLETKENLİK	µS/cm	412	411	416	418	423	419	412	427	416	419	420	416
AMONYUM	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NİTRİT	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
KLORÜR	mg/L	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1	78,1	76,3	76,3	76,3	76,3
TOPLAM SERTLİK	°F	12,6	12,6	12,8	12,8	12,9	12,6	12,8	13	13	13	12,8	13,4
FLORÜR	mg/L	0,1	0,11	0,1	0	0,01	0,09	0,16	0,12	0,07	0,22	0,22	0,1
KALSİYUM	mg/L	35,7	36,5	33,7	32,5	32,5	32,9	33,3	33,3	33,3	33,3	40,5	35,7
TATLISU- 2													
SERBEST KLOR	mg/L	0	0	0	0	0	0	-	-	0	0	0	0
pH		6,4	6,5	6,4	6,4	6,4	6,3	6,4	-	-	6,3	6,4	6,7
İLETKENLİK	µS/cm	230	238	190,5	168,4	189	158	181,6	-	-	171,1	159,5	153,2
AMONYUM	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	-	-	0	0	0
NİTRİT	mg/L	0	0	0	0	0	0	0	-	-	0	0	0
KLORÜR	mg/L	28,4	30,2	28,4	28,4	28,4	26,6	28,4	-	-	26,6	24,9	24,9
TOPLAM SERTLİK	°F	4,6	4,8	5	5,8	6	4,6	5,8	-	-	6	5	4,8
FLORÜR	mg/L	0,1	0	0,1	0	0,12	0,14	0,1	-	-	0,39	0,34	0,3
KALSİYUM	mg/L	17,5	19,4	15,9	12,3	15,1	11,5	15,1	-	-	15,9	12,7	13,1

(-): Kaynak suyu çeşmelerinden su akmadığı için numune temin edilememiştir.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmanın amacı, İstanbul (Anadolu yakası) halkının içme ve kullanma suyu olarak kullandıkları kaynak suyu çeşmelerinin, bir yıllık süreçte (2014 yılı / 12 ay) fiziksel ve kimyasal kalite parametrelerinin araştırılması ve insan sağlığı açısından içme suyu kalitelerinin belirlenmesidir. Halkın kullanımına sunulan kaynak suyu çeşmelerinin içme ve kullanma amaçlarına yönelik olarak kullanılabilirliği için insan sağlığını tehdit edici unsurları barındırmamaları ve insan sağlığına uygun su kalitesine sahip olmaları gerekmektedir. Bu bağlamda içme ve kullanma sularının Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) [22], ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) [23], Avrupa Birliği (EC) [24], Türk Standartları Enstitüsü TS 266 İçme Suyu Standardı [12] ve Sağlık Bakanlığı İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelikte [25] ifade edilen özelliklere sahip olmaları gerekir. Çalışmamız neticesinde kaynak suyu numunelerimizin tamamının organoleptik özellikler açısından, TS 266 standardına [12] uygun olarak tespit edildi. Kaynak sularımız üzerine iklim etkileri değerlendirildiğinde Meteoroloji Genel Müdürlüğü verilerine göre, kaynak sularımızı temin ettiğimiz bölgelerin, 12 aylık (Ocak 2014-Aralık 2014) kuraklık durumu normal civarı, aralık ayı yağışı 58 mm iken, önceki yıl olağanüstü kurak bir dönemin etkisinde kaldığı görüldü. Daha önceki 24 aylık dönemin kuraklık analizine bakıldığında ise orta derecede kurak bir dönem yaşandığı tespit edildi [26]. Dolayısıyla yağışlarda gözlenen bu eksikliğin uzun zaman devam etmesi neticesinde yeryüzü ve yer altı sularında azalma

durumu olan hidrolojik kuraklık etkileri de göz önünde bulunduruldu. Nitekim sıcaklıkların yükselmesi, yağışların azalması ve artan buharlaşma ile meteorolojik kuraklığın uzaması ve insan aktiviteleriyle arazi kullanımındaki değişiklikler gibi koşullar altında kaynak suyu çeşmelerimizde bazı aylarda suların azalması hatta kesilmesi gözlemlendi. Bu durumun kaynak suyu seviyeleri, pH, iletkenlik, toplam çözünmüş madde konsantrasyonları gibi kimyasal kalite parametreleri üzerinde oldukça etkili olduğu gözlemlendi. Kimyasal kalite parametrelerimizde ise aşağıda sıraladığımız sonuçlara ulaşıldı. Suda çözülmüş halde bulunan karbonat, bikarbonat ve karbondioksit miktarlarından etkilenen pH [27] ölçümlerimizin, 5,8 - 7,6 değerleri arasında değişmekte olduğu tespit edildi. S2 çeşmesinin yıl boyu yapılan tüm analizlerde, S6 ve S10 çeşmelerinin ise bazı aylarda pH değerleri Tablo 2'de belirtilen limit değerlerin altında kalmaktayken, diğer örneklerin pH değerlerinin ise sınırlar içinde yer aldığı görüldü. Yer altı sularının özgül elektriksel iletkenliği, bir santimetre küp suyun 25°C'deki iletkenliğidir ve her 1°C'lik sıcaklık artışında elektriksel iletkenlik % 2 oranında artış göstermektedir. Suyun çözülmüş tuz içeriğine bağlı olarak da elektriksel iletkenliği artmaktadır [27]. İletkenlik suyun elektrik iletme kapasitesini göstermekte olup, başta kalsiyum ve magnezyum olmak üzere potasyum, sodyum, bikarbonatlar, klorür ve sülfatlar gibi inorganik tuzlar ve suda az miktarda çözülmüş organik maddelerden oluşmaktadır. Dolayısıyla en yüksek iletkenlik değerine sahip olan S9 çeşmesinin klorür, toplam sertlik ve kalsiyum değerleri de en

yüksek olan kaynak suyu numunesi olduğu görüldü. Tüm kaynak sularımızın iletkenlik değerleri standartlara uygun olarak tespit edildi. İnsan ve hayvan kaynaklı organik maddelerin bozunması ile oluşan nitrat ve nitritin sudaki mevcudiyeti bakteriyel bir bulaşmayı göstermektedir. Ayrıca azot içeren sanayi atık suları ve suni gübreler de en önemli nitrat ve nitrit kaynaklarıdır. Bu bileşikler yüksek miktarlarda bulunduran suların insanlar tarafından uzun süre fazla seviyelerde tüketimi zehirlenmelere neden olacağından halk sağlığının korunması açısından gerekli tedbirlerin alınması gerekir [28]. Yapılan analizler sonucunda kaynak suyu numunelerimizde amonyum ve nitrit tespit edilmedi. Vücuda alınan florun en büyük kaynağı doğal içme sularında bulunan floridlerdir. Vücuda normal değerlerde (0,7-1,2 ppm; WHO) alınan flor, sağlam kemik oluşmasını hızlandırıp, dişleri çürük oluşumuna karşı korurken, doğal içme suyu ve kaynaklarında günlük optimal flor dozundan daha yüksek flor içeren coğrafi bölgelerde yaşayan kişilerde endemik florozis'e rastlanmaktadır. Bu durum halk sağlığı açısından önemli bir sorundur [29]. Kaynak sularındaki florür miktarı, toprak ve kayaların jeolojik, kimyasal ve fiziksel özelliklerine, sıcaklığa, kimyasal elementlerin hareketine, kaynağın derinliğine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. İstanbul'un içme sularının flor düzeyi oldukça düşük olmakla beraber piyasada satılmakta olan içme sularında bu değer 0,025-1,08 arasındadır. Dolayısıyla İstanbul'un bütün ilçelerinde yaşayan çocukların içtikleri suyun flor miktarına ve diğer flor kaynaklarını ne ölçüde tükettiklerine bakılarak flor desteği yapılması gerekir [30]. Analizlerimiz sonucunda numunelerin florür seviyelerinin Tablo 2'de belirttiğimiz ulusal ve uluslararası standartlardaki limit değerlerin altında oldukları tespit edildi. Dezenfeksiyon amacıyla suya klor uygulaması çoğunlukla elementer klor (klor gazı), sodyum hipoklorür solüsyonu (çamaşır suyu) veya katı kalsiyum hipoklorür şeklinde yapılmaktadır. Bu uygulamalar suda serbest klor oluşumuna neden olmaktadır. Klor suya kontrollü ve kolayca uygulanabilen, suda orta derecede çözünen bir maddedir. Aynı zamanda serbest ve bağlı klorun sahip oldukları bakterisit aktivitesi sıcaklıkla artış göstermektedir [31]. Klorlanmamış suyun tüketilmesi sonucu meydana gelecek olan mikrobiyolojik riskler ile klorlanma ile oluşacak yan ürünlerin tüketiminden dolayı oluşacak uzun vadeli riskler göz önünde tutulmak zorundadır. İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelikte "İçme-kullanma sularının dezenfeksiyonunda klor ve klorlu bileşikler kullanılır, uç noktada yapılacak ölçümlerde serbest klor düzeyinin 0,2-0,5 mg/L olması sağlanır. İçme-kullanma suyunda dezenfeksiyon etkinliğinin denetlenmesi amacıyla, serbest klor ölçümleri suyun mahallinde her gün yapılır." ifadesi yer almaktadır. Buna göre sadece S5, S6 ve S7 çeşmelerinde

bazı aylarda serbest klor miktarı yukarıda ifade edilen sınırlar içerisinde yer aldı. Bununla birlikte tespit ettiğimiz tüm serbest klor verilerinin Tablo 2'de ifade edilen WHO, 2011 ve EPA, 2008 standartlarındaki limit değerlere uygunluk arz ettiği görüldü. Suda bulunan iki değerlikli metal katyonlarının (kalsiyum ( $Ca^{+2}$ ), magnezyum ( $Mg^{+2}$ ) ve çok az oranda stronsiyum ( $Sr^{+2}$ ), demir ( $Fe^{+2}$ ) ve mangan ( $Mn^{+2}$ )) neden olduğu, suyun tadını bozan, bazı endüstriyel işlemlere zarar veren, sabunun köpürmesini güçleştiren su kalitesini etkileyen parametre su sertliğidir. Yani kalsiyum ve magnezyum iyonu konsantrasyonlarının toplamı toplam sertliği göstermektedir [32]. Kaynak suyu numunelerimizin toplam sertlik değerleri standartlara uygun olarak tespit edildi. Bu veriler ışığında değerlendirdiğimizde S4 ve S9 çeşmelerine ait kaynak suları yumuşak sular, diğer çeşmelerin suları ise çok yumuşak sular sınıfına girmektedir. Suya sertlik özelliği veren en etkili iyon kalsiyum'dur [33]. Kalsiyum seviyesi 1000 mg/L'yi geçen suların tüketilmesi durumunda, damar sertliği ve böbrek taşlarının oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir [8]. Kaynak sularımızın kalsiyum değerleri Türk Standartları Enstitüsü TS 266 (2005), Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO, 2011) ve Avrupa Birliği (EC, 1998) limit değerlerinin oldukça altında tespit edildi. Sudaki klorür iyonlarının miktarı sağlıklı suyun göstergesidir. Çoğunlukla içme sularında klorür miktarı 30 mg/L'yi geçmez. Deniz ve kaya tuzu yataklarına yakın bölgelerdeki sulara ise klorür konsantrasyonu yüksektir [35]. Yeraltı suyunda klorür konsantrasyonlarındaki düşüş yağmura bağlıdır. Bu durum kaynak sularının izlenmesi açısından bir kriter olarak kabul edilebilir [33]. Yaptığımız analizler sonucunda kaynak suyu çeşmelerinin klorür seviyeleri ulusal ve uluslararası standartlara uygun olarak tespit edildi. Çalışmamız neticesinde elde ettiğimiz veriler su kalitesini belirleyen parametreler açısından değerlendirildiğinde, Gümüş N.E. 'nin 2012 yılında Karaman il merkezinde tatlı su çeşme sularıyla ilgili olarak yaptığı çalışmayla benzer sonuçlar tespit edildiği görüldü. Gümüş'ün yaptığı bu çalışmada Karaman il merkezindeki tatlı su çeşme sularında kimyasal kalite parametreleri açısından florür ve serbest klor miktarı düşük düzeyde saptanırken, pH, toplam sertlik, iletkenlik, nitrit, amonyum, kalsiyum, klorür ise ulusal ve uluslararası içme suyu standartlarına uygun bulunmuştur [36]. Şekerci'nin 2012 yılında yaptığı bir çalışmada Erzurum il merkezinde tesadüfi olarak seçilen 45 çeşmeye ait su örneklerinin kimyasal analiz sonuçlarına göre ortalama pH 7,26±0,18, klorür 30,29±10,17, nitrit 0,12±0,16, amonyum 0,32±0,19, kalsiyum 105,00±27,87, iletkenlik 456,80±202,51  $\mu S/cm$  olarak tespit edilmiştir. Çalışmamızdan farklı olarak Şekerci yaptığı bu çalışmada su örneklerinde nitrit ve amonyum tespit etmiştir. İletkenlik ortalaması da oldukça yüksektir [37]. Karaoğlu M.H. (2001),

Kavaklıdere-Bozdoğan bölgesindeki kaynak sularının üzerinde yaptığı bir çalışmada bazı örneklerde amonyum, nitrit ve nitrat'a rastlamıştır. pH, iletkenlik, sertlik ve kalsiyum seviyelerini ise standartlara uygun olarak tespit etmiştir [38]. Şekerci ve Karaoğlu yaptıkları bu araştırmalar sonucunda bazı su örneklerinde amonyum ve nitrit tespit etmeleriyle yaptığımız kaynak suyu analizlerimizden farklı sonuçlar elde etmişlerdir. Yelekçi S. ve ark.'nın 2012 yılında yaptığı bir çalışmada Kilis il merkezi şebeke sularından alınan doksan örneğin tümünün pH, elektriksel iletkenlik, sertlik, amonyum azotu, nitrit bakımından standartlara (TSE, WHO, EC ve EPA) uygun olduğu, flor seviyelerinin standartların altında olduğu, birçok su örneğinde klor seviyelerinin bazı standartlardan yüksek olduğu tespit edilmiştir [39]. Yiğit (2002) tarafından İstanbul İli Arnavutköy Beldesi civarında yapılan bir çalışmada 14 farklı kaynak/köy çeşmesinden akan suların 3 köy çeşmesinde fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik olarak uygun, diğer kaynak suları ve köy çeşmelerinden akan suların ise klor ve sertlik bakımından uygun olmadığı, içme suyu olarak kullanılamayacağı bildirilmiştir. Yelekçi ve Yiğit'in bu çalışmaları, araştırmamızla kıyaslandığında bazı su örneklerinin klor seviyelerindeki uygunsuzluğun, elde ettiğimiz verilerden farklılık gösterdiği görüldü [40].

Sonuç olarak, kaynak sularımızın çoğu araştırdığımız kimyasal kalite parametreleri açısından ulusal ve uluslararası standartlarda belirtilen limit seviyelere uygun olarak tespit edildi. Analizlerimiz sonucunda kaynak sularımızın % 27,4'ünün pH değeri ulusal ve uluslararası standartlara, % 96,8'inin serbest klor değeri ise sadece İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmeliğe aykırı olarak tespit edildi. Halkın kullanımına sunulan bu kaynak suyu çeşmelerinin su kalitesi açısından sağlığı tehdit edici nitelikleri taşıması önemli sorunlara neden olacaktır. Dolayısıyla kaynak suyu çeşmeleri düzenli aralıklarla denetlenmeli ve sağlığı tehdit edici özellikler gösterdiği takdirde bu durum giderilene kadar halkın kullanımına sunulmamalıdır.

## Kaynaklar

- [1] WWAP (World Water Assessment Programme) (2003). United Nations World Water Development Report 3: *Water for people, water for life*. UNESCO Publishing/ Earthscan. Paris, London.
- [2] FAO (Food and Agriculture Organisation) AQUASTAT, <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/main/index.stm>, (Mart 2015).
- [3] UNESCO (2000). *Water Use in the World: Present Situation/ Future Needs*, <http://webworld.unesco.org/water/ihp/publications/waterway/webpc/pag16.html>, (Mart 2015).
- [4] FAO (Food and Agricultural Organization) (2007). “*Coping With Water Scarcity Challenge of The Twenty Centur World Water Day*”. <http://www.fao.org/nr/water/docs/escarcity.pdf>, (Mayıs 2015).
- [5] WWAP (World Water Assessment Programme) (2012). The United Nations World Water Development Report 4: *Managing Water under Uncertainty and Risk*. Paris, UNESCO.
- [6] DPT (Devlet Planlama Teşkilatı) (2007). “*Toprak ve Su Kaynaklarının Kullanımı ve Yönetimi Özel İhtisas Komisyonu Raporu*”, *Dokuzuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı*, Ankara, Türkiye.
- [7] Akın, M. ve Akın, G. (2007). Suyun Önemi, Türkiye’de Su Potansiyeli, Su Havzaları ve Su Kirliliği. *Ankara Üniversitesi Dil ve Tarih-Coğrafya Fakültesi Dergisi*, 47(2), 105-118.
- [8] Varol, S., Davraz, A. ve Varol, E. (2008). Yeraltı suyu Kimyası ve Sağlığa Etkisinin Tıbbi Jeoloji Açısından Değerlendirilmesi. *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 7(4), 351-356.
- [9] TS EN ISO 5667-1 (2008). ICS 13.060.45, *Su Kalitesi-Numune Alma-Bölüm 1: Numune Alma Programlarının ve Numune Alma Tekniklerinin Tasarımına Dair Kılavuz*. Türk Standartlar Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- [10] TS EN ISO 5667-3 (2013). ICS 13.060.45, *Su Kalitesi-Numune Alma-Bölüm 3: Su Numunelerinin Muhafaza, Taşıma ve Depolanması için Kılavuz*. Türk Standartlar Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- [11] TS ISO 5667-5 (2008). ICS 13.060.20; 13.060.45, *Su Kalitesi-Numune Alma-Bölüm 5: Arıtma Tesisleri ve Boru Şebekeli Dağıtım Sistemlerindeki İçme Suyundan Numune Alma Kılavuzu*. Türk Standartlar Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- [12] TS 266 (2005). ICS 13.060.20, *Sular-İnsani Tüketim Amaçlı Sular*. Türk Standartlar Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- [13] Hach DR/2500 Spectrophotometer Procedure Manual (2003). Method 8038, Nessler Method, Hach Company, USA.
- [14] Hach DR/2500 Spectrophotometer Procedure Manual (2003). Method 8507, Diazotization Method LR, Hach Company, USA.
- [15] Hach DR/2500 Spectrophotometer Procedure Manual (2003). Method 8029, SPADNS Method, Hach Company, USA.
- [16] TS 8196 (1990). ICS 13.060.01;13.060.50, *Su Kalitesi - Kalsiyum Tayini Edta Titrimeirik Metot*. Türk Standartlar Enstitüsü Ankara, Türkiye.
- [17] TS 4164 ISO 9297 (1998). ICS 13.060.01, *Su Kalitesi-Klorür Tayini-Kromat İndikatörü Yanında Gümüş Nitrat İle Titrasyon (Mohr Metodu)*. Türk Standartlar Enstitüsü Ankara, Türkiye.
- [18] *Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater* (2012). 22. Baskı, Argentometric Method (4500-Cl<sup>-</sup>B ), American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- [19] Lovibond 2000 Comparator, DPD Chlorine Method 3. (2009). The Tintometer Limited, Lovibond House, Amesbury, England.



- [20] TS EN ISO 10523 (2013). *Su Kalitesi- pH Tayini*. Türk Standartlar Enstitüsü Ankara, Türkiye.
- [21] *Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater* (2012). 22. baskı, 2510-B, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
- [22] *Guidelines for drinking-water quality* (2011). 4. baskı, ISBN 978 92 4 154815 1, World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- [23] U.S. Environmental Protection Agency (2008). *Drinking water contaminants*. U.S. EPA, Office of Water. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/#Byproducts>, (Ocak 2015).
- [24] Official Journal of the European Communities EC (1998). *Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption*. The European Parliament and The Council of The European Union, <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EN:PDF>, (Ocak, 2015).
- [25] İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkındaki Yönetmelik (2013). Resmi Gazete, Mart 7. sayı :28580, Sağlık Bakanlığı, Ankara, Türkiye.
- [26] T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğü, Kuraklık İzleme Sistemi 2.1, [www.mgm.gov.tr](http://www.mgm.gov.tr), <http://212.175.180.197/bitkidon/grafik5.aspx?ist=17610>, (Ocak 2015).
- [27] Dönderici, Z.S., Dönderici, A. ve Başarı, F. (2010). Kaynak sularının fiziksel ve kimyasal kaliteleri üzerine bir araştırma. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 67(4), 167-172.
- [28] Ağaoğlu, S., Alisharlı, M., Alemdar, S. ve Dede, S. (2007). Van Bölgesi İçme ve Kullanma Sularında Nitrat ve Nitrit Düzeylerinin Araştırılması. *Yüzcüncü Yıl Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 18(2), 17-24.
- [29] Varol, E. ve Varol, S. (2010). Çevresel bir hastalık olarak florozis ve insan sağlığı üzerine etkisi. *TAF Preventive Medicine Bulletin*, 9(3), 233-238.
- [30] Avcı, B., Uğur Baysal, S. ve Gökçay, G. (2009). Çocuklarda Flor Kullanımının Yarar ve Zararlarının Değerlendirilmesi. *İstanbul Tıp Fakültesi Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Anabilim Dalı, Çocuk Dergisi* 9(1), 8-15.
- [31] Oğur, R., Tekbaş, Ö.F. ve Hasde, M. (2004). Klorlama Rehberi (İçme Kullanma Sularının Klorlanması). Gülhane Askeri Tıp Akademisi, Halk Sağlığı Anabilim Dalı, Ankara, Türkiye, s. 19-28.
- [32] Boysan, F. ve Şengörür, B. (2009). Su Sertliğinin İnsan Sağlığı İçin Önemi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13(1), 7-10.
- [33] Çağatay, G. (1997). Su Kalitesi. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:43, 1.baskı, Türkiye Cumhuriyeti Sağlık Bakanlığı Sağlık Projesi Genel Koordinatörlüğü, Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye, s. 56-80.
- [34] Alaş, A. ve Çil, O.H.Ş. (2002). Aksaray İline İçme Suyu Sağlayan Bazı Kaynaklarda Su Kalite Parametrelerinin İncelenmesi. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 11(42), 40-44.
- [35] Gümüş, N.E. (2012). Karaman ili tatlı su çeşme sularının kimyasal ve bakteriyolojik yönden incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Türkiye, s. 49-52.
- [36] Şekerci, P. (2012). Erzurum ili çeşme sularının mikrobiyolojik, fiziksel, kimyasal analizi ve izole edilen Escherichia coli suşlarının moleküler tiplendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye, s. 74-75.
- [37] Karaoğlu, M.H. (2001). Kavaklıdere-Bozdoğan Bölgesindeki Kaynak Sularının Kimyasal İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Türkiye, s. 46-47.
- [38] Yelekçi, S., Acemioğlu, B. Ve Avcı, H. (2012). Kilis İl Merkezi İçme sularının Kullanılabilirliğinin Araştırılması. *BİBAD, Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, 5(2), 77-81.
- [39] Yiğit, R. (2002). İstanbul İli Gaziosmanpaşa İlçesi Arnavutköy Beldesi Civarındaki Kaynak Sularının Fiziksel, Kimyasal ve Mikrobiyolojik Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Türkiye, s. 1-47.

# Asit-Baz Reaksiyonlarının Lineer Sistem Modeli

İbrahim ALIŞKAN

*Bülent Ecevit Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü, 67100, Merkez/Zonguldak, Türkiye*

## ÖZET

Kimyasal proseslerin matematiksel olarak modellenmesi ve kontrolü günümüz bilim dünyasında önde gelen çalışma alanları arasındadır. Süreç çıktısı olarak düşünülen pH değişimi doğrusal olmayan yapıdadır ve nötral bölge etrafında aşırı hassas bir formdadır. Bu sebeple kimyasal bir süreç olan asit-baz reaksiyonlarının modellenmesi ve kontrolü zor bir problem olarak görülmektedir. Bu çalışmada ilgili probleme çözüm olarak geliştirilen bir yaklaşım olan Wiener modeli ele alınmıştır. Kimyasal eşitlikler ve matris yapıları ile durum-uzay elde edilmiştir. Bilindiği gibi frekans eksenli transfer fonksiyonları için durum-uzay matrislerinin terslerine ihtiyaç söz konusudur. İlgili problem giriş değişkenlerinin pozisyonlarını uygun yönde kaydırmalar ile çözülmüştür. Örnek kimyasal süreçler olarak asit-baz reaksiyonları ele alınmıştır ve çalışma dahilinde asit veya baza ait molarite değeri giriş olarak modele entegre edilerek sorunun çözümü sağlanmıştır. Yaklaşımın başarımı referanslardan alınan deneysel verilerle olan tutarlılık üzerinden onaylanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** pH, kimyasal nötralizasyon, lineer zamanla değişmeyen sistemler, Wiener modelleme

## Linear System Modeling of Acid-Base Reactions

### ABSTRACT

Mathematical modeling and the control of chemical processes are among leading fields in today's world. There are many chemical products, parts of daily life, and these are enough for proving importance of that works. The modeling and the control of acid-base reactions are considered as difficult problems. A solution for this problem, Wiener modeling, is investigated here. State-space form is obtained by combination of chemical equilibrium equations and matrix forms. As is known, space matrix inverse has a high degree significance for obtaining a frequency-domain transfer function. Acid-base reaction is selected as a sample process. And for solution, acid or base molarity is used as an input to the system. Validation is derived by using experimental results, taken from references.

**Keywords:** pH, chemical neutralization, linear time invariant systems, Wiener modeling

## I. GİRİŞ

Kimyasal süreçlerin modellenmesi ve denetimi günümüz araştırma alanları arasındaki yerini korumaktadır. Bu alandaki çalışmalarda, bilimsel verilerden daha çok tecrübe ve deneme yanılma yöntemleri ile sorunlara çözüm bulmaya çalışılmıştır. Sebep ise matematiksel olarak ifade edilebilirlik ve çözüme ulaşmanın zorluğudur [1]. Öte yandan lineer olmayan bu süreçlerin denetlenmesi için karmaşık denetleyicilerin tasarlanması ve bu doğrultuda uygulama geliştirilmesi gerekmektedir. Nötralleşme asit-baz arasında meydana gelen tuz ve su oluşumuna yol açan kimyasal bir reaksiyondur [2]. Dolayısıyla bu reaksiyonun da matematiksel olarak ifade edilmesi ve istenilen referansa yönlendirilmesi

gerekmektedir. Yönlendirme genel olarak referans pH değerine ulaşma anlamına gelmektedir. Reaksiyon doğrusal olmayan yapısı nedeni ile modelleme aşamasında dahi zorluklara sebebiyet vermektedir. Bölgesel doğrusallaştırma veya Wiener yaklaşımı karşımıza çıkan alternatif çözümler arasında yer almaktadır [3, 4, 5, 6]. İki alternatif arasından Wiener yaklaşımı çalışmanın temelini oluşturmaktadır.

pH ve nötralizasyon üzerine yirminci yüzyılın ortasına kadar yapılmış çalışmaların sayısı rakamlarla ifade edilebilecek kadar azdır. Aslında sürecin modellenmesi için ilk adımlarda bu dönemin hemen sonrasında atılmıştır diyebiliriz. Örneğin sürekli karıştırılmalı tanklarda pH değişimi matematiksel eşitlikler ve deneysel onamalar ile işlenmeye

çalışılmıştır [7]. Son 30 yılda ise başlangıç çalışmalarının başarılı sonuçları ile alana olan ilgide artmıştır [8]. Seksenli yıllara dönüldüğünde adaptif denetim yöntemiyle kuvvetli asit-kuvvetli baz reaksiyonlarının pH denetiminin gerçekleştirildiği görülecektir. Gustaffson ve arkadaşları ayarlanabilen değişken olarak baz akış hızını seçmişler ve pH'ın 7'de sabitlenmesini başarmışlardır [9]. Farklı model parametreleriyle deneyler yapılmış ve adaptif denetim ile geleneksel denetim performans kıyaslamasına tabi tutmuşlardır. Henson'unda içerisinde bulunduğu çalışma grubu doğrusal olmayan adaptif denetim yöntemini pH nötralizasyon süreci için geliştirmiştir [10]. Adaptif doğrusal olmayan denetleyicinin, orantı-integral (PI) denetleyiciye göre daha etkin olduğunu göstermişlerdir. Carrasco ve Banos ise Wiener modeli yerine yerel doğrusallaştırmalar üzerinden sürece yaklaşmışlar ve PI kompanzator ile çözüme ulaşmışlardır [11]. Aynı modelleme yöntemi Abdelhadi ve arkadaşları tarafından da kullanılmıştır [12]. Temel denetim yöntemi olan PI'nin adaptasyonu ile umut verici benzetim sonuçları elde edilmiştir. Lineer olmayan kestirim kontrolünün kullanıldığı [13] çalışmada ise sistem modellemenin önemi üzerinde durulmuştur. Performans artırımı için ise popüler araştırma alanlarından olan yapay zekanın alt dallarından bulanık mantık göze çarpacaktır [14, 15]. Tahminci destekli çalışma bozuculara karşı istenilen performansı sağlamıştır [14]. Tahminci sistemler denildiğinde destekçi vektör makinası unutulmamalıdır ki, pH denetiminde hem performans artımı hem de parametre sayılarının azaltılması detaylı olarak çalışılmıştır [16]. Uygulamalı çalışmaların yanı sıra günümüz teknolojisinin olanakları arasında yer alan benzetim ortamının kullanıldığı araştırmaların da unutulmaması gerekmektedir. Yaklaşımların uygulama ortamına alınmadan önce performans yönünden incelenmeleri bu türden çalışmalar ile gerçekleşmiştir [17, 18]. Sanal ortamlarda oluşturulan sistemlerin istenilen her bir sinyali incelenebilmektedir. Çalışmaların hepsinde de öncelikle nötralleşme süreci matematiksel olarak ifade edilmeye çalışılmıştır. Zira, denetleyicinin performansını doğrudan etkileyecek olan kıstas geliştirilen modelin gerçek sürece olan eşdeğerliğidir. Çözüm olabilecek modelleme yaklaşımını incelemek ve sanal ortamda uygulanabilirliğini göstermek çalışmanın temelini oluşturmaktadır.

Çevresel açıdan kimyasal süreçlere bakıldığında ilk aklımıza gelen atık su arıtımıdır. Endüstriyel olarak ise yağ, sabun, her türlü gıda üretimi ve ilaç endüstrisi karşımıza çıkmaktadır. Örneğin ilaç imalatında çok hassas kontrollere gerekliliği bilinen bir durumdur. Çünkü reaksiyonun çok dar bir bant içerisinde takibinin sağlanması mecburiyettir. Kimyasal işlemlerde amaç; elementlere ait yüzdesel değerleri optimize etmektir.

Araştırma dahilinde asit ve baz tanımları ile zayıf asit ve kuvvetli baz tanımları ile sürece giriş yapılmıştır. Titrasyon eğrisi ve nötralizasyon kavramları ise devam niteliğindeki adımlardır. Kimyasal eşitlikler ve durum uzayına ulaşma ise yaklaşımın neticesini oluşturmaktadır. Asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) gibi bir zayıf asitin kuvvetli baz olan sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ) ile nötralizasyonu ve zayıf bir baz olan amonyağın ( $\text{NH}_3$ ) kuvvetli asit sınıfından hidroklorik asit ( $\text{HCl}$ ) ile nötrale edilmesi sayısal örnekler olarak sunulmuştur. Her iki sürecin pH değerlerinin asidik ve bazik bölgeler arasındaki geçişinin sunulduğu grafikler ile modellemenin geçerliliği gösterilmiştir. Literatürde yer alan ve uygulamalardan elde edilmiş süreç çıktısı olan pH değişimi benzetim sonuçları ile birlikte değerlendirilerek çalışmanın başarımı vurgulanmıştır [19].

## II. ASİTLER VE BAZLAR

Bronsted ve Lowry asit ve baz tanımlamalarını 1923 yılında ortaya koymuşlardır. Kimyagerlerin tanımına göre; asitler proton vericileri ve bazlar ise proton alıcılarıdır. Bu kısa tanım Bronsted-Lowry teorisi olarak bilinmektedir [20, 21]. Asit veya bazın su içerisinde iyonlaşması söz konusudur. Burada iyonlaşma derecesi asit veya bazın kuvvetinin göstergesi olarak kabul edilir. Örnek olarak kuvvetli bir asit suda 100% çözünürken, zayıf asit için bu değer 100% olamayacaktır [20, 21].  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kuvvetli asitlerdir ve suda 100% çözünüm değerine sahiptirler [21]. Çözünme olayı suyun dengeleme etkisi olarak gösterilebilir. Asidin protolizine ilişkin dengeye kütlelerin etkimesi yasası uygulanırsa, asit sabiti olan  $K_a$  elde edilir [20, 21].  $K_a$  değeri asit için kuvvet parametresidir ve kuvvetli asitler için  $K_a \gg 1$ 'dir. Asetik asit gibi asitler suda tamamen çözünemezler ve  $K_a$  değerinin ise  $1.8 \times 10^{-5} \ll 1$  olduğu görülür [19]. İlgili kuvvet parametresi ( $K_b$ ) bazlar için de geçerli olup,  $K_b$  değerinin yüksekliği bazın güçlü olduğu anlamını taşımaktadır. Amonyak ele alınırsa  $K_b$ 'nin  $1.8 \times 10^{-5} \ll 1$  olduğu ve zayıf bir baz olduğu görülür [19, 20].

### 2.1 Zayıf Asit-Kuvvetli Baz ve Zayıf Baz-Kuvvetli Asit Prosesleri

Zayıf bir asit ve kuvvetli bir bazın sudaki çözeltilerinde meydana gelen denge tepkimesini kimyasal denge sabitleri üzerinden incelemek uygun olur. Tek bir  $\text{H}^+$  iyonu verebilen zayıf asit HA genel formülü ile sembolize edilmiştir. Bu çözeltide iki denge söz konusudur. Birincisi asidin iyonlaşma dengesidir ve eşitlik (1) ile ifade edilmiştir. İkinci denge ise hem asit hem de baz gibi kimyasal dönüşümlere sahip suyun iyonlaşma dengesidir ve eşitlik (2) ile ifade edilmiştir.



Çok zayıf olmayan bir asit çözeltisinde suyun iyonlaşması genellikle asit iyonlaşmasının yanında ihmal edilir. Bu durumda zayıf asit çözeltisindeki etkin denge, eşitlik (1) dengesidir. Bu kimyasal pozisyonun denge sabiti ise eşitlik (3)'te gösterilmiştir.

$$K_{denge} = \frac{[H_3O^+] + [A^-]}{[HA][H_2O]} \quad (3)$$

İncelemeye alınan çözeltilerde suyun derişimi hemen hemen sabittir ve 55,5 mol'dür [19]. Bu nedenle eşitlik (3), eşitlik (4)'deki forma alınabilir.

$$K_{denge} [H_2O] = \frac{[H_3O^+] + [A^-]}{[HA]} = K_a \quad (4)$$

Benzer analizi bazlar için de yapmak mümkündür. Tek bir proton alabilen zayıf baz "B" genel formülüyle ifade edilmiştir. Suda zayıf asit çözeltisine benzer olarak eşitlik (5) ve eşitlik (6)'daki iki denge tepkimesi ortaya çıkar.



Çok zayıf olmayan baz çözeltisinde de suyun iyonlaşması ihmal edilebilir seviyede kalacaktır. Yeni durumda denge sabitini eşitlik (7) verecektir.

$$K_{denge} = \frac{[BH^+] + [OH^-]}{[B][H_2O]} \quad (7)$$

Su derişiminin sabitliği kullanılarak eşitlik (8) elde edilir.

$$K_{denge} [H_2O] = \frac{[BH^+] + [OH^-]}{[B]} = K_b \quad (8)$$

$K_b$  denge sabiti, bazlık sabiti olarak literatürde yerini almıştır [19-21].

Hem asitler hem de bazlar için sürece ilişkin denge eşitlikleri modelleme aşamasında kullanılmak üzere elde edilmişlerdir.

## 2.2 Titrasyon Eğrisi

Saf su, zayıf asit ve bazlara benzer şekilde az miktarda iyonlaşır, yani amfiprotik özellik gösterir. Suyun iyonlaşma dengesi eşitlikler (9), (10) ve (11) ile gösterilmiştir.



$$K_{denge} = \frac{[H_3O^+] + [OH^-]}{[H_2O]^2} \quad (10)$$

$$K_{denge} [H_2O]^2 = [H_3O^+] + [OH^-] = K_{su} \quad (11)$$

Suyun iyonlaşma sabiti ( $K_{su}$ ) sıcaklığa bağlı bir parametredir. Uygulamalarda sıcaklık 25 °C'dir ve  $K_{su}$ 'nun değeri  $10^{-14}$ 'dür. Sıcaklık arttıkça iyonlaşma yüzdesi artacağından  $K_{su}$  değeri de yükselecektir. Değişime örnek olarak 60 °C'de  $9.5 \times 10^{-14}$  ve 100 °C'de  $5.5 \times 10^{-13}$  değerleri verilebilir. Analitik deneylerin çoğu, oda sıcaklığında yapıldığından suyun denge sabiti olarak çalışmamızda  $10^{-14}$  değeri kullanılmıştır. Eşitlik (12)'den de anlaşıldığı gibi saf suda hidronyum ve hidroksit iyonu derişimleri eşittir. Sayısal değere eşitlik (13) ve eşitlik (14) üzerinden ulaşılır.

$$[H_3O^+] = [OH^-] \quad (12)$$

$$K_{su} = [H_3O^+] = [OH^-] \quad (13)$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \quad (14)$$

Hacim ölçümüne dayanan analize volumetrik analiz denir. Bu tür analizler oldukça çabuk yapılabilir ve yeterli doğrulukta sonuçlar vermektedir. Volumetrik analiz işleminin bir diğer adı ise titrasyondur. Titrasyon, bir çözeltiyi (buna genellikle titrant adı verilir), büret kullanarak diğer bir maddenin çözeltisine (buna genellikle analit adı verilir) yavaş yavaş ilave etmek demektir. Titrasyonları tepkime türlerine göre asit-baz (nötralizasyon), çöktürme, kompleksleştirme ve indirgenme-yükseltgenme titrasyonları şeklinde gruplara ayırmak mümkündür [21].

Asitler ve bazlar göz önüne alındığında dört farklı tipte titrasyon olabileceği görülür. Kuvvetli asit-kuvvetli baz titrasyonu, zayıf asit-kuvvetli baz titrasyonu, kuvvetli asit-zayıf baz titrasyonu ve son olarak zayıf asit-zayıf baz titrasyonu alternatifleri mevcuttur. Çalışmada zayıf asit-kuvvetli baz ve kuvvetli asit-zayıf baz titrasyonları modelleme için seçilmiştir.

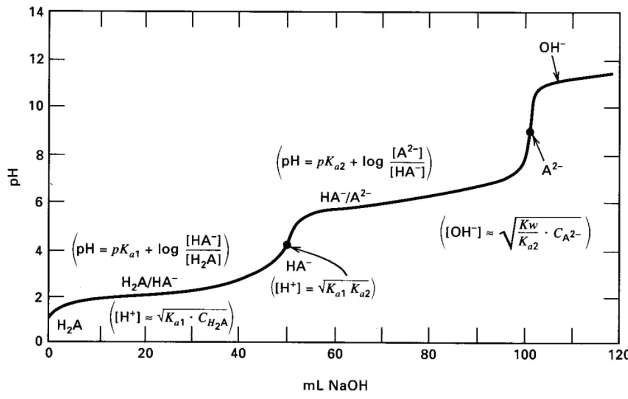
## 2.3 Nötralizasyon ve Matematiksel Modelleme

pH prosesi asidik ve bazik bölgeler arasındaki kimyasal reaksiyonun ifadesidir. Sistemin modeli, materyal dengesi, kimyasal ve iyonik denge eşitlikleri kullanılarak elde edilebilir [22]. Burada zayıf bir asit olan  $CH_3COOH$ 'ın kuvvetli bir baz olan NaOH ile sürekli karıştırılmalı tank reaktöründeki reaksiyonu incelenecektir. Diğer modelleme çalışması

da zayıf baz olan  $\text{NH}_3$ 'ün kuvvetli bir asit olan hidroklorik asit ile nötralize edilmesi üzerine olacaktır.

### 2.3.1 Kimyasal eşitlikler ve reaksiyon tankı

Kimyasal çalışmalar incelendiğinde nötralizasyon eğrisinin matematiksel ortama aktarılmasında Şekil 1'de de görüldüğü gibi bölgesel fonksiyon atamaları karşımıza çıkmaktadır. Bunun anlamı ise proses için modele dayalı denetleyici tasarım yolunun kapanmasıdır. Bu tip bir model kullanıldığında sadece yüksek çözünürlüklü işlemciler ile aç-kapa tarzında bir kontrol uygulama alternatifi mevcuttur. Literatürden de görüleceği gibi sorunun çözümü için durum-uzayı gösterimi üzerinden modellemeye gidilmiştir [3, 14, 17].



Şekil 1. Diprotik asit ve sodyum hidroksite ait titrasyon eğrisinin matematiksel ifadesi [19]

Zayıf asitlerin temel göstergesinin suda tamamen çözünememe olduğu bilinmektedir. Bu asitlerin her biri suda kendisine has çözünürlük sabiti ile orantılı olarak iyonize olurlar. Şekil 2'deki görselleştirme model oluşturma için yeterlidir. Şekilden proses giriş akımı, titrasyon giriş akımı ve bunların kütlece toplamından oluşan çıkış akımı görülmektedir. Verilen pH prosesine ait denge eşitlikleri V hacimli bir reaktör için eşitlik (15) ve eşitlik (16) ile ifade edilmiştir.

$$V \dot{x}_a = F_a C_a - (F_a + F_b) x_a \quad (15)$$

$$V \dot{x}_b = F_b C_b - (F_a + F_b) x_b \quad (16)$$

Su içerisindeki  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ve  $\text{NaOH}$  ayrışım reaksiyonları ise eşitlik (17)'de verilmiştir.



Su içerisindeki toplam iyon dengesinin elektriksel olarak sağlanması, diğer bir ifade ile elektronötrallik gereği iyonik yükler toplamının sıfır olmasından hareketle eşitlik (18) elde edilmiştir.

$$[Na^+] + [H^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-] \quad (18)$$

$\text{CH}_3\text{COOH}$  ve  $\text{NaOH}$ 'ın reaktörün çıkış akımındaki konsantrasyon değerleri de eşitlik (19)'da sunulmuştur.

$$\begin{aligned} x_a &= [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] \\ x_b &= [Na^+] \end{aligned} \quad (19)$$

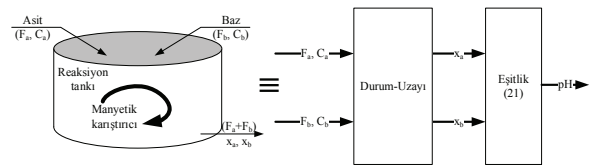
Bu denklemlerin de gösterdiği gibi zayıf asit olan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  reaktör çıkışında tam olarak ayrışmadan da varlığını sürdürmektedir.

Oda sıcaklığında asetik asitin ve suyun çözünürlük sabitlerinin de

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[CH_3COO^-] + [H^+]}{[CH_3COOH]} = 1,75 \times 10^{-5} \\ K_{su} &= 1 \times 10^{-14} \end{aligned} \quad (20)$$

oldukları bilinmektedir [21].  $K_a$ ,  $K_{su}$  ve eşitlik (19)'unda kullanımı ile elektronlar boyutunda denklige dayanan eşitlik (18) üçüncü dereceden bir denklem olarak karşımıza çıkmıştır.

$$[H^+]^3 + [H^+] \{K_a + x_b\} + [H^+] \{K_a(x_b - x_a) - K_{su}\} - K_{su} K_a = 0 \quad (21)$$



Şekil 2. İki giriş akımlı kimyasal reaktör ve matematiksel eşdeğeri

pH ve  $pK_a$  matematiksel eşitlikleri verilecek olur ise pH'ın asit ve baz konsantrasyonlarına bağlı olduğu yeni bir formül yapı söz konusu olur [22, 23].

$$pH = -\log H^+ \quad (22)$$

$$pK_a = -\log K_a \quad (23)$$

Sabit hızda akan proses asit akış hızının ( $F_a$ ), değişken baz akış hızından ( $F_b$ ) çok büyük olduğu koşullarda matematikçi Nobert Wiener tarafından geliştirilen Wiener modeline

göre sürekli karıştırılmalı tank reaktörünün dinamikleri bir doğrusal proses gibi modellenilebilir.

Buna göre  $F_a \gg F_b$  koşulu altında prosese ait eşitlik (15) ve eşitlik (16)'daki denge eşitliklerinde  $F_b$  ihmal edilir. Bu duruma göre de kimyasal denge eşitlik (24) ve eşitlik (25) formuna dönüşür [22, 23].

$$V \dot{x}_a \cong F_a C_a - F_a x_a \quad (24)$$

$$V \dot{x}_b \cong F_b C_b - F_a x_b \quad (25)$$

### 2.3.2 Asit-baz reaksiyonlarında durum-uzayı

Karmaşık olan ve yüksek hassasiyet gerektiren pH süreçleri gibi dinamik sistemlerin incelenmesinde çok güçlü bir yaklaşım, durum-uzayı kavramına dayanır [3, 14, 17]. Bu kavram yeni olmayıp klasik dinamik alanında veya diğer alanlarda uzun bir geçmişe sahiptir. Yeni olan durum ise bilgisayarların kullanılması ile diferansiyel denklemlerin yüksek hızla çözülebilmeye olanağı ile bu kavramın birleştirilmesi olmasındır.

Durum-uzayı analizinde, dinamik sistemlerin modellenmesinde ihtiyaç duyulan üç tip değişken öne çıkar. Bunlar girdi değişkenleri, çıktı değişkenleri ve durum değişkenleridir. Durum-uzayına ait temel gösterim eşitlik (26) ile verilmiştir [24, 25]. A, B, C, D matrisleri sırası ile durum matrisi, girdi matrisi ya da kontrol matrisi, çıktı matrisi ve doğrudan iletim matrisidir. Yine x, u, y vektörleri ise sırası ile durum vektörü, girdi vektörü ya da kontrol vektörü ve çıktı vektörüdür.

$$\begin{aligned} \dot{x} &= Ax + Bu \\ y &= Cx + Du \end{aligned} \quad (26)$$

Sürecin modellenmesi için önceki bölümlerden alımlar yapılmıştır. Zayıf asit-kuvvetli baz reaksiyonu göz önüne alındığında, eşitlik (24) ve eşitlik (25) modellemenin ilk basamakları olmuşlardır.

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \begin{bmatrix} -\frac{F_a}{V} & 0 & \frac{F_a}{V} \\ 0 & -\frac{F_a}{V} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \\ C_a \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{C_b}{V} \end{bmatrix} F_b \\ y &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \\ C_a \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (27)$$

Bu eşitlikteki temel sorun durum matrisinin bir kare matris formunda olmayışıdır. Dolayısıyla transfer fonksiyonuna ulaşabilmek için durum matrisinin bir kare matrise çevrilmesi zorunludur. Soruna çözüm olarak, asit molaritesi ( $C_a$ ) bir durum değişkeni olmaktan çıkartılıp sisteme girdi olarak kullanılmıştır.

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \begin{bmatrix} -\frac{F_a}{V} & 0 \\ 0 & -\frac{F_a}{V} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{F_a}{V} & 0 \\ 0 & \frac{C_b}{V} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_a \\ F_b \end{bmatrix} \\ y &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (28)$$

Yeni yaklaşım ile kare matris formu elde edilmiştir. Asit molaritesinin sabit olduğu varsayımı ile  $F_b$  pH değerinin belirlenmesinde kullanılan kontrol değişkeni rolünü üstlenmiştir.

Eşitlik (28) ile prosese ait transfer fonksiyonuna ulaşmak gayet kolaydır. Frekans ekseninde transfer fonksiyonu  $G(s)$ , çıktı değişkeni  $Y(s)$  ve girdi fonksiyonu  $U(s)$  olmak üzere

$$Y(s) = G(s)U(s) \quad (29)$$

eşitliği geçerlidir [24, 25]. Durum-uzayı denklemlerinin Laplace dönüşümleri ile de ilgili sisteme ait transfer fonksiyonu elde edilir.

$$\begin{aligned} s.X(s) - x(0) &= A.X(s) + B.U(s) \\ Y(s) &= C.X(s) \end{aligned} \quad (30)$$

Başlangıç değerlerinin sıfır olarak alınması ile eşitlik (31)'de sunulan frekans ekseninde fonksiyonlarına ulaşmak mümkündür.

$$\begin{aligned} X(s) &= [s.I - A]^{-1}.B.U(s) \\ Y(s) &= C.[s.I - A]^{-1}.B.U(s) \end{aligned} \quad (31)$$

Verilen ifade içerisinde giriş-çıkış arasındaki ilişkiyi ortaya koyacak olan transfer fonksiyonu ise

$$G(s) = C(s.I - A)^{-1}B \quad (32)$$

eşitliği ile gösterilir [24, 25].

## III. BENZETİM ÇALIŞMALARI

Modellemenin başarımını gösterebilmek adına iki farklı süreç incelenmiştir. İlk olarak zayıf asit-kuvvetli baz süreci ve daha sonra da kuvvetli asit-zayıf baz süreci değerlendirmeye alınmıştır.

### 3.1 Zayıf Asit – Kuvvetli Baz Süreci

Zayıf asit olarak asetik asit ve kuvvetli baz olarak ise sodyum hidroksit seçilmiştir. Sürece ait değerler Tablo 1'de sunulmuştur.

**Tablo 1.** Zayıf asit-kuvvetli baz süreci sayısal değerleri ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).

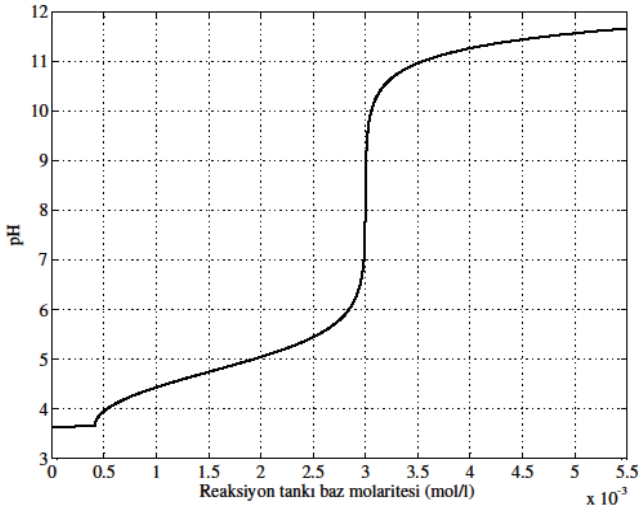
Sürece ait parametre	Sembol	Sayısal değer
Asit akış hızı	$F_a$	0.7 l/dk
Baz akış hızı	$F_b$	-
Asit molaritesi	$C_a$	0.003 M
Baz molaritesi	$C_b$	0.1 M
Reaksiyon tank hacmi	$V$	11

Tablo 1'den görüldüğü gibi baz akış hızı belirsizdir ve model gereği pH kontrolü için girdi olarak kullanılacaktır. Sayısal değerler doğrultusunda eşitlik (33) ile verilen durum-uzay modeli elde edilir.

$$\dot{x} = \begin{bmatrix} \dot{x}_a \\ \dot{x}_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.7 & 0 \\ 0 & -0.7 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0.7 & 0 \\ 0 & 0.1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_a \\ F_b \end{bmatrix} \quad (33)$$

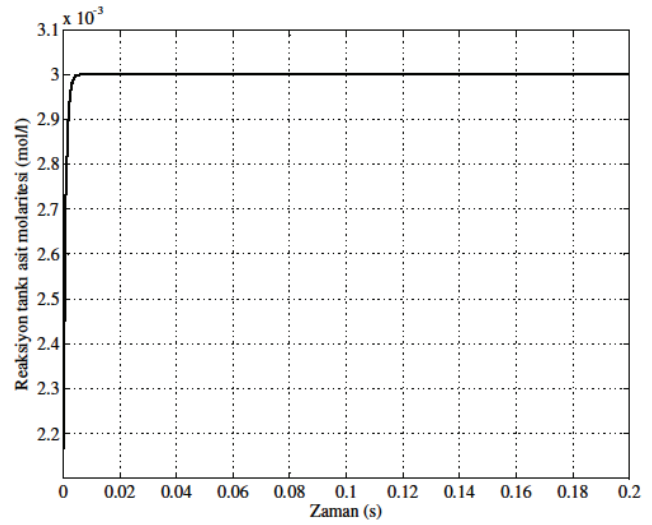
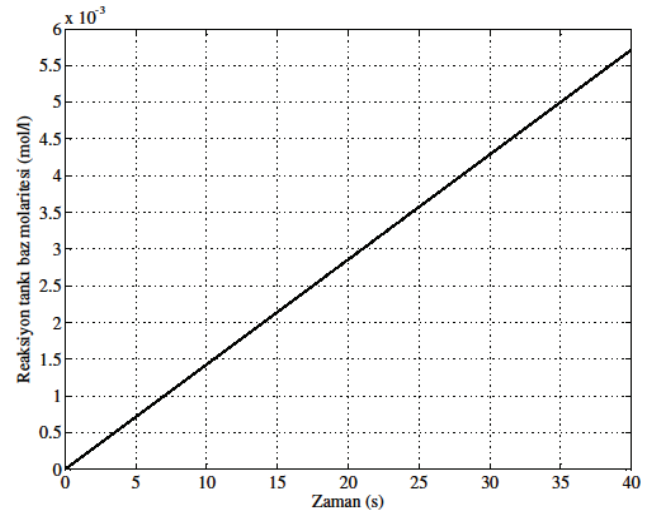
$$y = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \end{bmatrix}$$

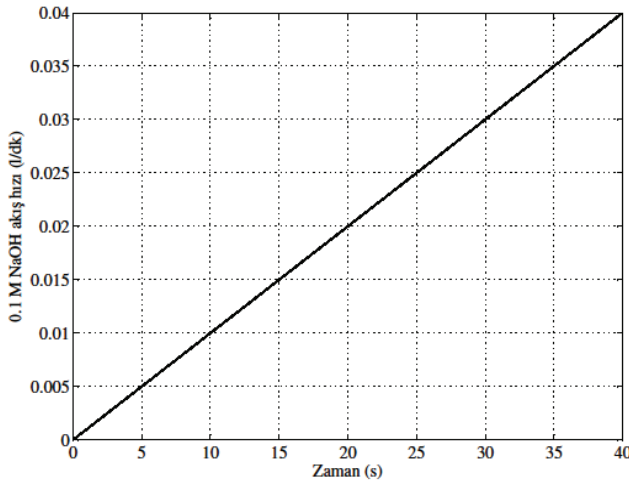
MATLAB/Simulink ortamında 1 ms örnekleme zamanı ile yapılan ve 40 s süren benzetime ait grafiksel sonuçlar Şekil 3-6'da sunulmuştur. pH değişiminin baz derişimine olan bağımlılığı [19]'da yer alan deneysel sonuçlara eşdeğerdir. Şekil 4 ve Şekil 5 ile modele ait her bir durum değişkeninin zaman ekseninde değişimi verilmiştir ve eşitlik (33)'ün geçerliliği onanmıştır.

**Şekil 3.** 0.003 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  - 0.1 M NaOH kimyasal sürecine ait pH değişimi.

pH değişimi beklenildiği gibi baz akışının artışına bağlı olarak asidik bölgeden bazik bölgeye geçmektedir. Şekil 3'ten kontrol probleminin pH grafiğinin hızlı bir değişim geçirdiği 3 mol/l'lik baz değerinin etrafında zorlaşacağı görülür. Eşitlik (33) ile sunulan modelde 0.07 M NaOH

kullanılması halinde ise pH değerinin bazik bölgeye geçişinin yine 3 mol/l'lik baz değerinde gerçekleştiği görülmüştür. Ancak düşen NaOH molaritesinin etkisi zaman ekseninde ortaya çıkmıştır. Bazik bölgeye geçiş 0.1 M NaOH için 21 s sürerken 0.07 M NaOH için 30 s sürmüştür. Beklenildiği gibi reaksiyona giren baz içerikli sıvıdaki molarite düşmesi tank içerisindeki baz artışını etkileyerek bazik bölgeye gecikme olarak yansımıştır.

**Şekil 4.** 0.003 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  - 0.1 M NaOH kimyasal sürecine ait tank içerisindeki asit derişiminin zamana bağlı değişimi.**Şekil 5.** 0.003 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  - 0.1 M NaOH kimyasal sürecine ait tank içerisindeki baz derişiminin zaman bağlı değişimi.



Şekil 6. 0.003 M CH<sub>3</sub>COOH - 0.1 M NaOH kimyasal prosesinde kontrol değişkeni olarak seçilen baz akışının zamana bağlı değişimi.

Şekil 5 ve Şekil 6 incelendiğinde  $F_b$ - $x_b$  arasındaki ilişkinin doğrusallığı görülür. Bunun anlamı sürecin lineer bir alt sisteme sahip olduğu gerçeğidir. Kuvvetli bazı içeren sıvının akışı  $16.67 \mu\text{l/s}^2$ 'lik birim zaman artışına sahiptir ve Şekil 6 ile bu değişim sunulmuştur. Doğrusal olan bu değişimin, Şekil 5 ile çıkışa olan yansıması sunulmuştur. İlgili grafiğe göre  $0.15 \times 10^{-3} \text{ mol/l.s}$ 'lik doğrusal bir eğimle baz molaritesinin değişimi gözlemlenmiştir.

### 3.2 Kuvvetli Asit – Zayıf Baz Süreci

Kuvvetli asit olarak HCl ve zayıf baz olarak ise NH<sub>3</sub> seçilmiştir. Sürece ait değerler Tablo 2'de toplu olarak sunulmuştur.

Tablo 2. Kuvvetli asit-zayıf baz süreci sayısal değerleri (T = 25 °C)

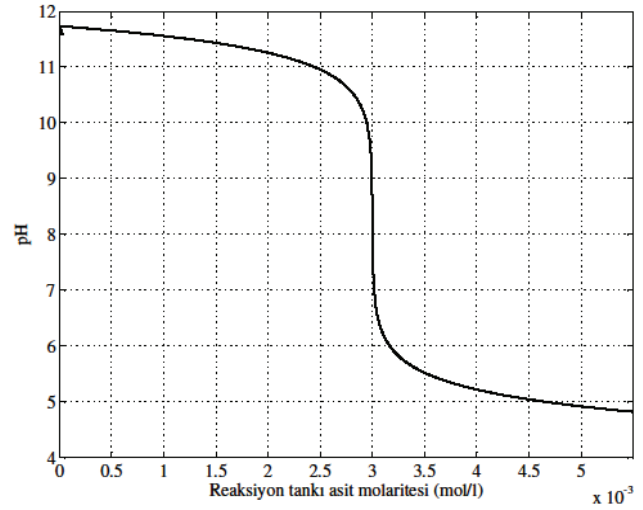
Sürece ait parametre	Sembol	Sayısal değer
Asit akış hızı	$F_a$	-
Baz akış hızı	$F_b$	0.7 l/dk
Asit molaritesi	$C_a$	0.1 M
Baz molaritesi	$C_b$	0.003 M
Reaksiyon tank hacmi	V	1 l

Tablo 2 değerleri ve eşitlik (28) kullanılarak doğrusal alt sisteme ait model elde edilmiştir.

$$\dot{x} = \begin{bmatrix} \dot{x}_a \\ \dot{x}_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.7 & 0 \\ 0 & -0.7 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0.1 & 0 \\ 0 & 0.7 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_a \\ C_b \end{bmatrix} \quad (34)$$

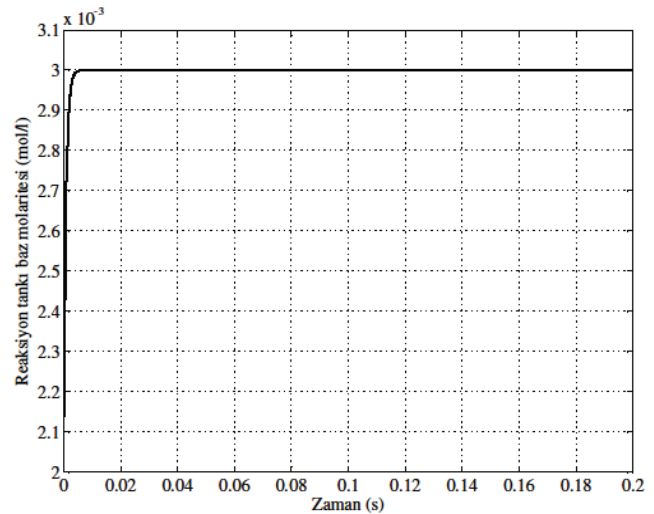
$$y = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_a \\ x_b \end{bmatrix}$$

Yine MATLAB/Simulink sanal ortamında 1ms örnekleme zamanlı ve toplam süresi 40 s olan benzetim gerçekleştirilmiştir. Benzetim sonuçları Şekil 7-10 grafiklerinde verilmiştir.



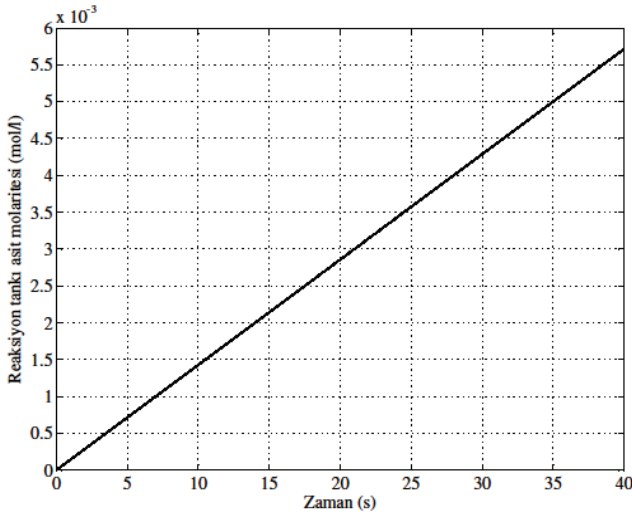
Şekil 8. 0.003 M NH<sub>3</sub> - 0.1 M HCl kimyasal sürecine ait pH değişimi.

Başlangıçta amonyak içeren ve bazik bölgede yer alan bir çözelti tank içerisinde mevcuttur. Reaksiyon tankına sürekli artan bir hızla ilave edilen hidroklorik asit tank içerisindeki çözeltinin asidik bölgeye geçişini sağlamıştır. Asit molaritesinin 3 mol/l olduğu değer etrafında sürecin kontrolünün ne kadar zor olacağı pH değişim grafiğinden görülmektedir.

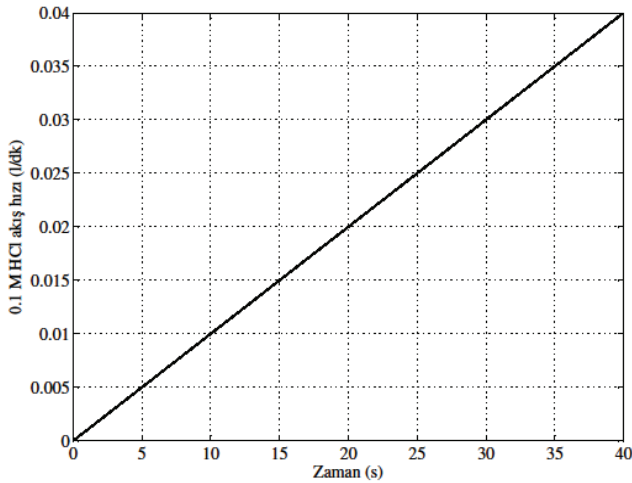


Şekil 9. 0.003 M NH<sub>3</sub> - 0.1 M HCl kimyasal sürecine ait tank içerisindeki baz derişiminin zaman bağlı değişimi.





Şekil 10. 0.003 M NH<sub>3</sub> – 0.1 M HCl kimyasal sürecine ait tank içerisindeki asit derişiminin zamana bağlı değişimi.



Şekil 11. 0.003 M NH<sub>3</sub> – 0.1 M HCl kimyasal sürecinde kontrol değişkeni olarak kullanılan asit akışının zamana bağlı değişimi.

Şekil 8'de verilen pH değişimi ile [19]'da elde edilmiş olan deneysel sonuçlar modelin doğruluğunu onama için yeterlidir. Şekil 9 ve Şekil 10 durum değişkenlerinin benzetim süresi içerisindeki değişimlerini göstermektedir. Bu sayede durum-uzayı modelinin varlığı gösterilmek istenmiştir. Şekil 10 ve Şekil 11 ile  $F_a-x_a$  arasındaki doğrusal ilişki sunulmuştur. Asit akış hızına ait  $16.67 \mu\text{l/s}^2$  olan eğimin, asit molaritesine olan yansıması  $0.15 \times 10^{-3} \text{ mol/l.s}$  olmuştur. Her iki değerde sabittir ve doğrusal alt sistemin varlığı gösterilmiştir. Her ne kadar doğrusal alt sistem mevcut olsa da pH eğrisinin yapısı giriş değişkenleri ile doğrusal bir ilişkiye sahip değildir.

Bu duruma sebep eşitlik (21)'de sunulmuş olan Wiener modelinin doğrusal olmayan fonksiyon bileşenidir.

#### IV. Sonuç

Literatüre kısaca bakıldığında nötralizasyonu inceleyen çalışmalarda farklı modelleme yaklaşımlarının varlığı görülebilmektedir [2, 3, 15, 16]. Wiener modeli veya parçalı bölge doğrusalılaştırmaları sürecin ifade edilebilmesi için kullanılmıştır. Bu çalışmada ise Wiener modeli tercih edilmiştir. İlgili modelleme yaklaşımında sistem doğrusal bir alt sistemden ve lineer olmayan bir fonksiyondan oluşacak şekilde sunulur. Sürece kontrol amacı ile ilave edilecek asit veya baz içeriğinin molaritesi de doğrusal alt sisteme kontrol işareti olarak adapte edilmiştir. Literatürde benzer denklemleri görmek mümkündür, fakat burada sunulan eşitlikler gibi açık olarak yazıya dökülmemişlerdir [2, 3, 7, 17, 18]. Çözünürlük sabitleri ve doğrusal alt sistem parametreleri doğrusal olmayan denkleme aktarılarak pH değerlerine ulaşılmıştır. Şekil 3'te sunulan zayıf asit-kuvvetli baz reaksiyon grafiği incelendiğinde sabit hızla artışta olan baz akışına sürecin verdiği tepki pH değişiminden görülmüştür. Sürece ait pH değeri ~3.6'dan ~11.6 değerine ulaşmıştır ve başlangıçta asidik özellik gösteren reaksiyon tanki içerisindeki sıvı bazik özellik sergileyen bölgeye geçmiştir. Benzetim sonuçları gerçek uygulamalar ile eşdeğer değişim sergilemektedir. Asidik bir sıvıya baz ilavesi ile bazik bölgeye geçen pH değeri deneysel verilerle sabittir [19, 20, 21]. Şekil 8'de sunulan ve başlangıçta bazik (pH ≈ 11,7) özellik gösteren sıvının asit ilavesi ile nasıl asidik (pH ≈ 4,8) bölgeye geçtiğini gösteren benzetim sonuçları ortaya konulan yaklaşımın başarımını vurgulamıştır. Kontrol işaretlerinin, doğrusal alt sistem durum değerlerinin ve süreç çıktılarının (pH) sunulduğu grafikler ile modellemenin gerçekte de yapıldığı ortamında sürece ilişkin her bir veriye ulaşılabilirlik gösterilmiştir. Başarımı grafiklerle ispatlanmış olan ve açık olarak ifade edilmiş eşitliklerden oluşan model kontrol sistemlerinin tasarımında kullanılabilir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Caldwell, W.I., Coon G.A. ve Zoss L.M. (2012). Frequency response for process control, Literary Licensing, LLC, United States of America.
- [2] Elameen, M.H.E., Karsiti, M.N., Ibrahim, R. (2014). Nonlinear model feedback linearization control strategy of a pH neutralization process, 5th International Conference on Intelligent and Advanced Systems, Kuala Lumpur Convention Centre, Malezya, 3-5 Haziran.
- [3] Baigiola, S., Garcia, A., Agamennoni, O., Figueroa, J. (2006), Robust control of wiener systems: a case study. 14th

- Mediterranean Conference on Control and Automation, Università Politecnica delle Marche, İtalya, 28-30 Haziran.
- [4] Salhi, H., Kamoun, S., Essounbouli, N., Hamzaoui, A. (2015). Adaptive discrete-time sliding-mode control of nonlinear systems described by Wiener models. *International Journal of Control*, 89 (3), 611-622.
- [5] Figueroa, J.L., Cousseau, J.E., Werner, S. Laakso, T. (2007). Adaptive control of a Wiener type system: application of a pH neutralization problem. *International Journal of Control*, 80 (2), 231-240.
- [6] Kim, K.K.K., Patron, E.R., Braatz, R.D. (2012). Robust nonlinear internal model control of stable Wiener systems. *Journal of Process Control*, 22, 1468-1477.
- [7] McAvoy, T.J., Hsu, E., Lowenthal, S. (1972). Dynamics of pH in controlled stirred tank reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 11 (1), 68-70.
- [8] Aras, Ö. (2010). Bulanık mantık teknikleri ile nötralizasyon prosesinde on-line pH kontrolü. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [9] Gustaffson, T.K. (1985). An experimental study of a class of algorithms for adaptive pH control. *Chemical Engineering Science*, 40 (5), 827-837.
- [10] Henson, M.A. ve Seborg, D.E. (1994). Adaptive non - linear control of a pH neutralization process. *IEEE Transactions on Control System Technology*, 2 (3), 169-182.
- [11] Carrasco, J. ve Banos, A. (2012), Reset control of an industrial in-line pH process. *IEEE Transactions on Control System Technology*, 20 (4), 1100-1106.
- [12] Abdelhadi, A., Gomm, J.B., Yu, D.L. ve Rajarathinam, K. (2014). Nonlinear system identification and control of a pH process using local linear model networks strategy. 20th International Conference on Automation and Computing, Cranfield University, İngiltere, 12-13 Eylül.
- [13] Takekawa, M., Aoki, J., Nakaya, M., Ohtani, T. ve Ohtsuka, T. (2010). An application of nonlinear model predictive control using C/GMRES method to a pH neutralization process. SICE Annual Conference, Grand Hotel, Tayvan, 18-21 Ağustos.
- [14] Zarate, L.E., Resende, P. (2013). Fuzzy sliding mode controller for a pH process in stirred tanks. *Intelligent Automation & Soft Computing*, 18 (4), 349-367.
- [15] Ferreira, C.C.T., Serra, G.L. (2012). Fuzzy frequency response estimation: a case study for the pH neutralization process. *IEEE International Conference on Fuzzy Systems*, Brisbane, Avustralya, 10-15 Haziran.
- [16] Lawrynczuk, M. (2016). Modelling and predictive control of a neutralisation reactor using sparse support vector machine Wiener models. *Neurocomputing*, 205, 311-328.
- [17] Wu, Q., Cui, Z. (2010). Nonlinear compensator based PI controller for pH neutralization reaction process. *International Conference on Industrial and Information Systems*, Dalian, Çin, 10-11 Temmuz.
- [18] Darab, C., Hodrea, R., Crişan, R., Naşcu, I. (2012). Modeling and internal model control strategy of pH neutralization process, *Telecommunications forum TELFOR*, SAVA Center, Sırbistan, 20-22 Kasım.
- [19] Christian, G.D. (1994). *Analytical Chemistry*, Wiley, New York, United States of America.
- [20] Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J. (1996). *Analytical chemistry*, Saunders College Publishing, 7. baskı, New York, United States of America.
- [21] Dölen, E. (1991). *Analitik Kimyaya Giriş*, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye.
- [22] Leondes, C.T. (1998). *Industrial and manufacturing systems*, Academic Press, 1. baskı, Los Angeles, United States of America.
- [23] Wright, R.A., Soroush, M. ve Kravaris, C. (1991). Strong acid equivalent control of pH processes: an experimental study. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 30, 2437-2444.
- [24] Khalil, H.K. (2000). *Nonlinear systems*, Pearson Education, 2. baskı, New Jersey, United States of America.
- [25] Tewari, A. (2005). *Modern control design*. Wiley, 2. baskı, West Sussex, United Kingdom.

# İşlenme Aşamalarındaki Çay Yapraklarından İzole Edilen Koliform Grubu Bakterilerde Antibiyotik Direnç Profilinin Araştırılması

Elif SEVİM<sup>1</sup>, Ali SEVİM<sup>1</sup>, Ahu KANBUROĞLU<sup>2</sup>, Zuhale KALYONCU<sup>3</sup>, Şengül ALPAY KARAOĞLU<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup> Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Genetik ve Biyomühendislik Bölümü, 40100, KIRŞEHİR

<sup>2</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Mikrobiyoloji Anabilim Dalı, 61100, TRABZON

<sup>3</sup> Çaykur, Atatürk Çay ve Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü, 53100, RİZE

<sup>4</sup> Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 53100, RİZE

## ÖZET

Çay bitkisi (*Camellia sinensis*) dünyada sudan sonra en çok kullanılan içecektir. Bu çalışmada, fabrikaya getirilen yaş çayın kuru çay olarak imal edilinceye kadar olan her bir işleme aşamasındaki süreçte üzerinde doğal olarak bulunan, Gram negatif koliform bakterilerin antibiyotik direnç profillerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. İzole edilen koliform bakterilerin identifikasyonu koloni morfolojisi, Gram boyanma özelliği geleneksel yöntemler kullanılarak yapılmıştır. Agar disk difüzyon metodu ile antibiyotik direnç profilleri belirlenmiş ve TEM tipi beta-laktamaz ve tetrasiklin direnç genlerinin varlığı PCR ile araştırılmıştır. Yaş çayın işleme aşamalarında toplam 312 enterik bakteri izole edilirken işlenmiş çayda herhangi bir mikroorganizma gözlemlenmemiştir. İzolatların %35,8'i *Klebsiella*, %17,6'sı *Citrobacter*, %15,1'i *Enterobacter*, %8,3'ü *Edwardsiella*, %7,1'i *Escherichia* cinslerine ait oldukları belirlenirken %16,1'i tanımlanamamıştır. İzole edilen suşlarda en yüksek direnç %81,73 ile ampisiline karşı gözlenirken, nalidiksik asit, netilmisin ve imipenem dirençli suş bulunmamıştır. Ampisilin dirençli suşların ikisinde TEM tipi beta-laktamaz geni (*bla<sub>TEM</sub>*) tespit edilmiştir. İzole edilen suşlarda *tet*(A), (B) ve (C) genlerinin varlığı araştırılmış ve tetrasiklin dirençli suşlarda *tet*(B) geninin yaygın olarak bulunduğu tespit edilmiştir. Yapılan transformasyon çalışmaları sonucunda tetrasiklin, ampisilin, streptomisin, seftazidim ve trimetoprim/sülfametaksazol dirençlerinin transfer edilebilir olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Çay yaprakları, koliform bakteriler, antibiyotik direnci, *bla<sub>TEM</sub>* geni, *tet*(A)-(B)-(C) geni

## INVESTIGATION OF ANTIBIOTIC RESISTANCE PROFILE OF COLIFORM BACTERIA ISOLATED FROM TEA LEAVES IN THE PROCESSING STAGES

### ABSTRACT

Tea plant (*Camellia sinensis*) is the most common beverage in the world after water. In this study, it was aimed to determine antibiotic resistance profiles of Gram negative coliform bacteria which were naturally found on fresh tea leaves for each tea processing stage. The identification of the isolated coliform bacteria was performed based on colony morphology, Gram staining and conventional methods. The antibiotic resistance profiles of the isolated bacteria were determined by agar disc diffusion assay and the presence of TEM type of beta-lactamase and tetracycline resistance genes was investigated by PCR. Although a total of 312 enteric bacteria were isolated from the processing stages of tea leaves, no microorganism was observed from processed tea. The isolates were identified as *Klebsiella* sp. (35,8%), *Citrobacter* sp. (17,6%), *Enterobacter* (15,1%), *Edwardsiella* (8,3%), *Escherichia* sp. (7,1%) and unidentified (16,1%). While the highest resistance among the isolated strains was observed from ampicillin (81,73%), no resistance was found with respect to nalidixic acid, netilmicin and imipenem. TEM type of beta-lactamase gene (*bla<sub>TEM</sub>*) was detected in two of ampicillin resistance strains. The presence of *tet* (A), (B) and (C) genes were investigated from the isolated strains and it was found that *tet* (B) gene was the most common. It was determined that the resistance of tetracycline, ampicillin, streptomycin, ceftazidime, and trimethoprim/sulfamethoxazole was transferable based on transformation assays.

**Keywords:** tea leaves, coliform bacteria, antibiotic resistance, *bla<sub>TEM</sub>* gene, *tet*(A)-(B)-(C) gene

## I. GİRİŞ

Gama Proteobacteria içinde yer alan enterik bakteriler filogenetik olarak oldukça homojen bir grup olup, çubuk şeklinde, hareketsiz ya da peritriş kirpikleriyle hareket eden, fakültatif anaerob, Gram negatif bakterileri kapsamaktadır. Enterik bakteriler çevresel ve ekolojik rollerinden ziyade sıklıkla klinik açıdan bilinen türler içerirler. *Escherichia* cinsi üyeleri evrensel olarak insan ve hayvanların bağırsak florasında bulunmakla birlikte bu habitatlardaki en baskın organizma değildir. *Serratia* ve *Enterobacter* oksidaz negatif olup sıklıkla toprakta, suda, bitkilerde, küçük memeli ve böceklerde bulunan bakterilerdir [1].

Mikroorganizmalar su kaynaklarında, havada, toprakta, hayvan ve bitkiler üzerinde, dolayısıyla tüm çevremizde bulunmakta olup gıda kaynaklarımızın bozulmasında önemli rolleri bulunmaktadır. Enterobakterler, sıcak kanlı hayvanların bağırsaklarından çevreye ve atık sulara, buradan da zaman zaman içme ve kullanma sularına bulaşmış insanlarda çeşitli hastalıklara neden olmaktadır. İnsan, hayvan veya bitkiler için patojenik olan pek çok türü olduğu gibi, endüstriyel önemi olan suşlarda bulunmaktadır. Gıdalarda mikrobiyal populasyon yoğunluğu belirli bir düzeye çıktığında gıdanın bozulmasına ve potansiyel patojen olarak gıda kaynaklı enfeksiyonlara neden olur. Bir kısım bakteriler ise bitkinin doğal flora üyesi olup bitki gelişimine ve ürünün oluşumuna yarar (azot fiksasyonu, fosfat çözünürlüğü, fitohormon üretimi, siderofor üretimi vb.) sağlar, bitki zararlılarına karşı pestisit kullanımını azaltmada rolleri bulunur [2, 3].

Çay, *Camellia sinensis* yapraklarından üretilen, sudan sonra dünyada en çok tüketilen sıvıdır. Yeşil ve siyah çay'ın tümü bu bitkinin yapraklarından üretilir. Bu çayların kimyasal içeriği ve tadı büyük oranda fermentasyon işleminin çeşitliliğine bağlıdır. Ülkemizde 1940 yılından beri Doğu Karadeniz bölgesinde Hopa'dan Trabzon-Araklı ilçesine kadar uzanan sahil şeridinde çay üretimi yapılmaktadır. Bu çalışma bölgenin en önemli ekonomik kaynağını oluşturmakta olan çayın işleme aşamalarında ve ürün çayda Gram negatif bakteri populasyonunun halk sağlığı açısından önemini belirlemek amacıyla planlanmıştır.

## II. MATERYAL ve YÖNTEM

### 2.1. Çay Örneklerinin Toplanması

Bu çalışma, Mayıs 2004 – Eylül 2005 tarihleri arasında, Çaykur'a ait Cumhuriyet ve Zihniderin Çay fabrikalarından alınan örneklerde yapıldı. Çalışma Rize Çay Araştırma Enstitüsü ve Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, işbirliği ile Mikrobiyoloji Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi. Yaş çayın fabrikaya girişi ile kuru çay olarak çıkışı arasında 10 farklı istasyon

belirlenmiştir (Tablo 1). Her istasyondan yaklaşık olarak 50 gr çay örneği steril kaplara alınarak hızlı bir şekilde laboratuvara getirildi.

**Tablo 1.** Zihniderin ve Cumhuriyet Çay Fabrikalarında belirlenen istasyonlar

İstasyon No	İstasyon Tanımı
1	Soldurma girişi
2	Soldurma çıkışı
3	Birinci kıvrıma
4	Rotervan çıkışı
5	İkinci kıvrıma
6	Fermentasyon girişi
7	Fermentasyon ortası
8	Fermentasyon çıkışı
9	Fırın girişi
10	Fırın çıkışı

### 2.2. Çay Örneklerinden Enterik Bakterilerin İzolasyonu

Belirlenen 10 farklı istasyondan alınan çay örneklerinden 10 gr tartılıp, 90 ml steril serum fizyolojik içeren cam erlenlere aktarıldı. Erlenler çalkalamalı su banyosunda 30 dk. inkübasyona bırakıldı. Daha sonra  $10^{-5}$ 'e kadar seri dilüsyonlar hazırlandı. Hazırlanan seri dilüsyonların  $10^{-1}$ ,  $10^{-3}$  ve  $10^{-5}$  dilüsyonlarından Gram negatif enterik bakteriler için seçici ve ayırt edici olan EMB (Eosine methylene blue) agar besiyerine yayma ekimleri gerçekleştirildi. Petri kapları  $37^{\circ}\text{C}$ 'de bir gece inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonunda EMB agar besiyerinde büyüyen kolonilerden Nutrient Agar besiyerine tek koloni ekimleri gerçekleştirildi. Gram boyama sonucunda Gram negatif olarak tespit edilen saf kültürlerin gliserol stokları gerçekleştirildi ve identifikasyon işlemleri için morfolojik, fizyolojik ve biyokimyasal testleri gerçekleştirildi.

İzolatların morfolojik olarak Gram boyama özellikleri Claus'un Prosedürüne göre gerçekleştirildi [4]. Ayrıca izolatların hareket, kapsül oluşturup oluşturmadığı ve Nutrient sıvı besiyerinde üreme özellikleride belirlendi [5].

İzolatların fizyolojik olarak optimum büyüyebilmeleri için ısı, pH ve NaCl toleransları belirlendi. Optimum büyüme sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla Nutrient Broth besiyeri içinde yapılan 16–24 saatlik kültürlerden, OD600 = 0,1 olacak şekilde yeniden Nutrient Broth besiyerine ekim yapıldı. Hazırlanan kültürler 10, 15, 30, 37, 45, 50 ve  $55^{\circ}\text{C}$ 'de 18 saat çalkalamalı olarak inkübe edildi ve optimum olarak büyüdüğü sıcaklıklar belirlendi. İzolatların büyüyebildiği pH aralığının belirlenmesi için izolatlar değişik pH değerlerine (3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12) sahip Nutrient Broth besiyerlerine inoküle edildi ve  $37^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlı su banyosunda gece

boyu inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon neticesinde üreme olup olmadığına spektrofotometrede ( $OD_{600}$  nm'de) ölçümler yapılarak karar verildi. İzolatların NaCl toleranslarının belirlenmesi amacıyla %3, 5, 7, 8, 10, 12 ve 15 oranında NaCl ihtiva eden LB Broth besiyerleri hazırlandı. Bu besiyerlerinden 3'er ml deney tüplerine alınarak her bir izolattan ekim yapıldı. Gece boyu 37°C'ye ayarlı su banyosunda inkübe edildi. Üreme olan ve olmayan tüpler belirlenerek, izolatların hangi oranlarda tuzu tolere edebildiklerine karar verildi [5].

İzolatların biyokimyasal özelliklerini belirlemek için bir dizi testler gerçekleştirildi. İzolatların katalaz enzimi oluşturup oluşturmadıklarının ortaya çıkarılması amacıyla Nutrient Agar Besiyerinde bir gece inkübe edilen izolatların üzerine %3'lük  $H_2O_2$  çözeltisi ilave edildi ve oluşan gaz karcıklarına göre testin pozitif olduğuna karar verildi. İzolatların oksidaz enzimi üretilip üretilmediğinin belirlenmesi amacıyla Nutrient Agar Besiyerlerinde bir gece inkübe edilen izolatların üzerine oksidaz testi ayırıcı ilave edildi. Oluşan koyu mavi renge göre testin pozitif olduğuna karar verildi. IMVIC testleri (indol, metil red, voges-proskauer, sitrat), nitrat indirgeme, üre hidrolizi, jelatin hidrolizi, glikozdan gaz ve  $H_2S$  oluşumu testleri gerçekleştirildi [5]. Morfolojik, fizyolojik ve biyokimyasal testlerin sonuçları Bergey's Manual of Systematic Bacteriology'de [6] belirtilen sonuçlar ile karşılaştırılarak Gram negatif enterik bakterilerin identifikasyonları gerçekleştirildi.

### 2.3. İzolatların Antibiyotik Direnç Profillerinin Belirlenmesi

Antimikrobiyal hassasiyet testleri "ClinicalandLaboratoryStandardsInstitute (CLSI, 2006)" rehberindeki standart disk

difüzyon metoduyla yapıldı [7]. Sonuçlar, aynı rehberdeki standart zon çapları ölçülüp mukayese edilerek yorumlandı. Çalışmada, tetrasiklin (TE, 30µg), seftazidim (CAZ, 30µg), kloramfenikol (C, 30 µg), amikasin (AK, 30µg), netilmisin (NET, 30 µg), ampisilin (AMP, 30µg), trimetoprim/sulfametoksazol (SXT, 1.25 µg/23.75 µg), nalidiksik asit (NA, 30 µg), imipenem (IPM, 10 µg), kanamisin (K, 10 µg) diskleri kullanıldı. İzolatların antibiyotik direnç profilleri MHA besiyeri kullanılarak belirlendi. *E. coli* ATCC 25922 suşu kontrol olarak kullanıldı.

### 2.4. Ampisilin ve Tetrasiklin Direnç Genlerinin Belirlenmesi

Ampisilin ve tetrasiklin dirençli izolatlardan DNA izolasyonu Sambrook ve ark. prosedürüne göre gerçekleştirildi [8].

PCR reaksiyonu toplam 50 µl'lik hacimde 200 µl hacimli mikrotüplerde yapıldı. Reaksiyon karışımı her bir primerden 10 pmol, 1X reaksiyon tamponu, 0.2mM her bir deoksinükleotidtrifosfat (dNTP; dATP, dGTP, dCTP, dTTP), 1.5 mM  $MgCl_2$  ve 1 U *Taq* polimeraz kullanılarak hazırlandı. Ampisiline dirençli izolatlarda TEM-tipi β-laktamaz geni (*bla<sub>TEM</sub>*), gen içi OT1/OT2 ve tam gen OT3/OT4 primerleri, Tetrasikline dirençli izolatlarda *tet(A)*, *tet(B)* ve *tet(C)* genleri için primer çiftleri kullanılarak tarandı (Tablo 2).

Amplifikasyon işlemi ilk denetürasyon 94°C' de 3 dk. daha sonra 35 döngü 94°C'de 45 sn. denetürasyon, 52°C'de 45 sn. primer bağlanma, 72°C'de 2 dk. sentez şeklinde gerçekleştirildi. Son olarak 72°C'de 5 dk. son sentez yapıldı ve PCR ürünleri 4°C'de beklemeye bırakıldı. Amplifikasyon ürünleri daha sonra 0.5µg/mL etidiyum bromür içeren %1'lik agaroz jelde yürütüldü ve UV ışığı altında incelendi.

Tablo 2. Çalışmada kullanılan primer çiftleri

Primer	Hedef gen	Nükleotit sırası	Amlifikasyon (bç)	Kaynak
OT-1 OT-2	<i>bla<sub>TEM</sub></i> (gen içi)	5'-TTGGGTGCACGAGTGGGTTA-3' 5'-TAATTGTTGCCGGGAAGCTA-3'	504	[9]
OT-3 OT-4	<i>bla<sub>TEM</sub></i> (tam gen)	5'-ATGAGTATTCAACATTTC CG-3' 5'-CAATGCTTAATCAGTGAGG-3'	857	[10]
tet(A)-1 tet(A)-2	<i>tet(A)</i>	5'-GTAATTCTGAGCACTGTGCG-3' 5'-CTGCCTGGACAACATTGCTT-3'	917	[11]
tet(B)-1 tet(B)-2	<i>tet(B)</i>	5'-CTCAGTATTCCAAGCCTTTG-3' 5'-ACTCCCCTGAGCTTGAGGG-3'	375	[11]
tet(C)-1 tet(C)-2	<i>tet(C)</i>	5'-GGTTGAAGGCTCTCAAGGGC-3' 5'-CCTCTTGCGGGAATCGTCC-3'	506	[11]

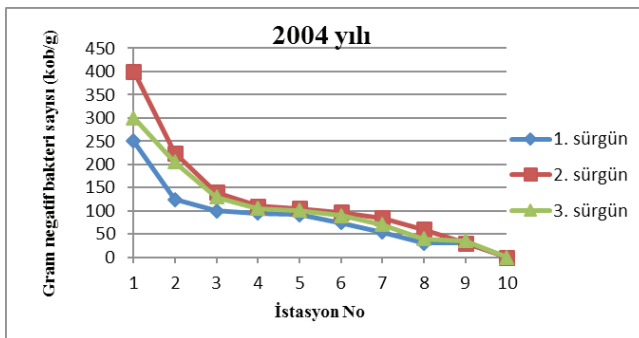
## 2.5. Plazmit İzolasyonu ve Transformasyon

Ampisilin ve tetrasiklin dirençli izolatlarda gerçekleştirilen *bla*<sub>TEM</sub> ve *tet*(A), (B), (C) genlerinin aranması çalışmalarında pozitif sonuç elde edilen suşlardan plazmit DNA izolasyonu alkali-lizis metodu kullanılarak gerçekleştirildi [8]. İzole edilen plazmit DNA'lar kalsiyum klorür metodu ile kompetan hale getirilmiş *E. coli* JM101 (*RecA*<sup>-</sup>) hücrelerine ısı şoku metodu ile transfer edildi [12]. Transformantlar 50 µg/ml ampisilin veya 20 µg/ml tetrasiklin içeren Luria-Bertani (LB) agar (%1 tripton, %0.5 sodyum klorür, %0.5 maya özütü, %1.5 agar; pH 7.4) besiyerinde seçildi. Seçici besiyerinde üreyen transformantlardan gerekli antibiyotik içeren LB sıvı besiyerlerine tekrardan ekimleri yapılarak, yeniden plazmit DNA'lar izole edildi. İzole edilen plazmit DNA'lar kullanılarak *bla*<sub>TEM</sub> ve *tet*(A) ve (B) geni için PCR taramaları yeniden gerçekleştirildi.

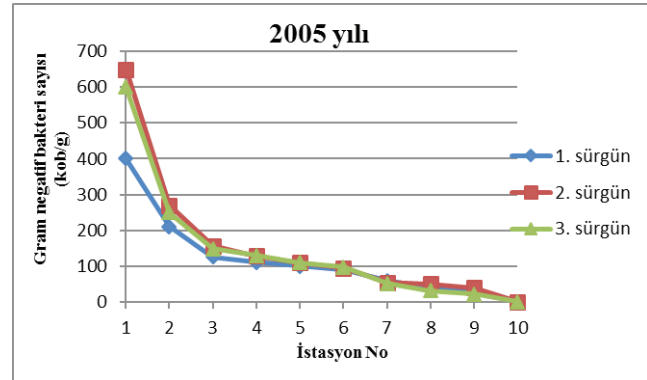
## III. BULGULAR

### 3.1. Çay Örneklerinden Koliform Bakterilerin İzolasyonu

Çalışmada Rize ilinde yer alan iki çay fabrikasının değişik işlem aşamalarından alınan toplam 120 çay örneği koliform bakteri yönünden incelendi. Örneklem istasyonlarında, bir gram çayda sayılan koliform bakterilerin popülasyonu yıl ve sürgün dönemlerine göre ortalama kob/g şeklinde hesaplandı (Şekil 1, Şekil 2). Bakteri sayısının yaprak çayın fabrikaya girişinde en yüksek seviyelerde olduğu gözlenirken 3. istasyon olan birinci kıvrırma aşamasında belirgin bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Üçüncü aşamadan sonra diğer aşamalarda kademeli olarak popülasyonda bir azalma görülürken, son aşama olan fırın çıkışında ise herhangi bir Gram negatif bakteri varlığı tespit edilememiştir.



Şekil 1. 2004 yılı çay yapraklarının işleme aşamalarından izole edilen ortalama Gram negatif bakterilerin sayısı



Şekil 2. 2005 yılı çay yapraklarının işleme aşamalarından izole edilen ortalama Gram negatif bakterilerin sayısı

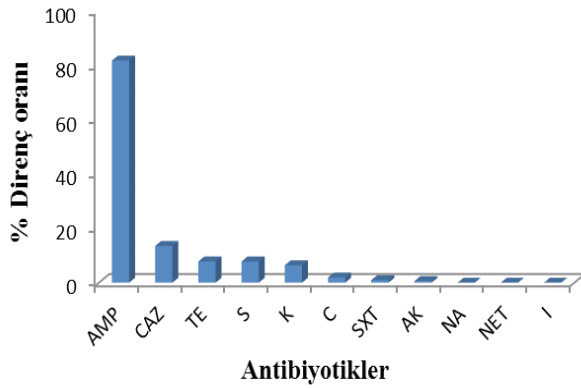
Çalışmada 120 örnekte toplam 312 adet Gram negatif enterik bakteri izole edildi. Konvansiyonel yöntemlerle yapılan identifikasyon çalışmaları sonucunda izolatların tür ve cins seviyesinde identifikasyonları gerçekleştirilmiştir. Çay örneklerinden 75 *Klebsiellapneumoniae*, 20 *K. oxytoca* ve 17 *Klebsiella* sp. olmak üzere 112 *Klebsiella* (% 35,8) cinsi, 13 *C. koseri* ve 42 *Citrobacter* sp. olmak üzere 55 *Citrobacter* (17,6) cinsi, 4 *E. colive* 18 *Escherichia* sp. olmak üzere 22 *Escherichia* (%7,1), 47 *Enterobacter* sp. (%15,1), 26 *Edwardsiella* sp. (%8,3) tanımlanmıştır. Suşların 50'si (%16,1) konvansiyonel yöntemler ile tanımlanamamıştır (Tablo 3).

Tablo 3. İzole edilen enterik bakterilerin cins ve tür düzeyinde dağılımları

Cins ve Tür	Sayı (N)	Yüzde (%)
<i>Klebsiella</i>	112	35,8
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	75	24,0
<i>Klebsiella oxytoca</i>	20	6,4
<i>Klebsiella</i> sp.	17	5,5
<i>Citrobacter</i>	55	17,6
<i>Citrobacter koseri</i>	13	4,2
<i>Citrobacter</i> sp.	42	13,4
<i>Enterobacter</i> sp.	47	15,1
<i>Edwardsiella</i> sp.	26	8,3
<i>Escherichia</i>	22	7,1
<i>Escherichia coli</i>	4	1,3
<i>Escherichia</i> sp.	18	5,8
Tiplendirilemeyenler	50	16,1
<b>Toplam</b>	<b>312</b>	<b>100</b>

### 3.2. İzolatların Antibiyotik Direnç Profilleri

Tanımlanan 312 suşun test edilen 11 antibiyotiğe karşı direnç oranlarına bakıldığında en yüksek direnç %81,73 oranı ile ampisiline karşı gözlemlendi. Direnç oranları sırasıyla %13,5 seftazidim, %7,8 tetrasiklin ve streptomisin, % 6,4 kanamisin, %1,9 kloramfenikol, % 0,9 trimethoprim/sülfametoksazol, % 0,6 amikasinine karşı tespit edildi. Nalidiksik asit, netilmisin ve imipenem karşı herhangi bir direnç tespit edilemedi (Şekil 3).



**Şekil 3.** Çayın işleme aşamalarından izole edilen Gram-negatif suşların antibiyotik direnç oranları. AMP: ampisilin, CAZ: seftazidim, TE: tetrasiklin, S: streptomisin, K: kanamisin, C: kloramfenikol, SXT: trimethoprim/sülfametaksazol, AK: amikasin, NET: netilmisin, I: imipenem.

İzole edilen 312 suşun 260 (% 83,3)'ı test edilen 11 antibiyotiğin en az bir veya daha fazlasına karşı dirençli bulunmuştur. Geriye kalan 52 suş (% 16,6) kullanılan tüm antibiyotiklere karşı hassas olduğu tespit edilmiştir. Tür dağılımına göre antibiyotik direncine bakıldığında ise ampisilin, seftazidim ve streptomisin direnci tüm izolatlarda gözlenirken, tetrasiklin direnci *E. coli*, *Klebsiella*, *Enterobacter* ve *Edwardsiella* cinslerinde gözlemlenmiştir. Amikasin direnci sadece *K. pneumoniae* ve *Edwardsiella* sp. türlerinde tespit edilmiştir. Trimethoprim/sülfametoksazol direnci ise *K. pneumoniae*, *E. coli* ve tiplendirilmesi yapılamayan bir suşta tespit edilmiştir. Nalidiksik asit, netilmisin ve imipenem direnci ise herhangi bir suşta belirlenmemiştir (Tablo 4).

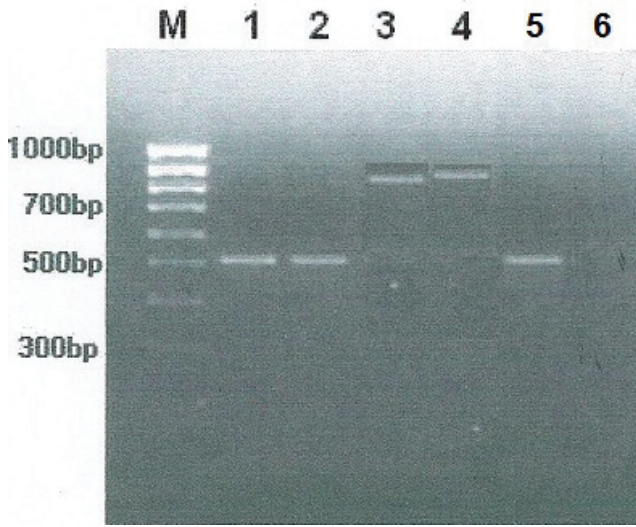
### 3.3. Ampisilin ve Tetrasiklin Direnç Genlerinin Belirlenmesi

Çalışmada 255 suşun ampisiline karşı, 24 suşun ise tetrasikline karşı dirençli olduğu tespit edilmiştir. Ampisiline dirençli olarak tespit edilen 255 suşun 159'u *Klebsiella* ve *Enterobacter* cinslerine ait oldukları belirlenmiştir (Tablo 4). *Enterobacter* ve *Klebsiella* cinsleri ampisiline doğal dirençli olduklarından bu suşlarda ampisilin direnç genlerine bakılmamıştır. Ampisilin dirençli diğer 96 izolataın total DNA'ları ve TEM-tipi beta laktamazlaspesifik primerler ile gerçekleştirilen PCR reaksiyonu sonucunda 2 izolataın *bla<sub>TEM</sub>* pozitif olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4). Pozitif iki izolataın biri *E. coli* (RÇ 102a) olarak tanımlanırken, diğeri tanımlanamayan izolatlardan (RÇ63j)'dir.

**Tablo 4.** İzolatların identifikasyon sonuçlarına göre antibiyotik direnç profilleri

Türismi	Sayı	AMP	NA	TE	C	S	AK	STX	K	NET	I	CAZ
<i>K. pneumonia</i>	75	75	0	9	3	2	7	1	5	0	0	11
<i>K. oxytoca</i>	20	20	0	0	0	2	0	0	2	0	0	4
<i>Klebsiella sp.</i>	17	17	0	1	0	1	0	0	2	0	0	0
<i>C. koseri</i>	13	7	0	0	0	1	0	0	2	0	0	3
<i>Citrobactersp.</i>	42	36	0	0	0	8	0	0	4	0	0	10
<i>E. coli</i>	4	3	0	1	0	1	0	1	0	0	0	2
<i>Escherichia sp.</i>	18	14	0	0	0	3	0	0	1	0	0	2
<i>Enterobactersp.</i>	47	47	0	5	1	1	0	0	1	0	0	1
<i>Edwardsiellasp.</i>	26	13	0	4	1	2	2	0	3	0	0	4
Tiplendirilemeyen	50	23	0	4	1	3	0	1	0	0	0	5
<b>Toplam</b>	<b>312</b>	<b>255</b>	<b>0</b>	<b>24</b>	<b>6</b>	<b>24</b>	<b>9</b>	<b>3</b>	<b>20</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>42</b>

AMP: ampisilin, CAZ: seftazidim, TE: tetrasiklin, S: streptomisin, K: kanamisin, C: kloramfenikol, SXT: trimethoprim/sülfametaksazol, AK: amikasin, NET: netilmisin, I: imipenem.



**Şekil 4.** *bla*<sub>TEM</sub> pozitif örneklerin agaroz jelde görüntüsü. M, DNA Ladder 100bp (MBI Fermentas, USA); 1, RÇ63j; 2, RÇ 102a; 3, RÇ63j; 4, RÇ 102a; 5, pUC18 (TEM geni pozitif kontrol); 6, *E. coli* ATCC 25922 (TEM geni negatif kontrol). 1 ve 2 nolukuyucuklardaki örnekler OT-1/OT-2 primerleri ile çoğaltılmıştır. 3 ve 4 nolukuyucuklardaki örnekler OT-3/OT-4 primerleri ile çoğaltılmıştır.

Çalışmada tetrasiklin dirençli 24 izolattet(A), tet(B) ve tet(C) genlerinin varlığı açısından incelenmiştir. Genlere

spesifik primerler ile gerçekleştirilen PCR reaksiyonu sonucunda tet(B) geninin izolatlar arasında yaygın olduğu tespit edilmiştir. İzolatların 8'i tet(B) geni içerdiği, 2'sinin ise tet(A) geni içerdiği tespit edildi. tet(C) geni içeren herhangi bir izolat tanımlanamadı.

### 3.4. Transforme Olabilen Direnç Genleri

Yapılan transformasyon deneyleri sonucunda ampicilin ve tetrasikline karşı direnç sağlayan genlerin plazmit üzerinde yer aldığı tespit edildi. *bla*<sub>TEM</sub> pozitif olarak belirlenen tanımlanamayan RÇ63j ve *E. coli* RÇ102a suşlarından izole edilen plazmitlerin alıcı hücre *E. coli* JM101'e aktarıldığı ve JM101 hücrelerini ana hücreler ile aynı antibiyotiklere karşı dirençli hale getirdiği tespit edildi. JM101 hücrelerinden yeniden izole edilen plazmit DNA'sı ile *bla*<sub>TEM</sub> geni için yapılan PCR sonucunda ise pozitif sonuçlar tekrardan elde edildi.

*tet(A)* geni pozitif olarak tespit edilen *Edwardsiella* sp., RÇ41b ve *Enterobacter* sp. RÇ 54a suşlarından izole edilen plazmitlerintetrasiklin direnci ve tet(A) genini *E. coli* JM101 hücrelerine kazandırdığı tespit edilmiştir. tet(B) geni pozitif olan sekiz izolatda ise aynı şekilde tetrasiklin direncinin ve tet(B) geninin plazmit aracılığı ile JM101 hücrelerine aktarıldığı belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 5'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

**Tablo 5.** Çayın işlenme aşamalarından izole edilen enterik bakterilerin genotipik, fenotipik ve aktarılabir direnç profilleri

Suş	Tür	Direnç fenotipi <sup>a</sup>	tetgeni	<i>bla</i> <sub>TEM</sub> geni	Transfer edilebilen direnç fenotipi
RÇ 41b	<i>Edwardsiella</i> sp.	TE	<i>tet(A)</i>	-	TE
RÇ 52d	<i>K. pneumoniae</i>	AMP, TE	<i>tet(B)</i>	-	AMP, TE
RÇ 54a	<i>Enterobacter</i> sp.	TE	<i>tet(A)</i>	-	TE
RÇ 63j	Tiplendirilemeyen	AMP, TE, S	<i>tet(B)</i>	+	AMP, TE, S
RÇ 79c	<i>Enterobacter</i> sp.	AMP, TE	<i>tet(B)</i>	-	AMP, TE
RÇ 95f	<i>K. pneumoniae</i>	AMP, TE	<i>tet(B)</i>	-	AMP, TE
RÇ 102a	<i>E. coli</i>	AMP, TE, CAZ, S, SXT	<i>tet(B)</i>	+	AMP, TE, CAZ, S, SXT
RÇ 111c	<i>Enterobacter</i> sp.	TE	<i>tet(B)</i>	-	TE
RÇ 122a	<i>K. pneumoniae</i>	AMP, CAZ, TE	<i>tet(B)</i>	-	AMP, CAZ, TE
RÇ 146e	Tiplendirilemeyen	AMP, TE, CAZ, SXT	<i>tet(B)</i>	-	AMP, TE, CAZ, SXT

<sup>a</sup>: AMP: ampicilin, CAZ: seftazidim, TE: tetrasiklin, S: streptomisin, SXT: trimethoprim/sülfametaksazol



#### IV. TARTIŞMA

Çay ülkemizde yaygın olarak tüketilen bir içecektir. Kişi başı yıllık siyah çay tüketimi 2 kg'ın üzerindedir. Türkiye'de çay hasadı Mayıs ve Ekim ayları arasında yapılmakta ve bu süre içinde genellikle 3 sürgün dönemi bulunmaktadır [13].

*Enterobacteriaceae* familyası içerisindeki bakteri türlerinin bitki, böcek, hayvan ve insanlar olmak üzere çok geniş konak alanları vardır. Bu familyaya ait türlerden bir kısmı insan ve hayvanların normal bağırsak florasında bulunur [14]. Bu familya üyesi bakteriler sadece patojen veya bağırsak florasında bulunan bakteriler değildir. Aynı zamanda bunlar hemen hemen her nemli ortamda, özellikle toprakda, suda ve ev ortamlarında oldukça bol bulunurlar [15]. Yapılan çalışmalarda yaprak halindeki çayda doğadan veya çevresindeki temas eden canlılardan kaynaklanabilecek bir enterik bakteri topluluğunun bulunduğu, ancak yaş çayın işlenmesi sırasındaki aşamalardan biri olan soldurma gibi işlemler sonucunda su aktivitesine bağlı olarak bu bakteri topluluğunun azaldığı, mamul çay olan fırın (99 °C'de 20-25 dakika) çıkışında ise psikofil veya mezofil mikroorganizmaların tümünün yok olduğu gözlenmiştir [16]. Yapılan bu çalışmada tarladan gelen çayda yüksek oranda enterik bakteri gözlenirken, 6. istasyon olan fermentasyon girişi basamağından sonra belirgin bir azalma olduğu gözlenmektedir. Bu azalmanın fermentasyon sırasında laktik asit bakteri veya maya florasının artması, ortamda şeker konsantrasyonunun azalması ya da tükenmesi ve ortaya çıkan çeşitli inhibitör (besin kıtlığı, düşük pH, antimikrobiyal maddeler vb.) etkilerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Chorianopoulos ve ark. [17] zeytinde yaptıkları çalışmada fermentasyonun 5. gününden itibaren *Enterobacteriaceae* sayısının azaldığını ve pH'nın da 6,5 den 4,5'e düştüğünü bildirmektedir. Bu çalışmada, yaş çayın mamul kuru çay olarak alınmasındaki son aşamalar olan fırın girişi ve fırın çıkışı aşamalarında ise enterik bakteri sayısı sıfır olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç çayın fırınlamadan sonra sağlıklı koşullarda paketlenip depolandığı taktirde patojen yada saprofit mikroorganizma içermediğini göstermektedir.

Beta-laktamlar hücre duvar sentezini çeşitli aşamalarda inhibe ederek etkili olan antibiyotik grubudur. Dünya çapında tüketilen antibiyotiklerin %50'sinden fazlasını  $\beta$ -laktam grubu antibiyotikler oluşturmaktadır [18]. Çalışmada izole edilen suşlarda beta-laktam antibiyotiklerinden ampicilin ve seftazidim direnci taranmıştır. Ampisiline karşı yüksek bir (% 81,73) direnç tespit edilmiş ve seftazidim de direnç oranı olarak (% 13,5) ikinci sırada yer almıştır. Yapılan birçok çalışma klinikte oldukça sıklıkla kullanılan beta-laktam antibiyotiklerine karşı yüksek oranda direncin birçok çevreden izole edilen enterik bakterilerde bulunduğunu

göstermiştir [19, 20, 21, 22]. Bu grup antibiyotiklere karşı oluşan direnç genellikle transfer edilebilir direnç plazmitleri (R-plazmit) üzerinde bulunmakta ve bu da direncin aynı tür veya farklı tür mikroorganizmalar arasında hızlıca yayılmasına sebep olmaktadır [23].

Çalışmada ampicilin dirençli 255 suşun 159'u *Klebsiella* ve *Enterobacter* cinslerine ait olduğu tespit edilmiş ve bu cinslerde TEM-tipi beta laktamaz geni araştırılmamıştır. *Enterobacter* ve *Serratia* türleri genellikle indüklenebilir AmpC tip kromozomal  $\beta$ -laktamazlar üretirler. Düşük miktarda üretilen bu enzim, bakteri  $\beta$ -laktam antibiyotiklerle karşılaştığında bol miktarda üretilir. Bu yüzden ampisiline her zaman dirençlidirler. *Klebsiella* türleri ise A sınıfı kromozomal  $\beta$ -laktamaz üretirler. Bu yüzden ampisiline doğal olarak dirençlidirler [24]. Çalışmada, geriye kalan 96 ampicilin dirençli suş TEM-tipi  $\beta$ -laktamaz geni (*bla<sub>TEM</sub>*) varlığı tarafından taranmıştır. Yapılan çalışma sonucunda iki suşun *bla<sub>TEM</sub>* geni bakımından pozitif olduğu tespit edilmiştir. Beta laktamaz enzimleri kromozomal ve plazmit aracılı olabilirler. Enterik bakterilerde plazmit orijinli  $\beta$ -laktamazlar sıklıkla bulunmakla beraber en sık olanı TEM tipi  $\beta$ -laktamazlardan TEM-1 olduğu rapor edilmektedir [25, 26].

Çalışmada ampicilin ve seftazidim direncinden sonra en yüksek direnç % 7,8 oranı ile tetrasiklin ve streptomisin antibiyotiklerine karşı gözlemlenmiştir. Tetrasiklin grubu antibiyotikler insan enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılmasının yanı sıra hayvancılık ve ziraatçılıkta da oldukça fazla kullanılan antibiyotiklerin başında gelmektedirler. Tetrasiklinler dünya antibiyotik üretiminin %3'lük bir kısmını oluşturmaktadırlar. *Enterobacteriaceae* ailesi üyelerinde en az 15 farklı tetrasikline direnç sağlayan gen bulunduğu ve bu genlerin plazmit, transpozon veya kromozomal kaynaklı olabileceği gösterilmiştir [15, 20, 27]. Çalışmada tetrasiklin dirençli 24 izolattet(A), tet(B) ve tet(C) genlerinin varlığı açısından incelenmiş ve tet(B) geninin izolatlar arasında yaygın olduğu tespit edilmiştir. İzolatların 8'i tet(B) geni içerdiği, 2'sinin ise tet(A) geni içerdiği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; bahçeden gelen çayın florasında yoğun bir bakteri popülasyonu olduğu, bu bakterilerin klinikte kullanılan antibiyotiklere karşı oldukça yüksek oranda dirençli olmaları önemli bulunmuştur. Çevre orijinli mikroorganizmalarda antibiyotik direncinin azımsanamaz durumda olması halk sağlığı açısından irdelenmesi gereken bir konu olduğu düşünülmektedir. Ancak işleme aşamalarında bu popülasyonun azaldığı, ürün çayda ise fırınlamadan dolayı hiç kalmadığı gözlemlenmiştir. Halk sağlığı açısından bakıldığında hijyenik koşullarda saklanan ve depolanan ürün çayın insan sağlığını tehlikeye atacak herhangi bir mikroorganizma içermediği tespit edilmiştir.

## TEŞEKÜRLER

Bu çalışma Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje No: RTEÜ-2010.102.03.1).

## KAYNAKLAR

- [1] Silva, C.F., Schwan, R.F., Dias, E.S. ve Wheals, A.E. (2000). Microbial diversity during maturation and natural processing of coffee cherries of *Coffea arabica* in Brazil. *International Journal of Food Microbiology*, 60, 251–260.
- [2] Madigan, M., Martinko, J. ve Dunlap, P. (2009). Brock Biology of Microorganisms, 12 th.Edition, New York.
- [3] Bashan, Y. ve de-Bashan, L.E. (2005). Plant growth-promoting. In: Hillel, D. (Ed.), Encyclopedia of Soils in the Environment, vol. 1. Elsevier, Oxford, U.K., pp. 103–115.
- [4] Claus, M. (1992). A standardized gram staining procedure. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 8, 451–452.
- [5] Prescott, M. ve Harley, J.P. (2001). Laboratory Exercises in Microbiology, McGraw-Hill | Fifth edition, 449-451.
- [6] Holt, J., Krieg, N., Sneath, P., Staley, J. ve Williams, S. (2000). Bergey's Manual of Determinative Bacteriology. 9th ed. Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, Pennsylvania, USA.
- [7] CLSI- Clinical and Laboratory Standards Institute. (2006). Approved standard M45-A. Methods for antimicrobial dilution and disk susceptibility testing of infrequently isolated or fastidious bacteria. CLSI., Wayne, Pennsylvania, USA.
- [8] Sambrook, J., Fritsch, E.F. ve Maniatis, T. (1990). Molecular Cloning: A Laboratory Manual, Cold Spring Harbor Lab. Press, Plainview, NY.
- [9] Arlet, G. ve Philippon, A. (1991). Construction by polymerase chain reaction and use of intragenic DNA probes for three main types of transferable  $\beta$ -lactamases (TEM, SHV, CARB). *FEMS Microbiology Letter*, 82, 19-26.
- [10] Arlet, G., Bami, G., Décrè, D., Flippo, A., Gaillet, O., LAGRANGE, P.H. ve Philippon, A. (1995). Molecular characterisation by PCR-restriction fragment length polymorphism of TEM  $\beta$ -lactamases. *FEMS Microbiology Letter*, 134, 203-208.
- [11] Aarestrup, F.M., Lertworapreecha, M. ve Evans, M.C. (2003). Antimicrobial susceptibility and occurrence of resistance genes among *Salmonella enterica* serovar Weltevreden from different countries. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 52, 715–8.
- [12] Ausubel, F.M., Brient, R. ve Kingston, R.E. (1995). Short Protocols in Molecular Biology. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons.
- [13] Özdemir, F., Topuz, A. ve Erbağ, M. (1999). Ortodoks ve çay-kuryöntemleri ile üretilen farklı sınıfı çayların mineral içerikleri. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 23, 809-815.
- [14] Bilgehan, H. (2000). Klinik Mikrobiyoloji, Özel Bakteriyoloji ve Bakteri Enfeksiyonları. 10. baskı, Barış Yayınları, İzmir.
- [15] Scott, E., Bloomfield, S. F. Ve Barlow, C. G. (1982). An investigation of microbial contamination in the home. *Journal of Hygiene*, 89, 279–93.
- [16] Mo, H., Yang, Z. ve Zongmao, C. (2007). Microbial fermented tea a potential source of natural food preservatives. *Trends in Food Science and Technology*, 19, 124-130.
- [17] Chorianopoulos, N.G., Boziaris, I.S., Stamatiou, A. ve Nychas, G.J.E. (2005). Microbial association and acidity development of unheated and pasteurized green-table olives fermented using glucose or sucrose supplements at various levels. *Food Microbiology*, 22, 117–124.
- [18] Nijjens, S., Florjin, A., Bonten, m.J., Schmitz, F.J., Verhoef, J. Ve Fluit, A.C. (2004). Beta lactam susceptibilities and prevalence ESBL-producing isolates among more than 5000 European *Enterobacteriaceae* isolates. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 24, 585-591.
- [19] Alpay-Karaoglu, S., Ozgumus, O.B., Sevim, E., Kolaylı, F., Sevim, A. ve Yesilgil, P. (2007). Investigation of antibiotic resistance profile and TEM-type  $\beta$ -lactamase gene carriage of ampicillin-resistant *Escherichia coli* strains isolated from drinking water. *Annals of Microbiology*, 57, 281-288.
- [20] Ozgumus, O.B., Celik-Sevim, E., Alpay-Karaoglu, S., Sandalli, C. ve Sevim, A. (2007). Molecular Characterization of Antibiotic Resistant *Escherichia coli* Strains Isolated from Tap and Spring Waters in a Coastal Region in Turkey. *The Journal of Microbiology*, 45, 379-387.
- [21] Ozgumus, O.B., Sandalli, C., Sevim, A., Celik-Sevim, E. ve Sivri, N. (2009). Class 1 and Class 2 Integrons and Plasmid-Mediated Antibiotic Resistance in Coliforms Isolated from Ten Rivers in Northern Turkey. *The Journal of Microbiology*, 47, 1- 10.
- [22] Çolakoğlu, F., Özgümüş, O.B., Sandalli, C., Çelik-Sevim, E. ve Alpay- Karaoğlu, Ş. (2010). Deniz suyu kökenli Koliformlarda Sınıf 1 ve Sınıf 2 Integron gen kasetleri ve antibiyotik direncinin karakterizasyonu. *Türk Mikrobiyoloji Cemiyeti Dergisi*, 40, 97 – 108.
- [23] Nwosu, V.C. (2001). Antibiotic resistance with particular reference to soil microorganisms. *Research Microbiology*, 152, 421-430.
- [24] Livermore, D.M. (1995).  $\beta$ -Lactamases in laboratory and clinical resistance. *Clinical Microbiology Review*, 8, 557-84.
- [25] Bush, K. ve Jacoby, G.A. (1997). Nomenclature of TEM  $\beta$ -lactamases. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 39, 1-3.
- [26] Roe, M.T., Vega, E. ve Pillai, S.D. (2003). Antimicrobial resistance markers of class 1 and class 2 integron bearing *Escherichia coli* from irrigation water and sediments. *Emerging Infectious Diseases*, 9, 822-6.
- [27] Chopra, I. ve Roberts, M. (2001). Tetracycline antibiotics: mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. *Microbiology and Molecular Biology Review*, 65, 232–60.

# CNC Freze Makinalarında İş Parçasının Talaş Derinliğindeki Değişimin İnterferometrik Temassız Ölçümü

Muammer ZENGİN<sup>1</sup>, H. Selçuk VAROL<sup>2</sup>

*1 Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Elektrik-Elektronik Mühendisliği  
2 Doğuş Üniversitesi Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği*

## ÖZET

İmalat metrolojisinde ışık kaynağı kullanılarak yapılan ölçümlerde mekanik değerlerin elektronik değerlere çevrilerek bilgisayara aktarılması işlemi üreticiye birçok kolaylık sağlamaktadır. Bunun nedeni ise ışık kaynağı kullanılarak yapılan ölçüm sistemlerinin hem temassız olması hem de yüksek hassasiyette olması ve anında bilgisayar tarafından işlenebilmesidir. Ayrıca fiziksel olarak ölçüm alınması zor olan iş parçalarının da ölçümü için büyük kolaylık sağlamaktadır. Bu çalışmada, talaşlı üretim endüstrisinde büyük bir yer tutan freze tezgâhlarında düzlem yüzey frezeleme işlemi sırasında talaş derinliğindeki değişim değerini Michelson interferometresi esaslı ölçüm düzeneği ile ölçen bir sistem gerçekleştirilmiştir. Michelson interferometresi ile elde edilen saçakları saymak amacıyla bir elektronik saçak sayıcı devresi tasarlanmıştır. Freze makinasının kontrolünü sağlayan SimCNC yazılımı ile sisteme girilen talaş derinliği değeri, işlem sonucunda lazer ölçüm sisteminin elde ettiği ölçüm değeri ile karşılaştırılıp aralarındaki %7'lik farklar yorumlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Freze tezgâhları, Michelson İnterferometresi, Temassız ölçüm

## Interferometric Non-Contact Measurement of the Change in Cutting Depth of the Workpiece on CNC Milling Machines

## ABSTRACT

With respect to measurements made by use of light source in the manufacturing metrology, the conversion of the mechanical values to the electronic ones and then transfer of the results to PC provides a number of advantages for the manufacturer. The reason is that the measurement systems with use of light source are both non-contact and high precise, making instant processing by the computer. Furthermore, it also provides great convenience for measurement of the workpieces, which are physically hard to measure. This study concerns a system to measure the changing value in the cutting depth on basis of Michelson interferometry measuring mechanism during the milling of plane surfaces on the milling machines, which take an important place in the machining industry. An electronic fringe counter is designed in order to count the fringe obtained by the Michelson interferometry. The cutting depth value entered in the system by use of Sim CNC, which controls the milling machine and the measurement value obtained by the laser measurement system as a result of the process were compared and the differences of 7% between them were interpreted.

**Keywords:** Milling machines, Michelson Interferometry, Non-contact measurement

## I. GİRİŞ

Talaşlı imalat metrolojisinde kullanılan ölçüm yöntemlerinin yetersizliği ışık kaynağı kullanılarak yapılan ölçüm yöntemlerine ihtiyacı artırmıştır. Mekanik yapısı zor olan parçalarda ve ulaşılması imkânsız olan yerlerde temassız bir ölçüm alınabilmesi ışık kaynaklı ölçüm sistemlerinin en büyük avantajlarıdır. Günümüzde gelişen ileri teknoloji ile birlikte mekanik ölçüm yöntemleri artık yerini elektronik ölçüm yöntemlerine bırakmaya başlamıştır. Bu değişim sürecinde birçok elektronik ölçüm metodu geliştirilmeye çalışılmıştır. Bunlardan en önemli olanları ise lazer kullanılarak yapılan ölçüm yöntemleridir. Tek dalga boyunda ve farklı güçlerde elde edilebilmesi lazeri optik ölçüm sistemleri için popüler hale getirmiştir[1,2]. Bu çalışmada talaşlı imalat olan frezeleme işleminde yapılan ölçümler için interferometrik bir sistem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Freze takım tezgâhları talaşlı üretim endüstrisinde büyük bir öneme sahiptir. Bu yöntemde, birden fazla eksen kullanımı mümkün olduğu için basit ve karmaşık yüzeylerin işlenmesinde kolaylık sağlar. Freze tezgâhında talaş kaldırma süresince meydana gelen titreşim ve yüzey pürüzlülüğü bu işleme etki eden en önemli faktörlerdir. İşlem esnasında iş parçasına etki eden kesme kuvvetleri aşınma, tezgâh yapısı, iş parçasının türüne bağlı olarak değişir. Bu da sistemde sürekli bir titreşime neden olur. Sistemde meydana gelen bu titreşim yüzey pürüzlülüğünü de büyük bir ölçüde etkilemektedir. Yaptığımız bu çalışmada titreşimin minimize edilmesi içinde bir tasarım yapılmıştır. Freze tezgâhlarında çeşitli işlemlere tabi tutulan bir iş parçasının bazı aşamalar sonucunda istenilen ölçüme ne kadar yaklaştığını saptayabilmek için ara ölçümler alınır. İşlem esnasında tüm işlemi durdurup alınan bu ara ölçümler sonucunda işlenen parçanın istenen ölçüme ne kadar yaklaştığı ölçülür, eğer istenilen ölçümü sağlıyor ise işlem sonlandırılır. İşlem sırası boyunca birkaç defa ara ölçüm almak gerekmektedir. Her alınan ara ölçüm için sistem durdurulup işlenen iş parçası makinadan sökülüp mekanik ölçü aletleri kumpas ya da elektronik kumpas ile parçadaki değişim miktarı ölçülür ve istenilen ölçüme ne kadar yakın olduğu belirlenir. Uygulanan bu ölçüm metodu hem zaman kaybına yol açmakta hem de yüksek hassasiyette ölçüm vermemektedir. Freze tezgâhlarında işleme tabi tutulan bir iş parçasının hem zaman kaybetmeden hem de daha yüksek hassasiyetle ölçülebilmesi büyük avantajlar sağlayacaktır. Bu çalışmada freze tezgâhlarında düzlem yüzey frezeleme işleminde talaş derinliğindeki değişimin temassız bir şekilde ölçülebilmesi için interferometrik bir sistem geliştirilmesi esasına dayanmaktadır. Üzerinde çalışılan bu lazerli temassız ölçüm yöntemi, işleme tabi tutulan iş parçasının herhangi bir temas gerektirmeden kalınlığındaki değişimi ışık dalga boyu hassasiyetinde ölçme imkânı sağlamaktadır. Kumpas

vb. ölçüm aletlerine gerek kalmadan ve iş parçasını makinadan çıkartmadan hatta işlemi durdurmadan parça işleme aşamasındayken her işlem sonucunda ölçüm alabilme imkânı sağlamaktadır. Bu da işlenen parçaların hammaddelerinin pahalı olması nedeni ile işlenen parçanın yanlış bir ölçüm durumunda kullanılmaz hale gelmesinin önüne geçecektir.

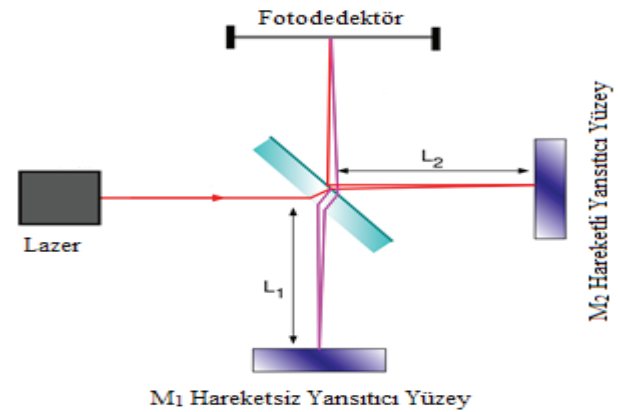
## II. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Frezeleme Yöntemi ile Talaş Kaldırma

Kesici bir takım yardımıyla iş parçası üzerinden, istenilen ölçü ve toleranslara uygun olarak fazla kısımlarının ana parçadan ayırma işlemine talaş kaldırma denir. Frezeleme işlemi, üzerinde kesici uçlar bulunan kesici takımın kendi eksen etrafında dönmesi ile iş parçasının bağlı olduğu tablanın x, y, z eksenleri yönlerinde hareket etmesi ile iş parçaları üzerinden talaş kaldırılmasıdır[3,4]. Frezeleme yöntemi ile talaş kaldırma olayını diğer talaşlı imalat yöntemlerinden ayıran temel özellik aynı anda birden fazla kesici ağızla talaş kaldırılmasıdır. Buda frezeleme yönteminin verimliliğinin yüksekliğini gösterir. Frezeleme yöntemi, iş parçasında yapılacak olan imalatın şekline, biçimine ve kullanılan kesici takımın çeşidine göre sınıflandırılır. Bu çalışmada alın frezeleme yöntemi kullanılmıştır.

### 2.2 Michelson İnterferometresi

Şekil 1'de gösterilen sistem Albert Abraham Michelson tarafından geliştirilen girişimölçeridir. Bu sistem ışık demetini iki kısma ayırır ve bu kısımları birleştirerek bir girişim deseni oluşturur. Desendeki şiddet dağılımı demetin iki parçası arasındaki noktadan noktaya yol farkının karakteristiğidir. Böylece, eğer yol uzunluklarının biri değişir ise saçak deseni ekran üzerinde hareket edecek ve yol uzunluklarındaki fark, saçak kayması cinsinden ölçülebilecektir. Bu yöntem hassas mesafe değişimlerinin ölçülmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 1. Michelson Girişimölçeri

Şekil 1’de gösterilen girişimölçerinde, lazer kaynağından çıkan ışın demeti ışın bölücü tarafından aynı şiddete sahip iki ışına ayrıldıktan sonra, hareketsiz yansıtıcı yüzey  $M_1$  ve hareketli yansıtıcı yüzey  $M_2$  tarafından yansıtılarak fotodedektör üzerinde giriştirilir. İki dalga birleştiğinde dalgalar aynı fazda ise birbirleri üzerine eklenir ve aydınlık saçak meydana getirirler. Dalgaların fazları farklı ise birbirlerini yok ederler. Yol farkı dalga boyunun tam katları ise yapıcı (aydınlık) girişim, dalga boyunun yarım katları ise yıkıcı (karanlık) girişim elde edilecektir.

İki ışık demetinin girişimi neticesinde fotodedektör üzerinde elde edilen dalganın elektrik alanı,

$$E = \frac{E_0}{2} \sin(\omega t - k2l_2) + \frac{E_0}{2} \sin(\omega t - k2l_1) \quad (\text{II.1})$$

şeklinde olacaktır. Bu ifadeyi basitleştirmek için,

$$\sin A + \sin B = 2 \sin\left(\frac{A+B}{2}\right) \cos\left(\frac{A-B}{2}\right) \quad (\text{II.2})$$

özdeşliği kullanılır. Girişim neticesi sonucu oluşan elektrik alanı,

$$E = E_0 \cos(k(l_2 - l_1)) \sin(\omega t - k(l_2 + l_1)) \quad (\text{II.3})$$

şeklinde yazılabilir.

Bir dalganın şiddeti elektrik alanının karesi ile orantılı olduğundan ışık şiddeti,

$$I \propto E^2 = E_0^2 \cos^2(k(l_2 - l_1)) \sin^2(\omega t - k(l_2 + l_1)) \quad (\text{II.4})$$

olarak ifade edilebilir.

Fotodedektör zamana bağlı ortalama ışık şiddeti ölçtüğünden ve  $\sin^2(\omega t - k(l_2 - l_1))$ ’in periyot üzerinden ortalama değeri  $\frac{1}{2}$  ve dalga sayısı  $k = 2\pi/\lambda$  olduğundan fotodedektör tarafından ölçülen ışık şiddeti,

$$I = I_0 \cos^2\left(\frac{2\pi}{\lambda}(l_2 - l_1)\right) \quad (\text{II.5})$$

şeklinde olacaktır.

$$\frac{2\pi}{\lambda}(l_2 - l_1) = N\pi \text{ olduğunda aydınlık (II.6)}$$

$\frac{2\pi}{\lambda}(l_2 - l_1) = (N + 1/2)\pi$  olduğunda da karanlıklar saçak oluşur. (II.7)

Burada  $N = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ , fotodedektör üzerinden geçen aydınlık ve karanlık saçakların sayısıdır. Yol farkı  $\Delta x = l_2 - l_1$  şeklinde yazılır ise fotodedektör önünden akan aydınlık saçak sayısı

$$N = \frac{2\Delta x}{\lambda} \quad (\text{II.8})$$

olup bir sayma devresi ile fotodedektör önünden geçen aydınlık saçaklar sayıldığında  $\Delta x$  yer değiştirmesi,

$$\Delta x = \frac{N\lambda}{2} \quad (\text{II.9})$$

şeklinde hesaplanabilir. N uygun bir sistemle saydırıldığında ve lazer ışınının dalga boyu bilindiğinde talaş derinliğindeki değişim ölçülebilecektir[5,6,7].

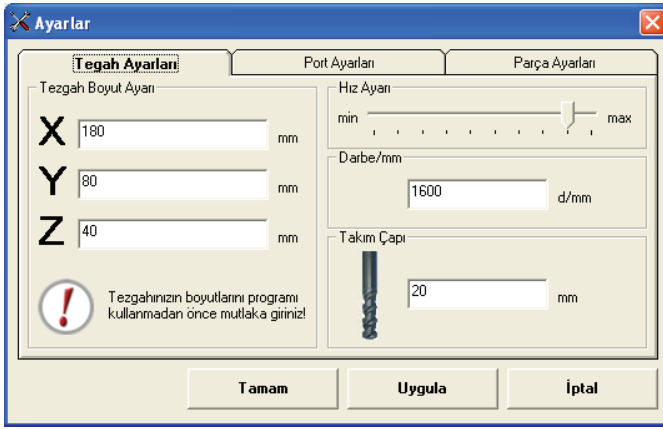
### 2.3 Deney Düzenegi

Yapılan bu çalışmada freze tezgâhlarında düzlem yüzey frezeleme işlemi sırasında talaş derinliğindeki değişimin Michelson interferometresi esaslı bir sistem geliştirilerek ölçülmesi için bir deney düzenegi tasarlanması amaçlanmıştır. Tasarlanan deney düzeneginde Marmara Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Kontrol Laboratuvarında mevcut halde bulunan freze makinası kullanılmıştır. Kullanılan Terco marka makine dik işleme (freze) özelliğine sahip bir NC takım tezgâhıdır. Tezgâhın imal tarihi 1970’li yılların sonlarına denk gelmektedir. 3 eksenli dik işleme özelliğine sahip olan Terco yüzey işleme tezgâhının ürün işleme hacmi ise 576000mm<sup>3</sup> (X x Y x Z – 180 mm x 80 mm x 40 mm)’tür. Deney malzemesi olarak ise endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılan olan AISI 303 östenik paslanmaz çelik numuneler kullanılmıştır. Malzemelerin boyutları konusunda belirli bir standart da sabit kalınmamış farklı boyutlarda malzemeler kullanılmıştır. Kullanılan numunenin kimyasal kompozisyonu Tablo 1’de verilmiştir.

**Tablo 1.** Kullanılan deney malzemesinin kimyasal kompozisyonu (% Ağırlık)

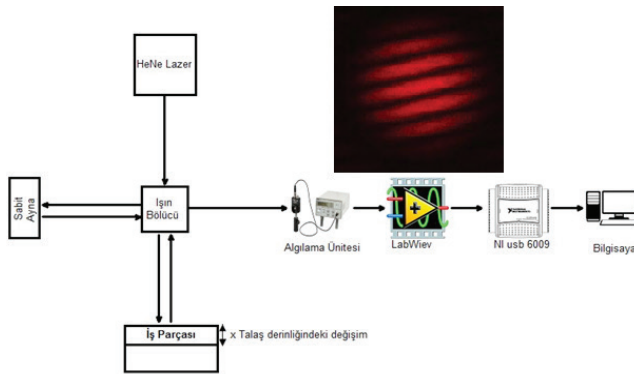
C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Mo
0.085	2	0.5-1	18-20	8-10.5	0.027	0.225	0.25
Al	Cu	Nb	Ti	V	W	Fe	Co
0.008	0.12	0.002	0.001	0.045	0.005	61.7	0.065

Kullanılan kontrol programından (SimCNC) Tezgâh Ayarları arayüzünde tezgâhın, boyut, hız, darbe/mm ve takım çapı bilgileri girilerek frezeleme işlemi yapılmıştır. Tezgâh ayarları arayüzünde bulunan bölümler Şekil 2’de gösterilmiştir.



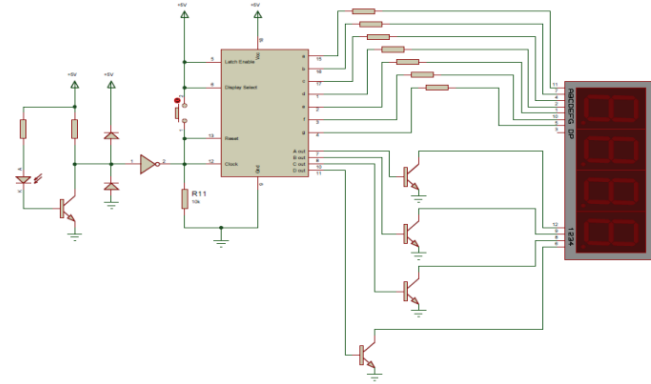
Şekil 2. Tezgâh Ayarları Arayüzü

Lazer kaynağı olarak da 632,8 nm dalga boyunda, 5mw gücünde polarize Helyum-Neon lazer kullanılmıştır. HeNe lazerden çıkan ışın çapı ince kenarlı bir mercek yardımı ile odaklanarak ışın bölücü üzerine düşürülür. Işın bölücü tarafından iki eş parçaya ayrılan ışınlardan bir tanesi sabit aynaya yönlendirilirken diğer ışın ise ölçümü alınacak iş parçasının üzerine yönlendirilir. Sabit ayna ve iş parçası üzerinden geri yansıyan ışınlar ışın bölücü üzerinde birleşerek bir girişim deseni oluşturur. Burada ışın bölücü ışınları birleştirme işlemini de üstlenmiş olur. Birleşen bu ışınların oluşturduğu girişim deseni fotodetektör üzerine düşürülerek algılanır. Şekil 3’de elde edilen girişim deseni ve deney düzeneği görülmektedir. Ancak oluşan bu girişim deseni çıplak gözle görülebilmesi için genişletme işlevini görecek bir mercek ve titreşim giderici sünger ve kauçuk kullanılmıştır. Deney düzeneğinin belirli bölgelerine yerleştirilen titreşim önleyici sünger ve kauçuklar ile titreşim önlenerek daha sağlıklı görüntü almak mümkün olmuştur.



Şekil 3. Tasarlanan Deney Düzeneği

Fotodetektör tarafından algılanan elektriksel sinyal işlemsel kuvvetlendiriciden geçtikten sonra 74C14 Schmitt Trigger entegresi kullanılarak 0-5 V dijital sinyale çevrilmiştir. Üretilmiş olan 0-5 V sinyali sayabilmek için de 74C926 sayıcı entegresi kullanılmıştır. 74C926 sayıcı entegresinden çıkan 16 bitlik ikili düzendeki sayılar 4 dijital gösterge ekranına aktarılmıştır. Ayrıca sayıcı entegresinden elde edilen sayılar bilgisayara aktarılıp işlem yapabilmek amacıyla NI USB 6009 veri toplama kartı ile bağlantılandırılmıştır. Kullanılan veri toplama kartı ile elde edilen sayıcı değeri bilgisayara aktarılmıştır. Bilgisayara aktarılan bu verileri işleyebilmek için Labview programı kullanılmıştır. Labview programında tasarlanan talaş derinliğindeki değişimi hesaplama ara yüzü sayıcıdan veri toplama kartı ile bilgisayara aktarılan verileri kullanarak VI.1 nolu formül vasıtasıyla talaş derinliğindeki değişim hesaplanmıştır. Şekil 4’de bu deney düzeneği için tasarlanan elektronik sayıcı devresinin şeması görülmektedir[8].



Şekil 4. Elektronik Sayıcı Devresi

### III. SONUÇ

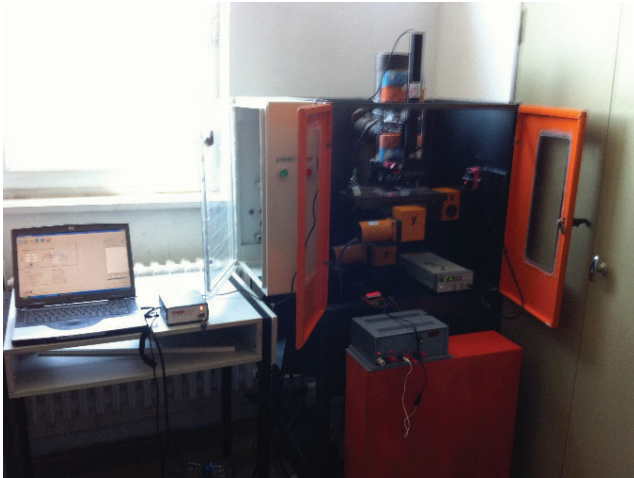
Talaşlı üretim endüstrisinin en önemli öğelerinden biri olan frezeleme işlemlerinde kullanılan mevcut ölçüm yöntemlerine alternatif olacak olan bu ölçüm sistemi diğer ölçüm yöntemlerine oranla daha hassas bir sonuç ortaya koymaktadır. Mevcut ölçüm yöntemlerinin yetersiz kaldığı yerlerde daha kullanışlı ve hassas bir ölçüm sistemi geliştirmek amaçlı tasarlanan bu sistemin ana dayanağı Michelson interferometresi’dir. Bu yöntem ile tasarlanan deney düzeneğinde, işleme tabi tutulacak olan iş parçasına freze makinasının kontrol yazılımı tarafından verilen talaş derinliğinden sonra metal plakada meydana gelen inceltme oluşan saçak demetinin hareket etmesini sağlamıştır. Bu hareket kullanılarak saçaklar elektronik olarak sayılmış ve verilen talaş derinliğindeki değişim ışık dalga boyu hassasiyetinde ölçülmüştür.

Tablo-2 incelendiğinde freze makinasını kontrol eden SimCNC yazılımı kullanılarak verilen talaş derinliği ile lazer ölçüm sisteminin elde ettiği veriler görülmektedir.

**Tablo 2.** Deney Ölçüm Değerleri ve SimCNC Yazılım Değerleri

Talaş Derinliği SimCNC (mm)	Lazer Ölçüm Sistemi (mm)
0,3	0,2958
0,4	0,3534
0,5	0,4508
0,6	0,5627

SimCNC yazılımı Microsoft Visual Basic görsel programlama dilinde oluşturulan CNC tezgâhının işleyişi ve kumanda edilmesi amacıyla tasarlanmış bir kontrol yazılımıdır[9]. Kullandığımız freze tezgâhı bu yazılım ile kontrolü yapılmıştır. SimCNC yazılımına 4 adet talaş derinliği değeri girilerek malzemeden talaş kaldırılmıştır. Lazer ölçüm sistemi ile elde edilen neticeler SimCNC yazılımına verilen talaş derinliği neticeleri ile karşılaştırılmıştır. Kullanılan SimCNC tarafından verilen değerlere oldukça yakın değerler elde edilmiştir. Bu noktada meydana gelen hataların en önemli ve başlıca sebepleri titreşim ve yüzey pürüzlülüğü olmuştur[10]. Yapılan kalibrasyon ile sisteme son şekli verilmiştir. Tasarlanan lazer ölçüm sistemi Şekil 5’de görülmektedir.



**Şekil 5.** CNC Tezgâhına Monte Edilmiş Lazer Ölçüm Sistemi

Talaş derinliğindeki değişimi hesaplayabilmek için III.1 nolu formül kullanılmıştır.

$$x_{ölçülen} = N \frac{\lambda}{2} \quad (III.1)$$

Alınan ölçüm sonuçları ile SimCNC yazılımı sonuçlar kıyaslanarak ölçüme yapılan hata oranları mutlak hata eşitliği ile %7,2 olarak bulunmuştur.

$$\Delta X = X_{ölçülen} - X_{simCNC} \quad (III.2)$$

$$\beta = \frac{X_{ölçülen} - X_{simCNC}}{X_{simCNC}} \quad (III.3)$$

#### IV. DEĞERLENDİRME

Freze makinalarında işlenen iş parçasının talaş derinliğindeki değişimin ölçülmesine bir alternatif oluşturacak olan bu çalışmanın ana dayanağı Michelson girişimölçeridir. Gerçekleştirilen bu sistemde Michelson interferometresi kullanılarak freze makinalarında işlenen iş parçasının talaş derinliğindeki değişim ölçülmektedir. İnterferometrik ölçüm yönteminin sağladığı yüksek hassasiyette sonuç elde edebilme imkânında bazı olumsuzlukları da ortaya çıkarmaktadır. Bu olumsuzluklar titreşim ve yüzey pürüzlülüğüdür, elde edilen girişim deseninde dış etkenlere bağlı titreşimlerin oluşması oluşturulan ölçme sistemine büyük oranda etki etmektedir. Ortaya çıkan bu durumlar kullanılan yöntemlerle ile minimuma indirilmiştir. Dış etkenlere bağlı titreşimi ve titreşimin etkilediği yüzey pürüzlülüğünü en aza indirebilmek için, freze makinasının yer ile temas eden plastik ayaklar bagalit ayaklar ile değiştirilmiş ve sistemin belirli noktalarına titreşim sönmüleyici kauçuk-sünger karışımı dolgular yapılmıştır. Yapılan bu işlemler sonucunda titreşim büyük oranda azaltılmış ve girişim desen görüntüsü çıplak gözle net bir şekilde görünmüştür. Fotodetektör tarafından kolayca algılanan girişim deseni sonucu saçak sayma işlemi geliştirilen elektronik saçak sayma sistemi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Alınan yukarıdaki önlemler neticesinde SimCNC yazılımı ile sisteme girilen talaş derinliği değerleri ve lazer sistemi ile elde edilen ölçüm değeri arasında %7’lik bir fark oluşmuştur. Bu da lazer ölçüm sisteminin CNC tezgâhlarında talaş derinliği değişiminin temassız ölçümünde bir alternatif olarak kullanılabileceği neticesini vermektedir.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma FEN-C-YLP-141014-0350 numaralı Marmara Üniversitesi BABKO Lisansüstü Tez projesi kapsamında desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR**

- [1] Yandayan, T. İmalat Metrolojisinde Lazer Kullanarak Yapılan Ölçme Teknikleri, 2. Ulusal Ölçüm Bilim Kongresi, 23-24 Ekim 1997, Eskişehir, Türkiye.
- [2] Gasvik, K. J. (2003). Optical metrology. John Wiley & Sons.
- [3] Akkurt, M. (2000). Talaş kaldırma yöntemleri ve takım tezgâhları. Birsen Yayınevi.
- [4] İpekçioğlu, N. (1984). Frezecilik. Milli Eğitim Basımevi.
- [5] Serway, R. A., Beichner, R. J., Jewett, J. W., & Çolakoğlu, K. (2002). Fen ve mühendislik için fizik: Elektrik ve manyetizma-Işık ve optik. Palme Yayıncılık.
- [6] Guoxiong, Z. H. A. N. G. (2008). Development orientations of coordinate measuring techniques. Infrared and Laser Engineering.
- [7] Wilson, J., Hawkes, J. F. B., & Okur, İ. (2000). Optoelektronik. Değişim Yayınları.
- [8] Pastacı, H. (2000). Elektrik ve elektronik ölçmeleri. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [9] Uyanık, A. S, ŞİMŞEK, AYTAN, İ. N, ONAT, M., & ERDAL, H. 3 Eksenli Yüzey İşleme Tezgâhının Bilgisayar ile Kontrolü (Computer Aided Control of 3-Axis Surface Processing Machine.
- [10] Ay, M. (2003). “CNC freze tezgahında frezeleme esnasında oluşan kesme kuvvetlerinin ve titreşimlerin yüzey pürüzlülüğüne etkilerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.



# Effects of Calendering on Print Densities of Coated Paperboards

Sinan SÖNMEZ

*University of Marmara, School of Applied Sciences, Department of Printing Technologies*

## ABSTRACT

In this study, the effect of calendering on print quality was determined. For this purpose, five different pigment-coating formulations were prepared. They were coated on the surface of the base paperboard, previously coated with starch. Half of the coated base paperboards were calendered. Then, the Ugra82 (Ugra82 Plate Control Wedge) was printed on calendered and uncalendered-coated base paperboard surface by offset printing using black inks. All solid density measurements on the printed wedge were performed using a calibrated Gretag Macbeth Spectrolino Spectrophotometer. Double coating of the base paperboard surface is important for printability. As a result of measurement, it was found that calendering increased the surface smoothness. The surface smoothness of coated paperboard increased as long as ink absorption reduced. Hence, density value augmented after calendering. Generally, the raise of the kaolin ratio in the coating formulations affected positively printability.

**Keywords:** Paperboard, Coating, Pigment, Calendering, Printing

## I. INTRODUCTION

Whether paperboard packages have good printability surfaces they will have resistance against moisture, oil and air affects. Not only the paperboard packages protect their contents from environmental effects, but also they must have good printability increasing visual appeal [1]. Printability is affected by the physical properties of the paperboard as well as the relationship between the paperboard, ink and the printing machine. It is also important that the source of light is as near as possible in color to natural light [2, 3].

A good print will have high print gloss, extended tone range, minimal oil absorption, and optimal print density. These properties will be affected by substrate properties; roughness, porosity, brightness and opacity [3]. An increase in surface roughness influences the optical properties of the surface leading to a reduction of intensity in the secular's direction and an increase in diffuse direction. [4]. Paper surface roughness values effect the dot-gain values.

The substrate consists of a pigment coating inter layer, which is coated on top of a barrier latex layer. The pigment coating inter layer controls the absorption of ink solvents [5]. The type, size, and shape of pigment particles as well as binder combinations in coatings are all important factors for ink absorption [6].

Ink penetration through a coated paper is not a desirable feature of a sheet-fed or heat-set offset printed product. Adhesion of the ink on the surface of the substrate allows a higher density for the same amount of ink applied. This is obviously more cost effective and also can result in a brighter cleaner print [7].

## II. MATERIAL AND METHOD

The base paperboard coated with starch was supplied from the paperboard manufacturer. Roughness properties of samples were measured according to TAPPI T555-om-99. Gloss values of samples were measured at 75° using a Novo-Gloss™ Glossmeter based on TAPPI T480-om-99. Cobb values of samples were tested by means of TAPPI T441 om – 90. CIE Whiteness, Brightness and Yellowness properties of samples were measured based on TAPPI T1216 sp-98. Three different pigments (Table 1) were utilized on the second and third layers whereas the binder (Table 2) and additives remained constant throughout the study. The third layers were coated using five different coating formulations (Table 3). However, the second layer pigment formulation was not varied throughout the study.

## II.1. Coating Formulations and Application Methods

For this study, six different coatings were prepared with pigments of different aspect ratios and binders. The coating formulations applied are given in Table 3. All coatings were prepared by the ratios of 60 % solids. The pH of the coatings were not adjusted and in the pH range of 8 to 9. After mixing for 30 minutes, pH (ISO 6588:1981), percentage coating solids (ISO 638:1978), and viscosity (TAPPI T666 om – 91) were measured. The viscosities of the coatings were gauged with a Brookfield viscometer (spindle No. 2; measuring speed 100 rpm). Coatings were introduced using a K- Control laboratory coater. The coatings were carried out at two coat weights by use of two different rods and air dried overnight according to TAPPI T402. After the coating process, the coated test liner samples were calendered at 300 PLI, 2-nips against a polished metal roll.

While the solids ratio of the second white layer formulation was 60 %, the third white layer formulation's was 62%. The viscosity values were  $300 \pm 100$  cP (centipoises) and pH was 8.5. The pigment coating was applied to the base paperboard surface using a K Control Coater and its bars.

After the coated base paperboards dried out, they were calendered. Calendering process continued until the coated base paperboards had enough brightness. Temperature and pressure of the calendering process was kept constant throughout the period of the study.

The Ugra82 was printed on the calendered and uncalendered-coated paperboards using offset printing with black inks and a plate prepared at 60 lpc. Print densities were measured using a calibrated Gretag Macbeth Spectrolino Spectrophotometer (D50, 2 degree observer, UV included, with white backup) according to ISO 12647-2.

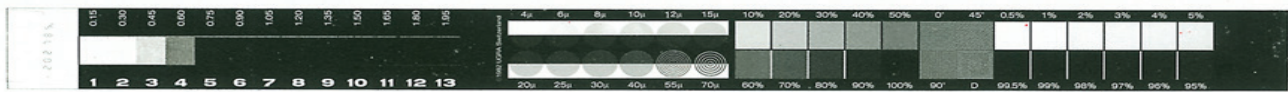


Image 1: Ugra82 Plate Control Wedge

## III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Luminosity, grain size and pH values of pigments utilized in operational tests are given in Table 1. Table 2 shows binder properties. Coating formulations are given in Table 3. In Tables 4 and 5, optical and physical properties of uncalendered and calendered-coated paperboards are presented.

Table 1: The characteristics of the mineral pigments

Pigments	Brightness	Particle size	pH
Kaolin	88 %	80 % (2 mm below)	6 - 8
Calcium carbonate	93 %	56 % (2 mm below)	9.50
Titanium dioxide	95 %	0.25 – 0.35 mm	6 – 8

Table 2: The characteristics of the binders (Latex)

Properties	Amount
Dry matter	50 % ± 1
Viscosity	370 mPa.s
Density	1,02 g/cm <sup>3</sup>
pH	8 ± 0.50

Table 3: Using pigments and binder parts to the formulations

Pigments	F1	F2	F3	F4	F5
Kaolin	50	25	75	30	30
Calcium carbonate (Calcite)	50	75	25	65	60
Titanium dioxide	-	-	-	5	10
Binder (Latex)	8	8	8	8	8

Table 4: The physical properties of uncalendered base paperboard

Testing	F1	F2	F3	F4	F5
Cobb (g/m <sup>2</sup> )	101	100	97	107	104
Gloss 75° (%)	35	24	40	31	28
Roughness (microns)	3.78	3.66	3.14	3.17	3.32
Brightness (%)	78.20	79.00	77.60	79.70	81.40
Yellowness (%)	0.47	0.10	0.70	0.40	0.42
CIE Whiteness (%)	90	95	86	81	81

**Table 5:** The physical properties of calendered base paperboard

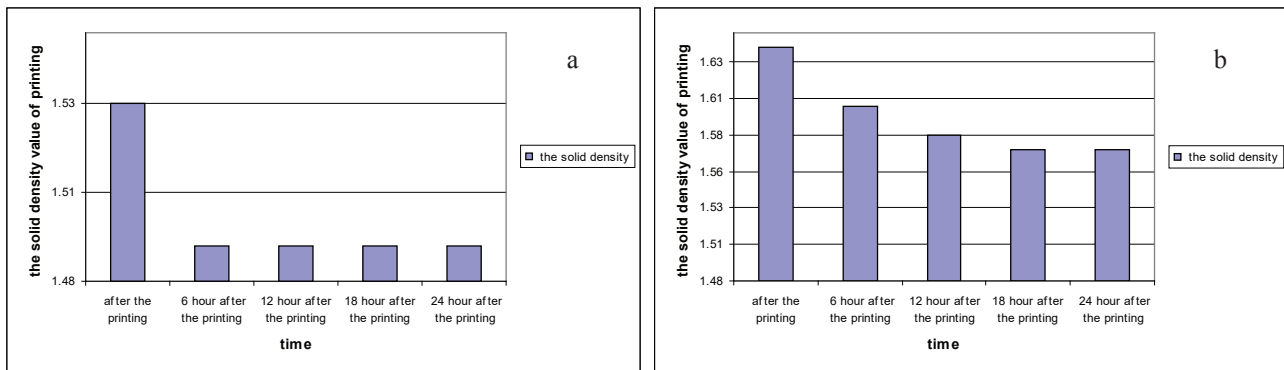
Testing	F1	F2	F3	F4	F5
Cobb (g/m <sup>2</sup> )	95	94	70	92	98
Gloss 75° (%)	44	37	54	40	42
Roughness (microns)	2.04	2.09	1.73	1.88	1.67
Brightness (%)	77.40	78.30	77.10	79.60	81.30
Yellowness (%)	0.60	0.22	0.80	0.42	0.48
CIE Whiteness (%)	87.70	91.80	85.40	82.00	81.80

After the calendering process, cobb values decreased. The lowest Cobb value was gathered from F3, which contained 100 parts Kaolin. However, The F3 had the highest gloss value. The increase of the Kaolin [8] in the coating formulations led to an augmentation in the yellowness value. However, it resulted in the highest brightness values. The highest brightness value was obtained in the case of F5, containing 10 parts titanium dioxide. The smoothness values improved after the calendering process. The kaolin addition caused a raise in the smoothness due to the particle shape (Table 4, 5).

Calcium carbonate [9, 10] considered worldwide as inexpensive filler and due to its special white color as a coating pigment, also thanks to its good ink absorption, ensures opacity, brightness, smoothness and improved printability. These characteristics are related to the particle size distribution and to the shape of calcium carbonate particles [11]. The augmentation of the calcium carbonate ratio in the coating formulations increased brightness and CIE whiteness values, but decreased gloss values. After calendering, the brightness and CIE whiteness values were diminished. However, the gloss values were advanced (Table 4, 5).

In the figures below, The solid density evaluation of Ugra 82 on the uncalendered and calendered coated base paperboards printed by the offset printing are shown. All figures show the ink drying phenomena at 18 hour after printing on uncalendered and calendered paperboard. Also it was deduced that there was a loss of density in each formula after ink drying.

F1 contained 50 parts Kaolin and 50 parts Calcium carbonate. Figure 1 shows that calendered paperboard's obtained density value was higher than uncalendered paperboard's after ink drying. It showed that calendaring improved the print density.

**Figure 1:** Formula 1 –The solid density values of black printing (a) uncalendered and (b) calendered paperboards

F2 was comprised of 25 parts Kaolin and 75 parts Calcium carbonate. It was derived from the results that when kaolin part in formulation decreased, the density value of printed uncalendered paperboard increased. However, density value of printed calendered paperboard did not effect this change (Figure 2).

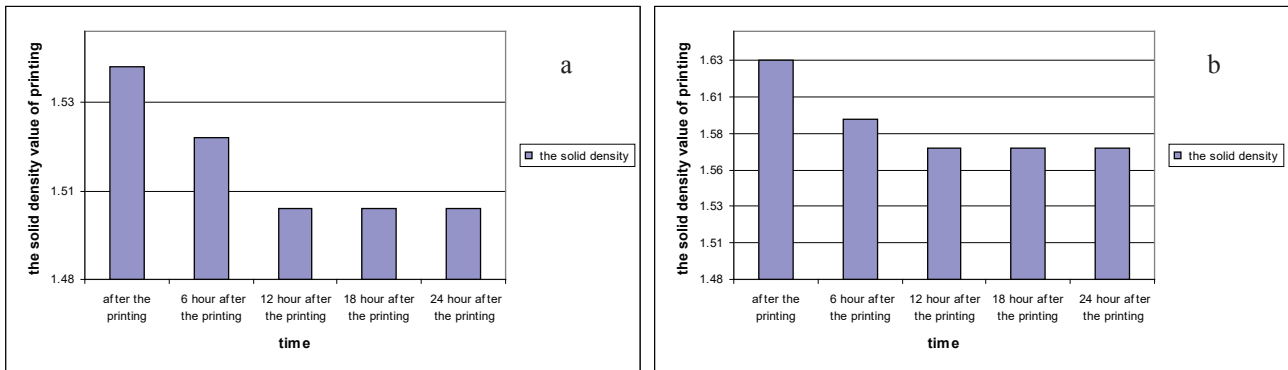


Figure 2: Formula 2 –The solid density values of black printing (a) uncalendered and (b) calendered paperboards

F3 included 75 parts Kaolin and 25 parts Calcium carbonate. Here the raise in uncalendered paperboard density value depending on the amount of kaolin was more evident than F2’s. Indeed, the density value of F3 was higher than F4 and F5, containing the titanium dioxide.

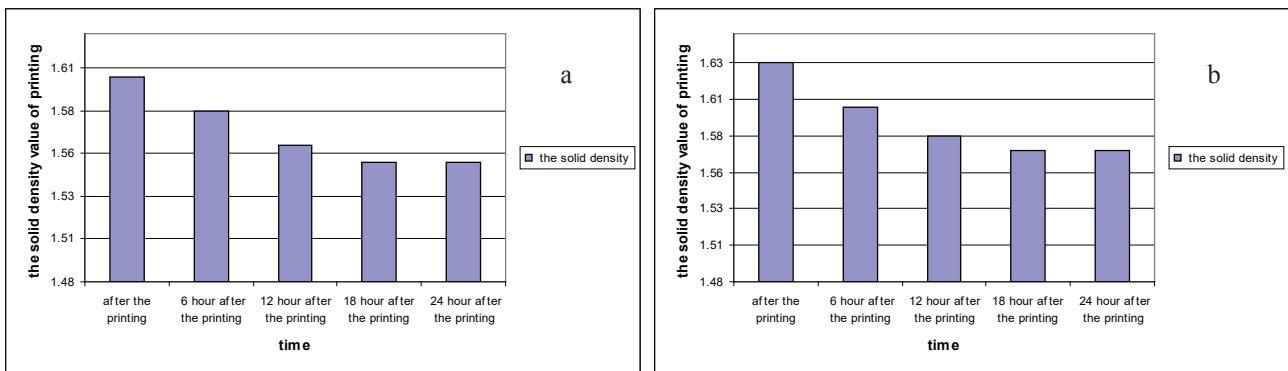


Figure 3: Formula 3 –The solid density values of black printing (a) uncalendered and (b) calendered paperboards

F4 was consisted of 30 parts Kaolin, 65 parts Calcium carbonate and 5 parts Titanium dioxide. The titanium dioxide use reduced the amount of the kaolin utilization, thus diminished the density value both uncalendered and calendered paperboard. However, the density loss at 6 hour after the printing was minor comparing to the titanium dioxide-free formulae.

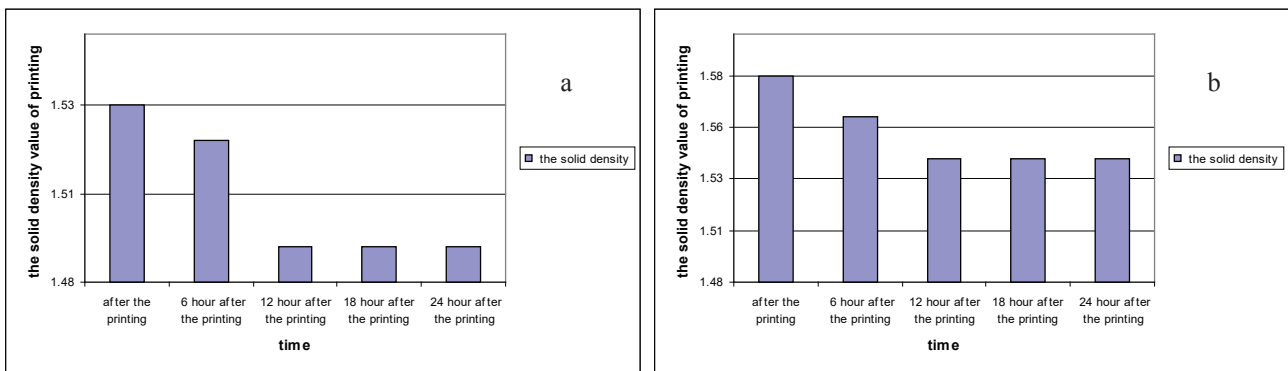


Figure 4: Formula 4 –The solid density values of black printing (a) uncalendered and (b) calendered paperboards

F5 incorporated 30 parts Kaolin, 60 parts Calcium carbonate and 10 parts Titanium dioxide. The increase of titanium dioxide in formula led to the raise of density values of both uncalendered and calendered ones. Therefore, the density value of the calendered one was lesser than the titanium dioxide-free formulations.

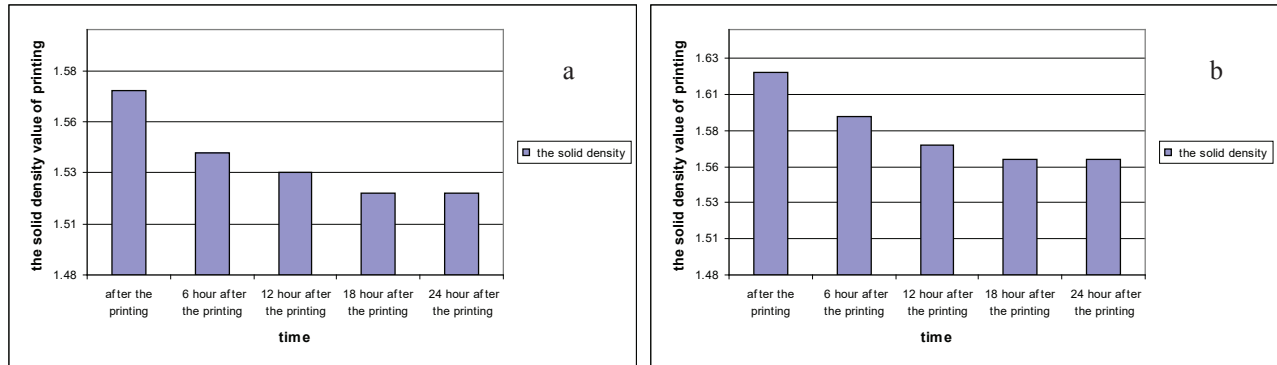


Figure 5: Formula 5 –The solid density values of black printing (a) uncalendered and (b) calendered paperboards

SEM images of pigments in the formulations at x15000 magnification are shown on Images 2-4.

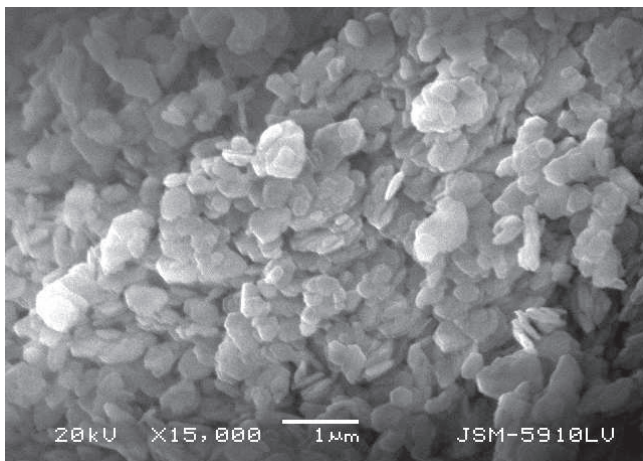


Image 2: The SEM image of Kaolin pigments

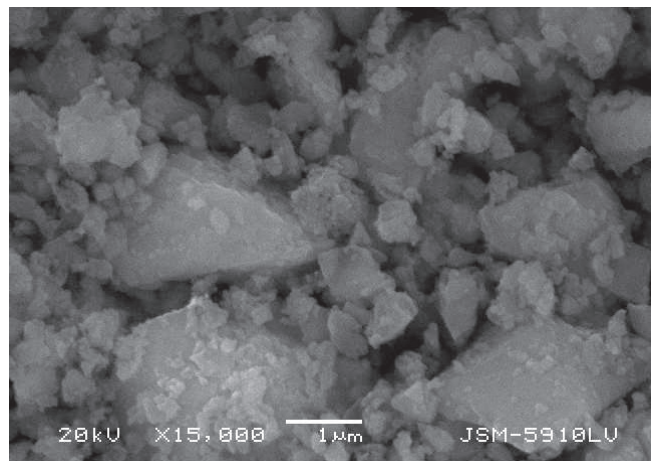


Image 3: The SEM image of Calcium carbonate pigments

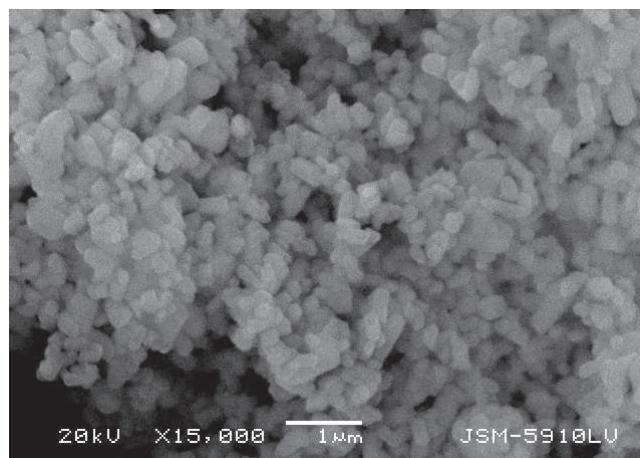


Image 4: The SEM image of Titanium dioxide pigments

## Conclusions

The solid density values on the calendered-coated base paperboards were higher than those of uncalendered-coated base paperboards according to the results obtained from density measurements of the Ugra 82. The higher densities revealed a heavier ink film layer on the substrates, which have a low roughness value. The augmentation of kaolin pigment in formulations increased the print density due to the plate shaped particles, also causing the raise in the smoothness values.

Calendering reduced the ink absorption due to the improved surface smoothness of coated paperboard. Thus, after calendaring the density values got better.

Coating formulations combining the calcium carbonate pigment and kaolin pigment can be utilized in order to diminish the ink absorption by decreasing the solid print density.

Calcium carbonate pigments developed the brightness and CIE whiteness values of the coated paperboards. The calcium carbonate pigments structure comprised of small prisms led to high roughness values. The ratio of the absorption was grown due the increased capillary spaces.

Although, the use of high ratio titanium dioxide pigments in formulation advanced the print density, the density values acquired via this formula were lesser than the titanium dioxide-free ones.

As a result, when the ratio of calcium carbonate is augmented in the formulation, the brightness and CIE whiteness values were risen. But, the solid density value was reduced. Hereby, it was concluded that the ratio of kaolin in the formulation should be kept high.

## References

- [1] Koivula, H., Preston, J.S., Heard, P.J. and Toivakka, M. (2004). Visualisation of the distribution of offset ink components printed onto coated paper. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 244 (1-3), 67-71.
- [2] Klass, C.P. (2004). Paperboard as Coating Base Stock. Klas Associates Inc., Radnor, PA, p. 1, 9-10.
- [3] Joukio, R., Mansikkamäki, S. (1998). Paper and Paperboard Converting, Chapter 8. Carton board Package Manufacturing and Applications, Published in Cooperation with The Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, Jyväskylä, Finland, p. 215-241.
- [4] Oittinen, P., Saarelma, H. (1998). Printing, Chapter 9. Published in Cooperation with The Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI, Jyväskylä, Finland, p. 231-232.
- [5] Tåg, C.M., Pykönen, M., Rosenholm, J.B. and Backfolk, K. (2009). Wettability of model fountain solutions: The influence on topo-chemical and -physical properties of offset paper. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330 (2), 428-436.
- [6] Elmas, G.M., Sonmez, S. (2011). Printability properties of some ASAM Handsheets. *Asian Journal of Chemistry*, 23 (6), 2515-2519.
- [7] Sonmez, S. (2011). Interactive Effects of Copolymers and Nano-sized Pigments on Coated Recycled Paperboards in Flexographic Print Applications. *Asian Journal of Chemistry*, 23(6), 2609-2613.
- [8] Silva, F.A.N.G., Luz, A.B., Sampaio, J.A., Bertolino, L.C., Bernstein, S.R., Duttine, M., and Silva, F.T. (2009). Technological characterization of kaolin: Study of the case of the Borborema-Seridó region (Brazil). *Applied Clay Science*, 44 (3-4), 189-193.
- [9] Arnold, M. (1997). Ground Calcium carbonate in Coated Papers and Board. OMYA Plüss-Staufer AG, Oftringen, Switzerland, p. 2-3, 5.
- [10] Naydowski, C. (1995). Properties of Calcium Carbonate Pigments. Senior Vice President, R & D Technical Service, Plüss-Staufer AG, Oftringen, Switzerland, p.1-10.
- [11] Kralj, J.K.D., Breëvia, L. and Falini, G. (2008). Influence of some polysaccharides on the production of calcium carbonate filler particles. *Journal of Crystal Growth*, 310(21), 4554-4560.