



**FBED**

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ

[fbe.dergi.comu.edu.tr](http://fbe.dergi.comu.edu.tr)  
[dergipark.gov.tr/comufbed](http://dergipark.gov.tr/comufbed)

T.C.  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
***FEN BİLİMLERİ  
ENSTİTÜSÜ DERGİSİ***

*CANAKKALE ONSEKİZ MART UNIVERSITY  
JOURNAL of GRADUATE SCHOOL of NATURAL and APPLIED SCIENCES*



**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**

**FBE**  
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FBED  
İÇİNDEKİLER / CONTENTS

Makale Adı / Yazar	Sayfa No
<b>Riemannian Curvature of a Sliced Contact Metric Manifold</b> Bir Dilimlenmiş Kontak Metrik Manifoldun Riemann Eğriliği Mehmet Gümüş <sup>1*</sup> , Çetin Camcı <sup>2</sup> Araştırma / Research	1-14
<b>4-Nitrofenol ile Boyar Madde Çözelti Karışımlarını Aynı Anda İndirgeme ve Bozundurma Reaksiyonları için Poli(4-Vinil Piridin)-Co İyonik Sıvı Kriyojel Kompozit Katalizörü</b> Poly (4-Vinyl Pyridine)-Co Ionic Liquid Cryogel Composite Catalyst for Simultaneous Reduction and Degradation Reactions of 4-Nitrophenol and Dye Mixtures Şahin Demirci <sup>1</sup> , Sema Yıldız <sup>1</sup> , Nurettin Şahiner <sup>1-2*</sup> Araştırma / Research	15-32
<b>Elmalarda Chlorpyrifos'un QuEChERS Analiz Yöntemi ile Metot Validasyonu</b> Method Validation for the Chlorpyrifos in Apples by QuEChERS Analysis Method Ahmet Durmaz <sup>1</sup> , Osman Tiryaki <sup>2*</sup> Araştırma / Research	33-45
<b>Bayramiç Beyazı Nektarin Çeşidinde Farklı Uygulamaların Depolama ve Pazarlama Kalitesine Etkileri</b> Effects of Different Treatments on Storage and Marketing Quality of Bayramiç Beyazı Nectarine Variety Nihal Kesmen <sup>1</sup> , Kenan Kaynaş <sup>2*</sup> Araştırma / Research	46-58
<b>Ekolojik Özellikleri İyileştirilmiş Boya Egalizatörünün Deri Boyama Prosesi Üzerine Etkisi</b> The Effect of Eco-Benign Dye Levelling Agent on Leather Dyeing Process Ali Yorgancıoğlu <sup>1*</sup> , Ersin Önem <sup>1</sup> , Bahri Başaran <sup>1</sup> Araştırma / Research	59-68
<b>İkili PolSAR Görüntülerinin Çok Zamanlı Ayırma ve Kontrolsüz Sınıflandırma Analizi</b> Multitemporal Decomposition and Unsupervised Classification Analysis of Dual PolSAR Images Emine Açıksarı <sup>1*</sup> , Özgün Akçay <sup>2</sup> Araştırma / Research	69-87
<b>Çanakkale Civarından Toplanan <i>Lissotriton vulgaris</i> (Linnaeus, 1758) (Amphibia: Urodela) Örneklerinde Mikronukleus Analizi ve Nükleer Anomaliler*</b> Micronuclei Analysis and Nuclear Abnormalities in <i>Lissotriton vulgaris</i> (Linnaeus, 1758) (Amphibia: Urodela) Specimens Collected in Çanakkale Bircan Taşcı <sup>1</sup> , Cemal Varol Tok <sup>2*</sup> Araştırma / Research	88-102

<b>Yara Kaplama Malzemesi olarak Kollajen Esaslı Hidrojel Filmleri</b> Collagen based Hydrogel Films as Wound Dressing Materials	103-116
Mehtap Şahiner <sup>1</sup> , Selin Sağbaşı <sup>2</sup> , Abdullah Turan <sup>3</sup> , Hüseyin Erduğan <sup>4</sup> , Nurettin Şahiner <sup>2</sup> Araştırma / Research	
<b>Kesir Dereceli PID Kontrolör İle Yenilenebilir Enerji Sistemlerinde Harmonik Analizi</b> Harmonic Analysis In Renewable Energy Systems With Fractional PID Controllers	117-133
Alparslan Tüfekçi <sup>1*</sup> , Onur Özdal Mengi <sup>2</sup> Araştırma / Research	
<b>Farklı Kalsiyum Dozları ve Azotlu Gübrelere Domateste Verim ve Verim Özellikleri Üzerine Etkisi</b> Effect of Different Calcium Doses and Nitrogen Fertilizers on Yield and Yield Characteristic in Tomatoes	134-148
Caner Gelmez <sup>1</sup> , Nuray Mücellâ Müftüoğlu <sup>2*</sup> Araştırma / Research	
<b>İyotça Zengin Yüze ve Yeraltı Sularının Oluşum Mekanizmaları ve Petrol ve Doğalgaz Yatakları ile İlişkileri</b> Occurrence Mechanisms of Iodine-rich Surface Waters and Groundwaters and Their Relations with Oil and Gas Deposits	149-185
Adil Özdemir Derleme/Review	
<b>Farklı Su Stresi Düzeylerinde Yer Tabanlı Spektral Ölçümler ile Tatlı Mısırın Verim Tahmini</b> Estimation of Corn's Yield by Ground-Based Spectral Measurements under Different Water Stress Levels	186-199
Gökhan Çamoğlu <sup>1*</sup> , Şerafettin Aşık <sup>2</sup> , Levent Genç <sup>3</sup> Araştırma / Research	
<b>Kompleks Etken Madde Oranına Bağlı Olarak ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Filmlerin İncelenmesi</b> Investigation of ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Films Depending on the Complex Agent Ratio	200-211
Fatma Sarf <sup>1*</sup> , Emin Yakar <sup>2</sup> Araştırma / Research	
<b>Geleceğin Teknolojisi Yenilenebilir Enerji Sistemlerine Geçişte Çanakkale Yöresi Elektrik Şebekelerinin Mevcut Durumu ve Optimizasyonu</b> Current Status and Optimization of Electrical Grids in Çanakkale Region for Renewable Energy Systems as Future Technology	212-236
Yıldıray Özgören <sup>1*</sup> , Sermet Koyuncu <sup>2</sup> Araştırma / Research	
<b>Gıda Güvenliği Konusunda Tüketici Davranışlarının Belirlenmesi: Samsun İli Kentsel Alan Örneği</b> Determination of Consumer Behaviors on Food Safety: A Case Study in Urban Area of Samsun Province	237-245
Gamze Aydın Eryılmaz <sup>1*</sup> , Osman Kılıç <sup>2</sup> , Uğur Başer <sup>2</sup> Araştırma / Research	

## Riemannian Curvature of a Sliced Contact Metric Manifold

Mehmet Gümüş<sup>1\*</sup>, Çetin Camcı<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Çanakkale Onsekiz Mart University, Lapseki Vocational School

<sup>2</sup>Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Letters and Science Mathematics

05.04.2018 Geliş/Received, 10.08.2018 Kabul/Accepted

### Abstract

Contact geometry become a more important issue in the mathematical world with the works which had done in the 19th century. Many mathematicians have made studies on contact manifolds, almost contact manifolds, almost contact metric manifolds and contact metric manifolds. Many different studies have been done and papers have been published on Sasaki manifolds, Kähler manifolds, the other manifold types and submanifolds of them. In our previous studies we get the characterization of indefinite Sasakian manifolds. In order to get the characterization of indefinite Sasakian manifolds, firstly we defined sliced contact metric manifolds and then we examined the features of them. As a result we obtain a sliced almost contact metric manifold which is a wider class of almost contact metric manifolds. Thus, we constructed a sliced which is a contact metric manifold on an almost contact metric manifold where the manifold is not a contact metric manifold. Sliced almost contact metric manifolds generalized the almost contact metric manifolds. Then, we study on the sliced Sasakian manifolds and the submanifolds of them. Moreover we analyzed some important properties of the manifold theory on sliced almost contact metric manifolds.

In this paper we calculated the  $\phi_\pi$ -sectional curvature and the Riemannian curvature tensor of the sliced almost contact metric manifolds. Hence we think that all these studies will accelerate the studies on the contact manifolds and their submanifolds.

**Keywords:** contact geometry, sectional curvature, riemannian curvature, Sliced almost contact metric manifolds, Sliced contact metric manifolds.

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Mehmet Gümüş  
(e-posta: mehmetgumus@comu.edu.tr)

## Bir Dilimlenmiş Kontak Metrik Manifoldun Riemann Eğriliği

### Özet

Kontak geometri 19. yüzyılda yapılan çalışmalar sonucunda gittikçe artan bir öneme sahip olmuştur. Birçok matematikçi kontak manifoldlar, hemen hemen kontak manifoldlar, hemen hemen kontak metrik manifoldlar ve kontak metrik manifoldlar üzerine çalışmalar yapmışlardır. Ayrıca, Sasaki manifoldların, Kähler manifoldların ve diğer manifold türlerinin lightlike altmanifoldları üzerine çok sayıda çalışma yapılmış ve farklı makaleler yayımlanmıştır. Yapılan önceki çalışmamızda belirsiz Sasaki manifoldların karakterizasyonunu elde ettik. Bu karakterizasyonu yapmak için önce dilimlenmiş kontak metrik manifoldlar tanımladık ve özelliklerini inceledik. Sonuç olarak, kontak metrik manifoldların ve diğerlerinin daha geniş bir sınıfı olan dilimlenmiş hemen hemen kontak metrik manifoldları elde ettik. Böylece, kontak metrik manifold olmayıp hemen hemen kontak metrik manifold olan bir manifold üzerinde kontak metrik manifold olacak şekilde bir dilim oluşturduk. Dilimlenmiş hemen hemen kontak metrik manifoldlar, hemen hemen kontak metrik manifoldları genelleştirmiştir. Daha sonra dilimlenmiş Sasaki manifoldları ve bu manifoldların altmanifoldlarını çalıştık. Ayrıca, dilimlenmiş hemen hemen kontak metrik manifoldlarda manifoldlar teorisinin bazı önemli özelliklerini inceledik.

Bu makalede ise dilimlenmiş kontak metrik manifoldların  $\phi_\pi$ -kesitsel eğriliği ile Riemann eğrilik tensörünü hesapladık. Böylece bu çalışmaların kontak manifoldlar ve onların altmanifoldları üzerine çalışmalara yeni bir ivme kazandıracağını düşünüyoruz.

**Anahtar Kelimeler:** dilimlenmiş hemen hemen kontak metrik manifoldlar, dilimlenmiş kontak metrik manifoldlar, desitsel eğrilik, kontak geometri, riemann eğriliği

### 1. Introduction

Contact geometry and its applications are important for 3-dimensional physical world, optics, solutions of differential equations and our world. The first works on contact geometry were started in the 19th century. In 1900s many mathematicians worked on contact geometry. In the 20th century, the works of researchers (Sasaki, 1962; Gray, 1959; Ogiue, 1964 and Bootby, 1986) were took an important role in contact geometry. After 1960s mathematicians have started to study on the main properties of the manifolds and their submanifolds. We can see some of these in the works of Blair, 1976, Yano Kon, 1984 and Chen, 1973. The curvatures are important for manifolds because we can understand the characteristic properties of the geometric objects with them. In 1960s, Ogiue, 1964 calculated the Riemannian curvature tensor for Sasakian manifolds. Riemannian curvature, sectional curvature and the other curvature tensors are important characteristic properties of manifolds. In the present paper, we calculated the Riemannian curvature tensor for sliced almost contact metric manifolds.

### 2. Preliminaries

In differential geometry if  $M$  is a  $(2n + 1)$  –dimensional differentiable manifold and  $\eta$  is a 1-form on  $M$  which satisfies

$$\eta \wedge (d\eta)^n \neq 0 \quad (2.1)$$

everywhere on  $M$ , then  $M$  is called a *contact manifold* and  $\eta$  is named as a *contact form*.

On a contact manifold  $M$ , contact distribution denoted by  $D_p$  and it is defined by the set

$$D_p = \{X \in T_p M \mid \eta(X) = 0\}. \quad (2.2)$$

It satisfy

$$\eta(\xi) = 1 \text{ and } d\eta(X, \xi) = 0 \quad (2.3)$$

for all  $X$  on  $M$ . If  $\phi, \xi, \eta$  satisfy

$$\phi^2 X = -X + \eta(X)\xi, \quad \phi(\xi) = 0 \text{ and } \eta \circ \phi = 0 \quad (2.4)$$

then  $M$  is called an *almost contact manifold* with an almost contact structure  $(\phi, \xi, \eta)$ .

$M$  becomes an almost contact metric manifold with an almost contact metric structure  $(\phi, \xi, \eta, g)$  if

$$g(\phi(X), \phi(Y)) = g(X, Y) - \eta(X)\eta(Y), \quad (2.5)$$

$$g(X, \phi(Y)) = -g(\phi(X), Y), \quad (2.6)$$

$$\eta(X) = g(X, \xi) \quad (2.7)$$

where  $X, Y \in \chi(M)$  and  $g$  is a Riemannian tensor of  $M$  (Blair, 2002). Also, in 3-dimensional almost contact metric manifold, (Olszak, 1986) showed that

$$(\nabla_X \phi)Y = g(\phi \nabla_X \xi, Y)\xi - \eta(Y)\phi \nabla_X \xi \quad (2.8)$$

for all  $X, Y \in \chi(M)$ .

**Definition 2.1** Let  $(M, g)$  be a semi-Riemannian manifold. The tensor  $R$  defined by following equation

$$R(X, Y)Z = \nabla_X \nabla_Y Z - \nabla_Y \nabla_X Z - \nabla_{[X, Y]} Z \quad \forall X, Y, Z \in \chi(M) \quad (2.9)$$

is called the *curvature tensor* of the connection  $\nabla$  (Yano Kon, 1984).

**Definition 2.2** Let  $(M, g)$  be a semi-Riemannian manifold. The tensor  $R$  of type (0,4) defined by

$$R: \chi(M) \times \chi(M) \times \chi(M) \times \chi(M) \rightarrow C^\infty(M, \mathbb{R}) \\ (W, Z, X, Y) \rightarrow R(W, Z, X, Y) = g(R(X, Y)Z, W) \quad (2.10)$$

is called the *Riemann Christoffel curvature tensor* (Yano Kon, 1984).

**Theorem 2.1** Let  $(M, \phi, \eta, \xi)$  be an almost contact metric manifold.  $(M, \phi, \eta, \xi)$  is Sasakian if and only if the following equation is satisfied (Sasaki, 1962).

$$(\nabla_X \phi)Y = g(X, Y)\xi - \eta(Y)X$$

### 3. Sliced Almost Contact Metric Manifolds

Gümüş, 2018 defined the sliced almost contact manifolds as a wider class of almost contact manifolds by the following definition in doctoral thesis.

**Definition 3.1** Let  $M$  be a manifold and  $TM$  be the tangent bundle of the manifold  $M$ . Assume that  $H$  is a distribution on  $TM$  and  $\xi \in H$ . We define the projection  $\pi$ ,  $\omega$  tensor field of type  $(0,1)$  and  $\phi_\pi$  tensor field of type  $(1,1)$  by the following,  $\pi, \phi_\pi: TM \rightarrow H$  and  $\omega: TM \rightarrow C^\infty(M, \mathbb{R})$ . If these tensor fields satisfy the following conditions,

$$\phi_\pi^2 X = -\pi(X) + \omega(X)\xi \quad (3.1)$$

$$\omega(\xi) = 1 \quad (3.2)$$

then  $(M, \phi_\pi, \omega, \pi, \xi)$  is called a *sliced almost contact manifold* (Gümüş, 2018).

**Definition 3.2** Let  $(M, \phi, \eta, \xi)$  be an almost contact manifold and  $H$  is a distribution on  $M$ . If  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, \xi)$  is a sliced almost contact manifold and the equalities

$$i) \phi \circ \pi = \phi_\pi \quad (3.3)$$

$$ii) \eta \circ \pi = \omega_\pi \quad (3.4)$$

are satisfied then the manifold  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, \xi)$  is called *compatible sliced almost contact manifold* with  $(M, \phi, \eta, \xi)$  (Gümüş, 2018).

**Definition 3.3** Let  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, \xi)$  be a sliced almost contact manifold. If there exists a Riemannian metric  $g: TM \times TM \rightarrow C^\infty(M, \mathbb{R})$  defined on  $M$  which satisfies

$$g(\phi_\pi X, \phi_\pi Y) = g(\pi X, \pi Y) - \omega_\pi(X)\omega_\pi(Y) \quad (3.5)$$

then  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, g, \xi)$  is called a *sliced almost contact metric manifold* (Gümüş, 2018).

**Example 3.1** Let the coordinate functions be  $(x_1, x_2, y_1, y_2, z)$  in  $\mathbb{R}^5$ . If we define the tensor field  $\omega: T\mathbb{R}^5 \rightarrow C^\infty(\mathbb{R}^5, \mathbb{R})$  and the characteristic vector field  $\xi$  on  $\mathbb{R}^5$  as

$$\omega = \frac{1}{2}(dz - y_1 dx_1)$$

$$\xi = 2 \frac{\partial}{\partial z}$$

then it is easily seen that  $\omega(\xi) = 1$ . If we choose the subspace  $H$  in  $\mathbb{R}^5$  as  $H = Sp\{\partial x_1, \partial y_1, \partial z\}$  then the projection  $\pi$  becomes:

$$\pi: \mathbb{R}^5 \rightarrow H$$

$$X = \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \end{pmatrix} \rightarrow \pi X = \begin{pmatrix} X_1 \\ 0 \\ X_3 \\ 0 \\ X_5 \end{pmatrix}.$$

On the other hand let the tensor field  $\phi_\pi: T\mathbb{R}^5 \rightarrow H$  be the following.

$$\phi_\pi = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & y_1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

If we make the necessary computations, we get  $\phi_\pi^2 X = -\pi(X) + \omega(X)\xi$ . As a result, the structure  $(\mathbb{R}^5, \phi_\pi, \omega, \pi, \xi)$  is a sliced almost contact manifold. If we define the semi-Riemannian metric  $g$  on  $\mathbb{R}^5$  by the following,

$$g := -\frac{1}{4}(dx_1^2 + dy_1^2) + \frac{1}{4}(dx_2^2 + dy_2^2) + \omega \otimes \omega \tag{3.6}$$

then, we get the following equations

$$g(\phi_\pi X, \phi_\pi Y) = -\frac{1}{4}(X_3 Y_3 + X_1 Y_1) \tag{3.7}$$

$$g(\pi X, \pi Y) = -\frac{1}{4}(X_1 Y_1 + X_3 Y_3) + \omega(X)\omega(Y). \tag{3.8}$$

From the equations (3.7) and (3.8) we get  $g(\phi_\pi X, \phi_\pi Y) = g(\pi X, \pi Y) - \omega(X)\omega(Y)$ . Thus, we say that the structure  $(\mathbb{R}_2^5, \phi_\pi, \xi, \omega, \pi, g)$  is a sliced almost contact metric manifold.

**Definition 3.4** Let  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, \xi)$  be a compatible sliced almost contact manifold with  $(M, \phi, \eta, \xi)$ . If  $g$  is a Riemannian metric and  $(M, \phi, \eta, g, \xi)$  is an almost contact metric manifold which satisfy

$$g(\phi X, \phi Y) = g(X, Y) - \eta(X)\eta(Y) \tag{3.9}$$

then  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, g, \xi)$  is called *compatible sliced almost contact metric manifold* with  $(M, \phi, \eta, g, \xi)$ . Here if we use  $g|_H = \bar{g}$  then we get

$$\bar{g}(\phi_\pi X, \phi_\pi Y) = \bar{g}(\pi X, \pi Y) - \omega_\pi(X)\omega_\pi(Y) \tag{3.10}$$

where  $\omega_\pi(X) = g(\pi X, \xi)$  (Gümüş, 2018).



**Definition 3.5** Let  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, g, \xi)$  be a sliced almost contact metric manifold. Then  $\Phi_\pi$  is called *second fundamental form* and it is defined in the following sense (Gümüş, 2018).

$$\Phi_\pi(X, Y) = g(\pi X, \phi_\pi Y) \quad (3.11)$$

**Definition 3.6** Let  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, g, \xi)$  be a sliced almost contact metric manifold. If  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, g, \xi)$  satisfies the equation  $\varepsilon d\omega_\pi = \Phi_\pi$  then  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, g, \xi, \varepsilon)$  is called an  $\varepsilon$ -sliced contact metric manifold (Gümüş, 2018).

Let  $F$  be a tensor field of type  $(1,1)$  on manifold  $M$ . If we define the tensor field  $N_F$  by

$$N_F: \chi(M) \times \chi(M) \rightarrow \chi(M)$$

$$(X, Y) \rightarrow N_F(X, Y) \text{ as}$$

$$N_F(X, Y) = F^2[X, Y] + [F(X), F(Y)] - F[F(X), Y] - F[X, F(Y)] \quad (3.12)$$

then  $N_F$  is a tensor field of type  $(1,2)$  (Yano Kon, 1984).

**Definition 3.7** If  $J_\pi$  is a sliced almost complex structure on manifold  $M$  and  $N_{J_\pi} \equiv 0$  then  $J_\pi$  is *integrable* on  $M$  (Gümüş, 2018).

**Definition 3.8** Let  $J_\pi$  be a sliced almost complex structure on  $M \times \mathbb{R}$ . If  $J_\pi$  is integrable then  $(\phi_\pi, \omega_\pi, \xi)$  is called a *sliced normal structure* (Gümüş, 2018).

**Definition 3.9** Let  $(M, \phi_\pi, \pi, \omega_\pi, g, \xi)$  be a compatible sliced almost contact metric manifold with  $(M, \phi, \eta, g, \xi)$ . If  $(M, \phi, \eta, g, \xi)$  is a Sasakian manifold then  $(M, \phi_\pi, \pi, \omega_\pi, g, \xi)$  is a *sliced Sasakian manifold* (Gümüş, 2018).

**Theorem 3.1** Let  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, g, \xi)$  be a sliced almost contact metric manifold. If the structure  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, g, \xi)$  is sliced Sasakian manifold if and only if the following equation is satisfied (Gümüş, 2018).

$$(\nabla_X \phi_\pi)Y = g(\pi X, \pi Y)\xi - \omega_\pi(Y)\pi X$$

#### 4. Riemannian Curvature of a Sliced Contact Metric Manifold

Let  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, g, \xi)$  is a sliced contact metric manifold. In this section we introduce the curvature properties of  $M$ . For this aim we started with some usual definitions.

**Definition 4.1** Let  $(M, \phi, \eta, g, \xi)$  be a  $(2n + 1)$  –dimensional contact metric manifold and the unit vector field  $X \in \chi(M)$  is perpendicular to the characteristic vector field  $\xi$ . If the set  $\{X, \phi X\}$  is the base of a plane section then  $\kappa$  given with the equation under is called the  $\phi$  –*sectional curvature* (Yano Kon, 1984).

$$\kappa(X, \phi X) = g(R(X, \phi X)\phi X, X)$$

**Definition 4.2.** Let the structure  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, g, \xi)$  be a sliced contact metric manifold and the unit vector field  $X \in \chi(M)$  is perpendicular to the characteristic vector field  $\xi$ . If the set  $\{\pi X, \phi_\pi X\}$  is a base for a plane section then

$$\kappa_{\pi}(\pi X, \phi_{\pi} X) = g(R(\pi X, \phi_{\pi} X)\phi_{\pi} X, \pi X) \quad (4.1)$$

the value  $\kappa_{\pi}$  is called as  $\phi_{\pi}$ -sectional curvature.

In this work we used the methods in the doctoral thesis of (Camcı, 2007) to define new tensors to calculate the Riemannian curvature tensor for sliced contact metric manifolds. In order to calculate the Riemannian curvature tensor, we define the tensor  $B$  similar to the Definition 3.4.2 (Camcı, 2007).

**Definition 4.3** Let  $(M, \phi_{\pi}, \omega_{\pi}, \pi, g, \xi)$  be a  $(2n + 1)$  –dimensional sliced contact metric manifold and  $B$  is a tensor of type  $(0,4)$  and defined as

$$B: \chi(M) \times \chi(M) \times \chi(M) \times \chi(M) \rightarrow C^{\infty}(M, \mathbb{R})$$

Assume that  $B$  satisfies the conditions at the below for all  $X, Y, Z, W \in \chi(M)$  and  $\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}, \bar{W} \in D$

- 1)  $B(\pi W, \pi Z, \pi X, \pi Y) = -B(\pi Z, \pi W, \pi X, \pi Y) = -B(\pi W, \pi Z, \pi Y, \pi X)$
- 2)  $B(\pi W, \pi Z, \pi X, \pi Y) = B(\pi X, \pi Y, \pi W, \pi Z)$
- 3)  $B(\pi W, \pi Z, \pi X, \pi Y) + B(\pi W, \pi X, \pi Y, \pi Z) + B(\pi W, \pi Y, \pi Z, \pi X) = 0$
- 4)  $B(\pi \bar{W}, \pi \bar{Z}, \pi \bar{X}, \pi \bar{Y}) = B(\phi_{\pi} \bar{W}, \phi_{\pi} \bar{Z}, \pi \bar{X}, \pi \bar{Y}) = B(\pi \bar{W}, \pi \bar{Z}, \phi_{\pi} \bar{X}, \phi_{\pi} \bar{Y})$
- 5)  $B(\xi, \pi \bar{Z}, \pi \bar{X}, \pi \bar{Y}) = B(\pi \bar{W}, \xi, \pi \bar{X}, \pi \bar{Y}) = B(\pi \bar{W}, \pi \bar{Z}, \xi, \pi \bar{Y}) =$   
 $B(\pi \bar{W}, \pi \bar{Z}, \pi \bar{X}, \xi) = B(\pi \bar{X}, \xi, \pi \bar{Y}, \xi) = 0.$

**Theorem 4.1** Let  $B$  and  $T$  be two tensors of type  $(0,4)$  and satisfy the all conditions from 1 to 5 in Definition 4.3. In this case, if the following equation is satisfied  $\forall X, Y \in \chi(M)$

$$B(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi Y) = T(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi Y) \quad (4.2)$$

then the following equation

$$B(\pi W, \pi Z, \pi X, \pi Y) = T(\pi W, \pi Z, \pi X, \pi Y) \quad (4.3)$$

is true  $\forall X, Y, Z, W \in \chi(M)$ .

**Proof.** If  $B$  and  $T$  satisfy the all conditions from 1 to 5 in Definition 4.3 then it is clear that the tensor  $B - T$  satisfies the all conditions too. From the assumption we can conclude that

$$(B - T)(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi Y) = 0$$

is true  $\forall X, Y \in \chi(M)$ . If we write vector field  $Y + W$  instead of the vector field  $Y$  in the equation then we get the following equation.

$$(B - T)(\pi X, \pi Y + \pi W, \pi X, \pi Y + \pi W) = 0$$

Although, the equation

$$\begin{aligned}
 (B - T)(\pi X, \pi Y + \pi W, \pi X, \pi Y + \pi W) &= (B - T)(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi Y) + \\
 &\quad (B - T)(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi W) + (B - T)(\pi X, \pi W, \pi X, \pi Y) \\
 &\quad + (B - T)(\pi X, \pi W, \pi X, \pi W) \\
 &= (B - T)(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi W) + (B - T)(\pi X, \pi W, \pi X, \pi Y) \\
 &= 2(B - T)(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi W)
 \end{aligned}$$

is true for all  $X, Y, W \in \chi(M)$  we get

$(B - T)(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi W)$  = Now in this equation when we write the vector field  $X + Z$  instead of the vector field  $X$  then we get the following

$$(B - T)(\pi X + \pi Z, \pi Y, \pi X + \pi Z, \pi W) = 0.$$

Although we have the following result,

$$\begin{aligned}
 (B - T)(\pi X + \pi Z, \pi Y, \pi X + \pi Z, \pi W) &= (B - T)(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi W) \\
 &\quad + (B - T)(\pi X, \pi Y, \pi Z, \pi W) + (B - T)(\pi Z, \pi Y, \pi X, \pi W) \\
 &\quad + (B - T)(\pi Z, \pi Y, \pi Z, \pi W) \\
 &= (B - T)(\pi X, \pi Y, \pi Z, \pi W) + (B - T)(\pi Z, \pi Y, \pi X, \pi W) \\
 &= (B - T)(\pi X, \pi Y, \pi Z, \pi W) - (B - T)(\pi X, \pi W, \pi Y, \pi Z)
 \end{aligned}$$

From the equation above we see that

$$(B - T)(\pi X, \pi Y, \pi Z, \pi W) = (B - T)(\pi X, \pi W, \pi Y, \pi Z)$$

is true. Since

$$\begin{aligned}
 3(B - T)(\pi X, \pi Y, \pi Z, \pi W) &= (B - T)(\pi X, \pi Y, \pi Z, \pi W) + (B - T)(\pi X, \pi Z, \pi W, \pi Y) \\
 &\quad + (B - T)(\pi X, \pi W, \pi Y, \pi Z)
 \end{aligned}$$

and from the third condition in the Definition 4.3 we have  $(B - T)(\pi X, \pi Y, \pi Z, \pi W) = 0$   $\forall X, Y, Z, W \in \chi(M)$ . On the other hand we have

$$(B - T)(\pi X, \pi Y, \pi Z, \pi W) = (B - T)(\pi Z, \pi W, \pi X, \pi Y) = -(B - T)(\pi W, \pi Z, \pi X, \pi Y).$$

From these results we conclude that  $(B - T)(\pi W, \pi Z, \pi X, \pi Y) = 0$  is true  $\forall X, Y, Z, W \in \chi(M)$  and we reach the following result.

$$B(\pi W, \pi Z, \pi X, \pi Y) = T(\pi W, \pi Z, \pi X, \pi Y) \quad \forall X, Y, Z, W \in \chi(M).$$

**Theorem 4.2** Let  $B$  and  $T$  be two tensors of type  $(0,4)$  and satisfy the all conditions from 1 to 5 in Definition 4.3. In this case, if the following equation is satisfied  $\forall \bar{X}, \bar{Y} \in D$

$$B(\pi \bar{X}, \pi \bar{Y}, \pi \bar{X}, \pi \bar{Y}) = T(\pi \bar{X}, \pi \bar{Y}, \pi \bar{X}, \pi \bar{Y}) \quad (4.4)$$

then the following equation is true  $\forall X, Y, Z, W \in \chi(M)$

$$B(\pi W, \pi Z, \pi X, \pi Y) = T(\pi W, \pi Z, \pi X, \pi Y) \quad (4.5)$$

**Proof.** Assume that  $B(\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \pi\bar{Y}) = T(\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \pi\bar{Y})$  is true  $\forall \bar{X}, \bar{Y} \in D$ . Also we know that for all  $X, Y \in \chi(M)$  we can write

$$\begin{aligned} X &= \bar{X} + \omega_\pi(X)\xi \\ Y &= \bar{Y} + \omega_\pi(Y)\xi \end{aligned}$$

where  $\bar{X}, \bar{Y} \in D$ . Since  $B$  and  $T$  satisfy the all conditions from 1 to 5 in Definition 4.3 then it is clear that the tensor  $B - T$  satisfies the all conditions too. So we have the following equation,

$$(B - T)(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi Y) = (B - T)(\pi\bar{X} + \omega_\pi(X)\xi, \pi\bar{Y} + \omega_\pi(Y)\xi, \pi\bar{X} + \omega_\pi(X)\xi, \pi\bar{Y} + \omega_\pi(Y)\xi).$$

From the fifth condition we get  $(B - T)(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi Y) = (B - T)(\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \pi\bar{Y})$ . On the other hand from the assumption we can say that  $(B - T)(\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \pi\bar{Y}) = 0$  is true. Hence  $\forall X, Y \in \chi(M)$  we have  $(B - T)(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi Y) = 0$  which means that the the following equation is true.

$$B(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi Y) = T(\pi X, \pi Y, \pi X, \pi Y).$$

From the Theorem 4.1. we can say that  $B(\pi W, \pi Z, \pi X, \pi Y) = T(\pi W, \pi Z, \pi X, \pi Y)$   $\forall X, Y, Z, W \in \chi(M)$  is true.

**Theorem 4.3** Let  $B$  and  $T$  be two tensors of type  $(0,4)$  and satisfy the all conditions from 1 to 5 in Definition 4.3. In this case, if the following equation is satisfied  $\forall \bar{X} \in D$

$$B(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}) = T(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}) \quad (4.6)$$

then the following equation is true  $\forall \bar{X}, \bar{Y} \in D$ .

$$B(\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \pi\bar{Y}) = T(\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \pi\bar{Y}) \quad (4.7)$$

**Proof.** Assume that

$$B(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}) = T(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X})$$

is true for all  $\bar{X} \in D$ . So we have  $(B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}) = 0$ . Now in this equation let's write  $\bar{X} + \bar{Y}$  instead of  $\bar{X}$  where  $\bar{Y} \in D$ . From the assumption if we open the following equation

$$I := (B - T)(\pi\bar{X} + \pi\bar{Y}, \phi_\pi(\bar{X} + \bar{Y}), \pi\bar{X} + \pi\bar{Y}, \phi_\pi(\bar{X} + \bar{Y})) = 0$$

for all  $\bar{X}, \bar{Y} \in D$  then we get the following.

$$\begin{aligned} 0 = I &= 4(B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}) + 2(B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \phi_\pi\bar{Y}) \\ &\quad + 4(B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}) + 4(B - T)(\pi\bar{Y}, \phi_\pi\bar{Y}, \pi\bar{Y}, \phi_\pi\bar{X}) \end{aligned}$$

If we put the vector field  $\bar{X} - \bar{Y}$  instead of the vector field  $\bar{X}$  where  $\bar{Y} \in D$  then similarly we get

$$II := (B - T)(\pi\bar{X} - \pi\bar{Y}, \phi_\pi(\bar{X} - \bar{Y}), \pi\bar{X} - \pi\bar{Y}, \phi_\pi(\bar{X} - \bar{Y})) = 0$$

and

$$0 = II := 4(B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}) + 2(B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \phi_\pi\bar{Y}) \\ - 4(B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}) - 4(B - T)(\pi\bar{Y}, \phi_\pi\bar{Y}, \pi\bar{Y}, \phi_\pi\bar{X})$$

From these equations  $I$  and  $II$  we get

$$2(B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}) + (B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \phi_\pi\bar{Y}) = 0$$

If we use the conditions and (1), (3) and (4) we can easily see that

$$(B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \phi_\pi\bar{Y}) - (B - T)(\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \pi\bar{Y}) - (B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}) = 0$$

is true. If we subtract these side by side we reach the following equation.

$$3(B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}) + (B - T)(\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \pi\bar{Y}) = 0$$

If we write the vector field  $\phi_\pi\bar{Y}$  instead of the vector field  $\bar{Y}$  in this equation we get the following equation.

$$3(B - T)(\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \pi\bar{Y}) + (B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}) = 0$$

If we subtract the last two equations side by side we reach the following equation.

$$(B - T)(\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \pi\bar{Y}) + (B - T)(\pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \phi_\pi\bar{Y}) = 0$$

As a result  $(B - T)(\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \pi\bar{Y})$  is equal to zero. Thus we get

$$B(\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \pi\bar{Y}) = T(\pi\bar{X}, \pi\bar{Y}, \pi\bar{X}, \pi\bar{Y})$$

is true  $\forall \bar{X}, \bar{Y} \in D$ .

**Example 4.1** Let  $(M, \phi_\pi, \omega_\pi, \pi, g, \xi)$  be a  $(2n + 1)$  –dimensional sliced contact metric manifold and the unit vector field  $X \in \chi(M)$  is perpendicular to the characteristic vector field  $\xi$ . Also if we define the following  $(0,4)$  tensors  $B$  and  $B_0$  then it is clear that they are tensors 4 – linear.

$$B(W, Z, \pi X, \pi Y) = R(W, Z, \pi X, \pi Y) - \frac{3}{4}(g(\pi Y, Z)g(\pi X, W) - g(\pi X, Z)g(\pi Y, W)) \\ + \frac{1}{4}(\omega_\pi(X)\omega_\pi(Z)g(\pi Y, W) - \omega_\pi(Y)\omega_\pi(Z)g(\pi X, W)) \\ + \omega_\pi(Y)\omega_\pi(W)g(\pi X, Z) - \omega_\pi(X)\omega_\pi(W)g(\pi Y, Z) \\ + g(\phi_\pi Y, Z)g(\phi_\pi X, W) - g(\phi_\pi X, Z)g(\phi_\pi Y, W) \\ + 2g(X, \phi_\pi Y)g(\phi_\pi Z, W)$$

and

$$B_0(W, Z, \pi X, \pi Y) = \frac{1}{4} (g(\pi Y, Z)g(\pi X, W) - g(\pi X, Z)g(\pi Y, W) + \omega_\pi(X)\omega_\pi(Z)g(\pi Y, W) - \omega_\pi(Y)\omega_\pi(Z)g(\pi X, W) + \omega_\pi(Y)\omega_\pi(W)g(\pi X, Z) - \omega_\pi(X)\omega_\pi(W)g(\pi Y, Z) + g(\phi_\pi Y, Z)g(\phi_\pi X, W) - g(\phi_\pi X, Z)g(\phi_\pi Y, W) + 2g(X, \phi_\pi Y)g(\phi_\pi Z, W))$$

If we calculate  $B(X, Y, \pi W, \pi Z)$  for all  $X, Y, Z, W \in \chi(M)$  then we get the following

$$B(X, Y, \pi W, \pi Z) = R(X, Y, \pi W, \pi Z) - \frac{3}{4} (g(\pi Z, Y)g(\pi W, X) - g(\pi W, Y)g(\pi Z, X)) + \frac{1}{4} (\omega_\pi(W)\omega_\pi(Y)g(\pi Z, X) - \omega_\pi(Z)\omega_\pi(Y)g(\pi W, X) + \omega_\pi(Z)\omega_\pi(X)g(\pi W, Y) - \omega_\pi(W)\omega_\pi(X)g(\pi Z, Y) + g(\phi_\pi Z, Y)g(\phi_\pi W, X) - g(\phi_\pi W, Y)g(\phi_\pi Z, X) + 2g(W, \phi_\pi Z)g(\phi_\pi Y, X))$$

It is easy to see that  $B(W, Z, \pi X, \pi Y) = B(X, Y, \pi W, \pi Z)$  is true. By similar operations we can show that the other properties are satisfied. Define  $K^*$  for the orthonormal base  $\{X, Y\}$  as follows.

$$K^*(X, Y) = B(X, Y, X, Y)$$

If  $X$  and  $Y$  are two linearly independent vector fields then we can write the following.

$$K^*(X, Y) = \frac{B(X, Y, X, Y)}{g(X, X)g(Y, Y) - g(X, Y)^2}$$

So for a plane  $\Pi = sp\{X, \phi_\pi X\}$  we have

$$K^*(X, \phi_\pi X) = \frac{B(X, \phi_\pi X, X, \phi_\pi X)}{g(X, X)g(\phi_\pi X, \phi_\pi X) - g(X, \phi_\pi X)^2} = \frac{B(X, \phi_\pi X, X, \phi_\pi X)}{g(X, X)g(\phi_\pi X, \phi_\pi X)}$$

If  $\bar{X} \in D$  then

$$K^*(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}) = \frac{B(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}, \bar{X}, \phi_\pi \bar{X})}{g(\bar{X}, \bar{X})g(\phi_\pi \bar{X}, \phi_\pi \bar{X}) - g(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X})^2} = \frac{B(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}, \bar{X}, \phi_\pi \bar{X})}{g(\bar{X}, \bar{X})^2}$$

From the definitions of  $B$  and  $B_0$  we have the following equations.

$$B(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}, \bar{X}, \phi_\pi \bar{X}) = R(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}, \bar{X}, \phi_\pi \bar{X})$$

$$B_0(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}, \bar{X}, \phi_\pi \bar{X}) = g(\bar{X}, \bar{X})^2$$

Here if we use the fact  $\|\bar{X}\| = \|\phi_\pi \bar{X}\|$  then we get

$$\begin{aligned} K^*(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}) &= \frac{R(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}, \bar{X}, \phi_\pi \bar{X})}{g(\bar{X}, \bar{X})^2} \\ &= \frac{R(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}, \bar{X}, \phi_\pi \bar{X})}{\|\bar{X}\|^4} \\ &= R\left(\frac{\bar{X}}{\|\bar{X}\|}, \frac{\phi_\pi \bar{X}}{\|\phi_\pi \bar{X}\|}, \frac{\bar{X}}{\|\bar{X}\|}, \frac{\phi_\pi \bar{X}}{\|\phi_\pi \bar{X}\|}\right) \\ &= K\left(\frac{\bar{X}}{\|\bar{X}\|}, \frac{\phi_\pi \bar{X}}{\|\phi_\pi \bar{X}\|}\right). \end{aligned}$$

We know that  $\left\{\frac{\bar{X}}{\|\bar{X}\|}, \frac{\phi_\pi \bar{X}}{\|\phi_\pi \bar{X}\|}\right\}$  is orthonormal. If the  $\phi_\pi$ -sectional curvature of the space is equal to  $c$  then we have

$$K^*(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}) = K\left(\frac{\bar{X}}{\|\bar{X}\|}, \frac{\phi_\pi \bar{X}}{\|\phi_\pi \bar{X}\|}\right) = c$$

So we have

$$\begin{aligned} \frac{B(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}, \bar{X}, \phi_\pi \bar{X})}{B_0(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}, \bar{X}, \phi_\pi \bar{X})} &= K^*(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}) \\ &= c \end{aligned}$$

Then we get the following equation.

$$B(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}, \bar{X}, \phi_\pi \bar{X}) = cB_0(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}, \bar{X}, \phi_\pi \bar{X})$$

If we say  $T(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}, \bar{X}, \phi_\pi \bar{X}) = (cB_0)(\bar{X}, \phi_\pi \bar{X}, \bar{X}, \phi_\pi \bar{X})$  the 4-linear tensor  $T \equiv cB_0$  satisfies all the conditions. From the Theorem 4.2 we see that  $\forall \bar{X}, \bar{Y} \in D$

$$B(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{X}, \bar{Y}) = (cB_0)(\bar{X}, \bar{Y}, \bar{X}, \bar{Y})$$

So from the Theorem 4.2 we say that  $\forall X, Y, Z, W \in \chi(M)$  we have

$$B(W, Z, X, Y) = (cB_0)(W, Z, X, Y).$$

At the end we get the following.

$$\begin{aligned} R(W, Z, \pi X, \pi Y) &- \frac{3}{4}(g(\pi Y, Z)g(\pi X, W) - g(\pi X, Z)g(\pi Y, W)) \\ &+ \frac{1}{4}(\omega_\pi(X)\omega_\pi(Z)g(\pi Y, W) - \omega_\pi(Y)\omega_\pi(Z)g(\pi X, W) + \omega_\pi(Y)\omega_\pi(W)g(\pi X, Z)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\omega_{\pi}(X)\omega_{\pi}(W)g(\pi Y, Z) + g(\phi_{\pi}Y, Z)g(\phi_{\pi}X, W) - g(\phi_{\pi}X, Z)g(\phi_{\pi}Y, W) \\
 & \quad + 2g(X, \phi_{\pi}Y)g(\phi_{\pi}Z, W)) \\
 = & \frac{c}{4}(g(\pi Y, Z)g(\pi X, W) - g(\pi X, Z)g(\pi Y, W) + \omega_{\pi}(X)\omega_{\pi}(Z)g(\pi Y, W) \\
 & -\omega_{\pi}(Y)\omega_{\pi}(Z)g(\pi X, W) + \omega_{\pi}(Y)\omega_{\pi}(W)g(\pi X, Z) - \omega_{\pi}(X)\omega_{\pi}(W)g(\pi Y, Z) \\
 & \quad + g(\phi_{\pi}Y, Z)g(\phi_{\pi}X, W) - g(\phi_{\pi}X, Z)g(\phi_{\pi}Y, W) + 2g(X, \phi_{\pi}Y)g(\phi_{\pi}Z, W))
 \end{aligned}$$

From these we get

$$\begin{aligned}
 R(\pi X, \pi Y)Z = & \frac{c+3}{4}(g(\pi Y, Z)\pi X - g(\pi X, Z)\pi Y) + \frac{c-1}{4}(\omega_{\pi}(X)\omega_{\pi}(Z)\pi Y \\
 & -\omega_{\pi}(Y)\omega_{\pi}(Z)\pi X + g(\pi X, Z)\omega_{\pi}(Y)\xi - g(\pi Y, Z)\omega_{\pi}(X)\xi \\
 & + g(\phi_{\pi}Y, Z)\phi_{\pi}X - g(\phi_{\pi}X, Z)\phi_{\pi}Y + 2g(X, \phi_{\pi}Y)\phi_{\pi}Z).
 \end{aligned}$$



**References**

- Blair D.E., 1976, Contact Manifolds in Riemannian Geometry, Lecture Notes in Math. Vol. 509, Springer-Verlag.
- Blair D. E., 2002, Riemannian Geometry of Contact and Symplectic Manifolds, Progress in Mathematics 203. Birkhauser Boston, Inc., Boston, MA.
- Boothby W.M., 1986, An Introduction to Differentiable Manifolds and Riemannian Geometry, Academic Press.
- Camcı Ç., 2007, A Curve Theory in Contact Geometry, Ph. D. Thesis, Ankara University, Ankara.
- Chen B., 1973, Geometry of Submanifolds, Marcel Dekker, Inc., New York, Pure and Applied Mathematics, No. 22.
- Gray J., 1959, Some Global Properties of Contact Structures, Ann. of Math., 69, 421-450.
- Gümüş M., 2018, A New Construction Of Sasaki Manifolds In Semi-Riemann Space and Applications, PhD. Thesis, Çanakkale Onsekiz Mart University, Çanakkale.
- Ogiue K., 1964, On Almost Contact Manifolds Admitting Axiom of Planes or Axiom of Free Mobility, Kodai Math., 16, 223-232.
- Olszak Z., 1986, Normal Almost Contact Metric Manifolds of Dimension Three, Ann. Polon. Math., XLVII, 41-50.
- Sasaki S. and Hatakeyama Y., 1962, On Differentiable Manifolds With Contact Metric Structures, J. Math. Soc. Japan, 14, 249-271.
- Yano K. and Kon M., 1984, Structures on Manifolds, World Scientific.

## 4-Nitrofenol ile Boyar Madde Çözelti Karışımlarını Aynı Anda İndirgeme ve Bozundurma Reaksiyonları için Poli(4-Vinil Piridin)-Co İyonik Sıvı Kriyojel Kompozit Katalizörü

Şahin Demirci<sup>1</sup>, Sema Yıldız<sup>1</sup>, Nurettin Şahiner<sup>1-2\*</sup>

<sup>1</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

<sup>2</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Nanobilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi

14.10.2018 Geliş/Received, 05.11.2018 Kabul/Accepted

### Özet

Bu çalışmada, poli(4-vinil piridin) (p(4-VP)) süper gözenekli kriyojelleri serbest radikal polimerizasyon tekniği ile kriyojenik koşullarda sentezlenmiştir ve hidroklorik asit ile muamele edilerek protonlanmıştır (p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>). Hazırlanan kriyojeller, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işımalı spektroskopisi (FT-IR), Termogravimetrik Analiz cihazı (TGA), Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve optik mikroskop ile karakterize edilmişlerdir. P(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kriyojellerine CoCl<sub>2</sub>'nin etanol çözeltisinden metal tuzu yüklenerek NaBH<sub>4</sub> varlığında indirgenerek iyonik sıvı (IL) kriyojeller içinde Co metal nanopartikül sentezi yapılmıştır. Kriyojeller içindeki metal miktarları atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile belirlenmiştir ve p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozitinin 121,6±7,3 mg/g Co nanopartikülü içerdiği belirlenmiştir. Hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kompozit kriyojelleri 4-nitro fenol (4-NP), eosin Y (EY), ve metilen mavisi (MM) çözeltilerinin karışımlarını aynı anda indirgeme ve bozunma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Buna göre, 4-NP/EY, 4-NP/MB ve 4-NP/EY/MB karışımlarındaki herbir molekül için p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizör varlığında %85'in üzerinde dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca, 4-NP, EY ve MM bileşiklerinin çözeltilerinin karışımlarında p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizörü kullanılarak indirgenme ve/ya bozunma reaksiyonları gerçekleştirilerek dönüşüm% ve bir mol katalizörün dakikada katalizlediği molekülün mol sayısı (TOF) değerleri hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** süpergözenekli kriyojel, p(4-VP) kriyojel, iyonik sıvı kriyojel, kriyojel-metal kompozit, katalizör, eş zamanlı indirgenme/bozunma reaksiyonları

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Nurettin Şahiner  
(e-posta: sahin71@gmail.com)

Bu çalışma ÇOMÜ BAP Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Proje numarası: FYL-2015-441

## Poly (4-Vinyl Pyridine)-Co Ionic Liquid Cryogel Composite Catalyst for Simultaneous Reduction and Degradation Reactions of 4-Nitrophenol and Dye Mixtures

### Abstract

In this study, superporous poly(4-vinyl pyridine) (p(4-VP)) cryogels were synthesized via free radical polymerization technique at cryogenic conditions and were protonated (p(4-VP)<sup>+</sup>) by the treated of hydrochloric acid solution. The prepared cryogels were characterized by using Fourier Transform Infrared Radiation (FT-IR) spectrometer, Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscope (SEM), and optic microscope. Metal salt of CoCl<sub>2</sub> from ethanol solution was loaded into p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> cryogels and reduced in the presence of NaBH<sub>4</sub> to obtain Co metal nanoparticles within ionic liquid (IL) cryogels and the amount of Co nanoparticle within cryogels was determined by using Atomic Absorption Spectrometer (AAS) and found as 121.6±7.3 mg/g within p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co cryogel composites. Furthermore, the prepared p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co cryogel composites were used as a catalyst in reduction and degradation reaction of the mixtures of 4-nitro phenol (4-NP), eosin Y (EY), and methylene blue (MB) solutions simultaneously. Accordingly, for the each components of 4-NP/EY, 4-NP/MB and 4-NP/EY/MB mixtures over 85% conversion obtained in the presence of p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co cryogel composite catalyst. It was also calculated the % conversion and the numbers of moles of molecules catalyzed by one mole of catalyst (TOF) for the catalytic reduction and/or degradation of each one of the components 4-NP, EY and MM catalyzed by of p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co cryogel composite catalyst.

**Keywords:** superporous cryogel, p(4-VP) cryogel, ionic liquid cryogel, cryogel-metal composite, catalyst, simultaneous reduction/degradation reaction

### 1. Giriş

Son zamanlarda yaygın bir şekilde kullanılan ve oldukça dikkat çeken kriyojelasyon yöntemi ile makro boyutlarda gözeneklere sahip kriyojeller olarak bilinen üstün fiziksel özelliklere sahip üç boyutlu polimerik malzemeler sentezlenmektedir (Ak ve ark., 2013; Karacan ve Okay, 2013; Lozinsky ve ark., 2014). Kriyojellerin sentezi genel olarak, ağırlıkça büyük bir kısmının çözücünden oluştuğu, monomer konsantrasyonunun ise çözücüye göre çok düşük kaldığı ve çapraz bağ derecesinin normal hidrojellere oranla yüksek olduğu bir çözelti ortamında gerçekleşir. Çift bağ içeren monomerler genelde serbest radikal polimerizasyonu ile çözücünün donma noktası altındaki sıcaklıklarda polimerleşme ve çapraz bağlanması ile gerçekleşir (Petrova ve ark., 2011; Pons ve ark., 2012; Stoyneva ve ark., 2014). Kriyojelleşme yönteminde reaksiyonlar suyun donma noktasının altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilirken, kullanılan monomere ve diğer parametrelere bağlı olarak yaklaşık -6 °C ve -27 °C arasında değişebilir (Dinu ve ark., 2007; Topuz ve Okay, 2009). Dondurucu koşullardaki polimerizasyon ortamında çözücünün donmasıyla bir yandan buz kristalleri oluşurken, diğer yandan monomer, çapraz bağlayıcı, başlatıcı ve diğer çözünen türlerin konsantrasyonu donmayan sıvı fazda ise polimerizasyon ve çapraz bağlanma reaksiyonu başlar ve üç boyutlu kriyojel ağ yapıları buz kristalleri etrafında oluşurlar (Chang ve ark., 2013; Zheng ve ark., 2013; Reichelt ve ark., 2014a). Reaksiyon tamamlandığında polimerizasyon sırasında kriyojel ağ yapıları arasında kalan buz kristalleri oda sıcaklığında erir ve yerini aynı boyut ve hacimdeki gözenek şeklindeki boşluklara bırakır. Kriyopolimerizasyon yönteminde, buz kristalleri gözenek yapıcı ajan olarak davranır ve gözenek boyutları polimerizasyon esnasında

oluşan buz kristallerinin büyüklerine göre genel olarak 1-100 µm arasında değişebilir (Dainiak ve ark., 2010; Reichelt ve ark., 2014b).

Kriyojellerin gözenek yapıları, gözenek boyutları, gözenek duvar kalınlıkları, elastikiyetleri ve mekanik dayanımları gibi bazı spesifik özellikleri çözücü miktarı, reaksiyon sıcaklığı, soğuma hızı, çözünen türlerin konsantrasyonu gibi çözelti bileşimi ve sentez koşullarına bağlı olarak oldukça değişken karakter gösterebilir (Orakdogan ve ark., 2011; Dogu ve Okay, 2008; Lozinsky ve ark., 2003; Gupta ve ark., 2011). Süper gözenekli kriyojeller de hidrojeller gibi pH, sıcaklık, çözücü, elektriksel ve manyetik alan gibi fiziksel dış uyaranlara karşı tepki verebilirler (Lee ve ark., 2011; Sahiner, 2013). Kriyojeller, birbirine bağlantılı makro boyutlardaki gözenekleri, oldukça kısa difüzyon yolu, yüksek mekanik dayanım ve elastikiyetleri gibi bazı spesifik özellikleriyle karakterize edilebilirler. Ayrıca kriyojeller büzülme-geri şişme döngüsüne sahiptirler yani, şişmiş halde bulunan kriyojeller, harici olarak uygulanan mekanik bir güç altında gözenekleri içerisinde barındırdıkları suyu bırakabilir ve bu güç kaldırıldığında etrafındaki suyu absorbe ederek tekrar şişmiş bir duruma geçebilirler (Sahiner ve Seven, 2014; Yıldız ve ark., 2014; Seven ve Sahiner, 2014a). Süper gözenekli kriyojeller bu eşsiz özellikleri nedeniyle bugüne kadar ağır metal ve toksik boyar maddelerin giderimi gibi bazı çevre uygulamaları (Seven ve Sahiner, 2014b; Sahiner ve ark., 2015a), ilaç salımı, biyomateryallerin kromotografik ayırımı, antibakteriyel çalışmalar ve doku mühendisliği gibi birçok biyomedikal uygulamalarda (Dragan ve ark., 2016; Petrov ve ark., 2016; Bakhshpour ve ark., 2016) ve metal nanopartiküller için destek materyal olarak kullanılarak katalizör uygulamalarında kullanılmıştır (Sahiner ve ark., 2015b; Sahiner ve Demirci, 2016).

İyonik sıvılar, metal nanopartiküller için stabilizatör olarak kullanılabilen araştırılmalarda mevcuttur (Venkatesan ve ark., 2011; Migowski ve Dupont, 2007). Polimerik iyonik sıvı mikrojelleri içine Palladyum nanopartikülleri katalizör olarak kullanılarak aktivite kaybı olmadan en az on defa yeniden kullanılabilen hidrojenasyon sistemleri olarak kullanılabilirdiği gösterilmiştir (Zhanga ve ark., 2013). Kısa alkil zincirlerine sahip olan iyonik sıvılar (Liangb ve ark., 2013), organik kimyada "yeşil" bir çözücü (Welton, 1999; Avery ve ark., 2002) ve/ya katalizör olarak (Yang ve Pan, 2005), elektrokimyada (Ohno, 2005; Sun ve ark., 2009) ve kimyasal ekstraksiyon ve ayırma işlemlerinde de (Cocalia ve ark., 2006) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Dolayısı ile IL literatürde birçok kullanımı mevcuttur. Yapılan çalışmalarda p(4-vinilpiridin) çok yönlü bir materyal olduğunu göstermek için bulk hidrojel, mikrojel ve nanojelleri hazırlanarak çok değişik amaçlar için kullanılabilen rapor edilmiştir (Sahiner, 2009; Sahiner ve ark., 2011; Sahiner ve Ozay, 2011; Sahiner ve Yasar, 2013a). Örneğin p(4-vinilpiridin) bazlı modifiye nano ve bulk hidrojelleri ile arsenik (V) absorpsiyon çalışmaları bile gerçekleştirilmiştir (Sahiner ve ark., 2011). Ayrıca yine değişik uygulamalar için oldukça pozitif yüklü p-(4-vinilpiridin-ko-vinilimidazol) partikülleri biyomedikal, katalizör ve çevre uygulamaları için sentezlenmiştir (Sahiner ve Ozay, 2011). Modifiye edilmiş p(4-VP) mikrojellerinin içinde metal nanopartiküller hazırlanmıştır ve NaBH<sub>4</sub> hidrolizinden H<sub>2</sub> üretiminde kullanılabilenliği gösterilmiştir (Sahiner ve Yasar, 2013a). Ayrıca, modifiye edilmiş p(VI) mikrojelleri H<sub>2</sub> üretiminde kullanılmıştır (Sahiner ve Yasar, 2013b). Başka bir çalışmada p(VI) esaslı yapıların çok yönlü olduğunu kanıtlamak için bunlar kolayca kimyasal olarak modifiye edilerek iyonik sıvı formları hazırlanmıştır (Zhanga ve ark., 2013).

Bu çalışmada, poli(4-vinil piridin) (p(4-VP)) ve protonlanmış p(4-VP) (p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) kriyojelleri hazırlandıktan sonra metal nanopartikül sentezi için kalıp olarak kullanılmıştır. Daha sonra hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozitleri 4-NP, EY, ve MM boyalarının karışım halinde hazırlanan çözeltilerinin indirgenme ve bozunma reaksiyonlarında katalizör

olarak kullanılmıştır. Bunun için hazırlanan 4-NP/EY, 4-NP/MM, EY/MM ve 4-NP/EY/MM çözelti karışımları içinde  $\text{NaBH}_4$  ve  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$ -Co kriyojel kompozitleri varlığında indirgenme bozun reaksiyonları UV-Vis spektrometre cihazı ile incelenmiştir. Kullanılan 4-NP, EY, ve MM sırasıyla 398, 514 ve 664 nm dalga boylarında görülen absorbans piklerinde  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$ -Co katalizör varlığında zamanla meydana gelen azalmalar bu dalga boylarında oluşturulan kalibrasyon eğrileri sayesinde incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

P(4-Vinil piridin) p(4-VP) kriyojellerinin sentezinde monomer olarak 4-vinil piridin (4-VP, 95% Aldrich), çapraz bağlayıcı olarak p(EGDA) poly(etilen glikol) diakrilat (MA=700 g/mol, Aldrich) ve başlatıcı olarak da potasyum persulfat (KPS) kullanılmıştır. Metal iyon kaynağı olarak kobalt klorür ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99% Aldrich), indirgeme ajanı olarak da  $\text{NaBH}_4$  kullanılmıştır. 4-Nitro fenol (4-NP, 99%, Acros) organik nitro bileşik kaynağı, eosin Y (EY, 80%, Aldrich) ve metilen mavisi (MM, Aldrich) de organik boya kaynağı olarak kullanılmıştır.

### 2.2. P(4-VP) Kriyojellerinin Sentezi

P(4-VP) kriyojelleri serbest radikal polimerizasyonu ile kriyojenik şartlarda literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Sahiner ve ark., 2015b; Sahiner ve Yildiz, 2014). P(4-VP) kriyojellerini hazırlamak için 7 ml suya yaklaşık 5,3 mmol 4-VP monomeri, monomere göre molce yaklaşık %7,5 poli(etilenglikol) diakrilat p(EGDA) çapraz bağlayıcısı ve 50 µl TEMED eklenerek homojen karışım hazırlanmıştır. Karışım buz banyosunda soğutulduktan sonra molce yaklaşık %2 potasyum persulfat (KPS) çözeltisi eklenip hızlıca karıştırılıp pipetlenerek yaklaşık 24 saat boyunca  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kriyopolimerizasyon işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra sentezlenen kriyojeller eşit boyutlarda kesilerek su ile yıkanmıştır ve daha sonraki kullanımlar için yaklaşık  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.

Daha sonra sentezlenen p(4-VP) kriyojelleri 1 M HCl sulu çözeltisi içerisinde 4 saat 250 rpm'de karıştırılmıştır. HCl ile muamele edilen  $\text{p(4-VP)}^+$  kriyojelleri de saf su ile 3 kere yıkandıktan sonra etanol ile yıkanıp  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıktaki etüvde kurutulmuş ve daha sonraki çalışmalar için kapalı kaplarda saklanmıştır.

### 2.3. p(4-VP) Kriyojelleri İçerisinde Metal Nanopartikül Sentezi

Sentezlenen  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$  kriyojellerinin belirli miktarları 250 mL 500 ppm etanol içinde moleküler halde çözülmüş  $\text{CoCl}_2$  metal tuzu çözeltileri içine konulmuş ve metal absorpsiyonu için 8 saat boyunca 500 rpm karıştırma hızında oda sıcaklığında karıştırılmışlardır. Daha sonra yüzeyde kalan metal tuzlarının uzaklaşması için 2 kez etanol ile yıkandıktan sonra 0,1 M 50 mL  $\text{NaBH}_4$  çözeltisine konulmuş ve oda sıcaklığında 1000 rpm döndürme hızında gaz çıkışı tamamlanana kadar karıştırılarak kriyojellere yüklenmiş metal tuzlarının metal nanopartiküllere indirgenmesi sağlanmıştır. Hazırlanan bu  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$ -Co kompozit kriyojelleri, çeşitli organik kirleticilerin indirgenme reaksiyonlarında kullanılmıştır.

## 2.4 Katalizör Çalışmaları

Hazırlanan  $p(4-VP)^+Cl^-$ -Co kriyojel kompozitlerinin katalizör özellikleri 4-NP, EY, MB çözeltilerinin 4 farklı şekilde hazırlanan çözelti karışımları üzerinde test edilmiştir. Buna göre hazırlanan 50 mL 0,002 M 4-NP çözeltisi 50 mL  $1.6 \times 10^{-4}$  M EY ve MB çözeltileri ile ayrı ayrı karıştırılarak toplam 100 mL hacime tamamlanmıştır. Daha sonra  $5 \times 10^{-5} \pm 2 \times 10^{-6}$  mol Co metal nanopartikülü içeren 25 mg  $p(4-VP)^+Cl^-$ -Co kriyojel kompoziti ile beraber 150 mg  $NaBH_4$  eklenerek UV-Vis spektrometre cihazı kullanılarak indirgenme ve bozunma reaksiyonları, 4-NP için 398 nm, EY için 516 nm ve MM için 664 nm dalga boylarında takip edilmiştir. Ayrıca her bir çözelti için 33'er mL alınarak hazırlanan 4-NP/EY/MB çözeltisi için de aynı işlem uygulanarak indirgenme ve bozunma işlemleri takip edilmiştir. UV-Vis spektrometresinde yapılan okumalar 8 kat seyreltme işlemi yapılarak 3 tekrarlı şekilde gerçekleştirilmiştir.

## 2.5 Karakterizasyon

P(4-VP) kriyojellerinin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri (Joel, JSM-5600) cihazı kullanılarak çekilmiştir. İnce bir şekilde kesilip dondurarak kurutma tekniği ile kurutulduktan sonra alüminyum numune kaplarına yapıştırılmış karbon bant üzerine konulduktan sonra vakum altında birkaç nm kalınlığında altın ile kaplanarak 20 kV voltaj uygulanarak SEM görüntüleri alınmıştır.

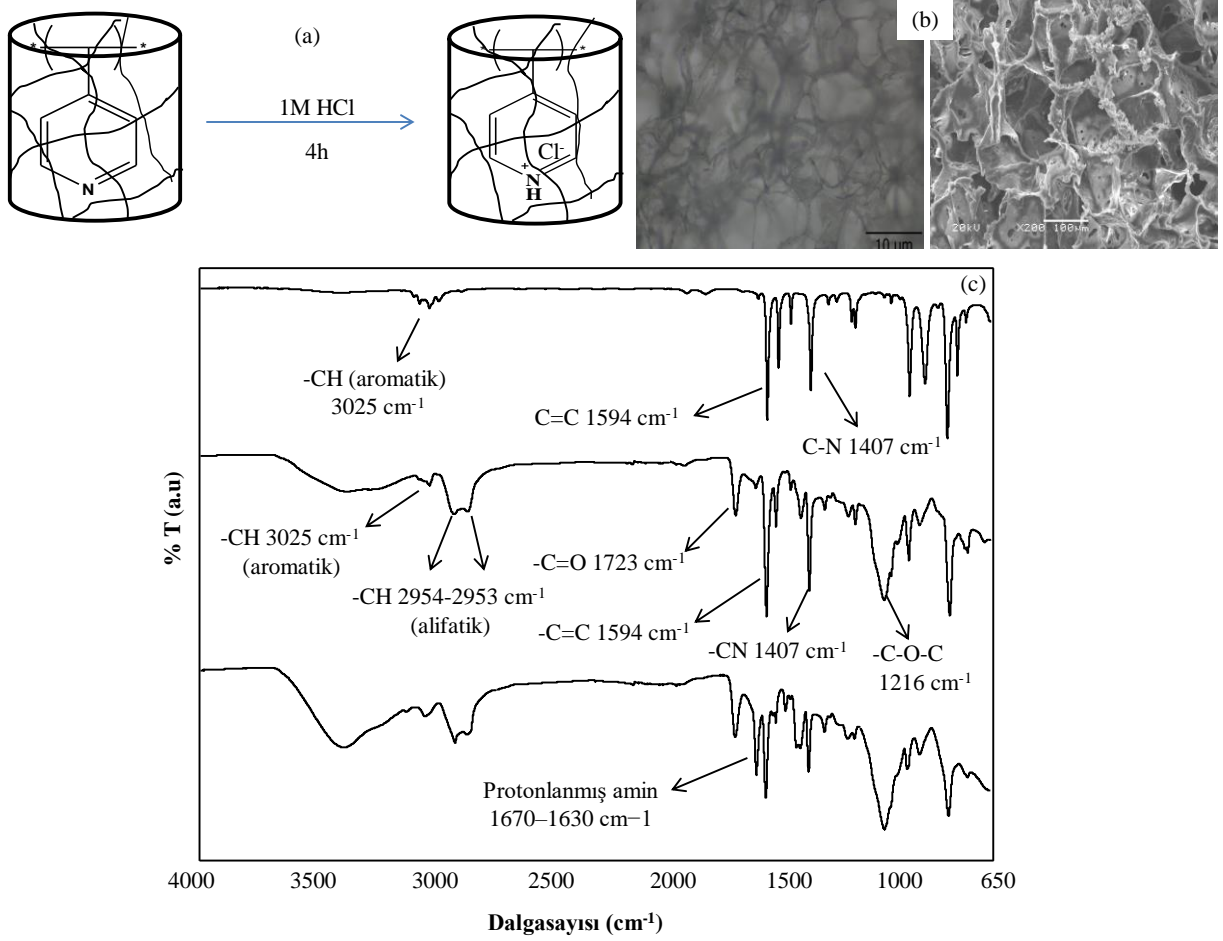
P(4-VP) kriyojellerin yapısal karakterizasyonu için Fourier dönüşümlü kızılötesi ışınımlı (FT-IR, Thermo, Nicolet iS10) cihazı ile spektrumları çekilmiştir. FT-IR spektrumları, bir miktar kuru kriyojel örnekleri  $4 \text{ cm}^{-1}$  ayırım gücü olan ATR tekniği ile  $4000-650 \text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında FT-IR cihazı ile elde edilmiştir.

$P(4-VP)^+Cl^-$ -Co kriyojel metal kompozitlerinin içlerinde bulunan metal nanopartiküllerin miktarları atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS, Thermo, ICA 3500 AASPECTRO) analizleri ile belirlenmiştir. Metal nanopartikül içeren kriyojellerin belirli miktarları 5 M 30 ml HCl içerisine bırakılarak metal nanopartiküller ağ yapıdan çözününceye kadar karıştırılmıştır. Böylece metal nanopartiküller tekrar yükseltgenerek iyon formuna geçmiştir. Sulu ortamda çözülmüş metal olan Co(II) iyonlarında AAS analizleriyle belirlenerek kriyojeller içinde gram başına ne kadar metal nanopartikül hazırlandığı belirlenmiştir. Bütün analizler üç kez tekrarlanıp ortalamaları alınarak rapor edilmiştir.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1 P(4-VP) Esaslı İyonik Sıvı Kriyojel Sentezi, Karakterizasyonu ve İçerisinde Co Metal Nanopartikül Sentezi

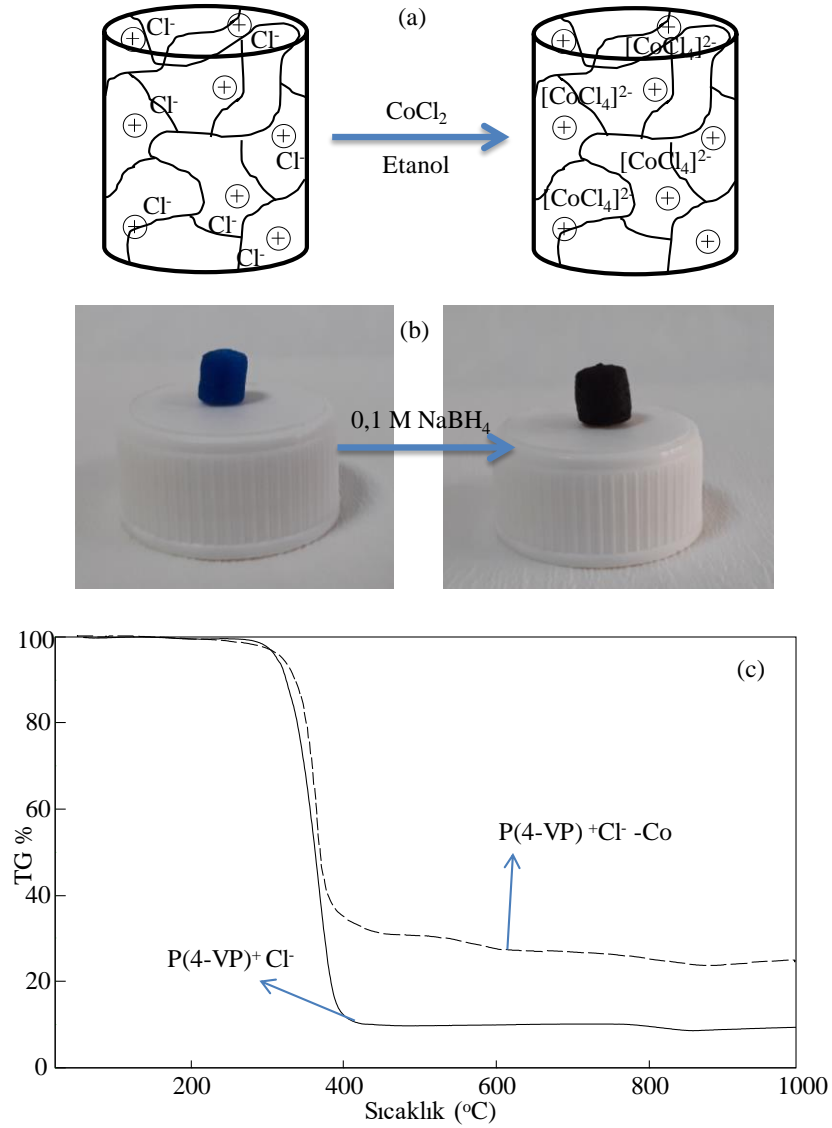
P(4-VP) kriyojelleri kullanılan çözücü yani suyun donma noktası altında kriyojenik şartlarda sentezlenmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra eriyen buz kristalleri ile makro boyutlarda gözeneklere sahip  $p(4-VP)$  kriyojelleri 1 M HCl ile muamele edilerek yapılarında bulunan tersiyer amin grupları protonlanarak  $p(4-VP)^+Cl^-$  kriyojelleri elde edilmiştir ve şematik gösterimi Şekil 3.1 (a) verilmiştir. Ayrıca  $p(4-VP)$  kriyojellerine ait optik mikroskop ve SEM görüntüleri de Şekil 3.1 (b) ve verilmiş, ve sentezlenen  $p(4-VP)$  kriyojellerinin sahip olduğu makro gözenekli yapı açıkça gösterilmiştir. Hazırlanan  $p(4-VP)$  kriyojellerin birbirleri ile bağlantılı ve ortalama 10-100  $\mu\text{m}$  boyutlarında gözenekli bir yapı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.1 p(4-VP) kriyojellerinin (a) protonlanma reaksiyonunun şematik gösterimi, (b) optik mikroskop ve SEM görüntüleri ve (c) FT-IR spektrumları

Bunların yanı sıra p(4-VP) kriyojellerinin sentezlenip protonlandıktan sonra yapısında meydana gelen değişimlerin incelenmesi ve yapısal karakterizasyonu için FT-IR spektrumları alınmış ve Şekil 3.1 (c)'de verilmiştir. Buna göre, 4-VP monomerine ait karakteristik pikler olan 3025 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında aromatik -CH, 1594 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında C=C ve 1407 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında C-N gerilme titreşim pikleri açıkça görülmektedir. Ayrıca, p(EGDA) ile çapraz bağlanmış p(4-VP) kriyojelinin FT-IR spektrumunda yine 3025 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında aromatik -CH, 1594 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında C=C ve 1407 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında C-N gerilme titreşim pikleri görülürken ayrıca p(EGDA)'dan ve vinil gruplarından gelen 2954-2923 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında alifatik -CH titreşimlerine ilaveten 1723 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında C=O ve 1216 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında C-O-C gerilme pikleri gözlenmiştir. Ayrıca p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kriyojelleri içinde 1670-1630 cm<sup>-1</sup> dalga boylarında protonlanmış amin grubuna ait karakteristik pik gözlenmiştir.

Daha sonra hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kriyojelleri metal nanopartikül sentezi için matris olarak kullanılmıştır ve şematik gösterimi Şekil 3.2 (a)'da verilmiştir. Buna göre hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kriyojelleri 250 ml ethanol içerisinde hazırlanmış 500 ppm CoCl<sub>2</sub> çözeltisi içerisine yerleştirilmiş ve 500 rpm karıştırma hızında 8 saat karıştırılarak metal tuzlarının [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> formunda p(4-VP)<sup>+</sup> kriyojelleri içerisine yüklenmesi sağlanmıştır (Sahiner ve ark., 2014).



Şekil 3.2 p(4-VP) kriyojellerinin (a) metal tuzu yüklemesinin şematik gösterimi (b)  $\text{CoCl}_2$  tuzu yüklenmiş ve indirgenmiş hallerinin dijital kamera görüntüleri ve (c) TGA termogramları.

Metal tuzları yüklenmiş  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$  kriyojelleri 50 mL 0,1 M  $\text{NaBH}_4$  çözeltisine atılmış ve gaz çıkışı bitene kadar 1000 rpm karıştırma hızında karıştırılarak  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$ -Co kriyojel kompoziteleri hazırlanmıştır. AAS cihazı ile  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$  kriyojellerinin içerisinde  $121,6 \pm 7,3$  mg/g Co metal nanopartikülü sentezlendiği hesaplanmıştır ve Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1  $\text{p(4-VP)}^+$  kriyojelleri içerisinde sentezlenen Co metal nanopartikül miktarı

Materyal	Co nanopartikülü (mg/g)
$\text{P(4-VP)}^+-\text{Co}$	$121,6 \pm 7,3$

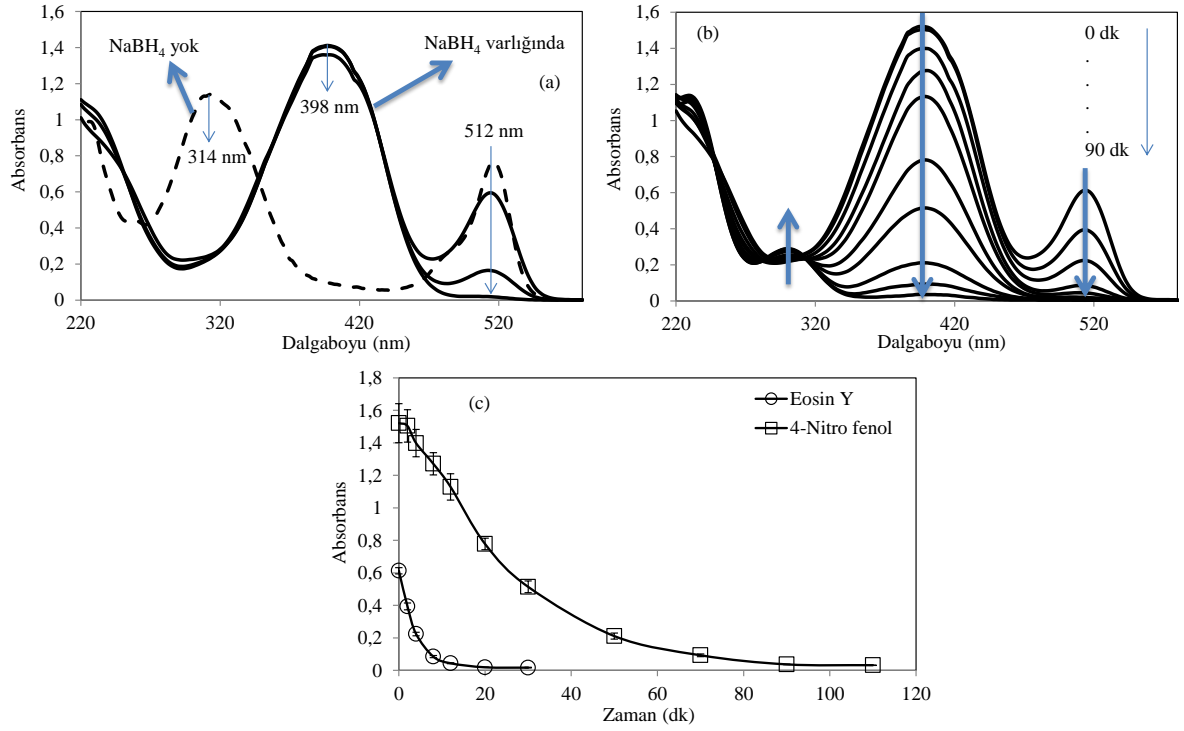
Metal tuzu yüklenmiş ve indirgenmiş metal içeren  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$  kriyojellerinin dijital kamera görüntüleri Şekil 3.2. (b)’da verilmiştir. Dijital kamera görüntülerinden görüldüğü gibi sarı-kahverengi olan  $\text{p(4-VP)}^+\text{Cl}^-$  kriyojelleri metal tuzu yüklendikten sonra mavi ve indirgenme



işleminde sonra siyah renge dönüşerek fiziksel değişimlere uğramıştır. Bununla beraber, termal davranışlarının incelenmesi için p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> ve p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kompozit kriyojellerinin TGA analizleri yapılmış ve Şekil 3.2. (c)'de verilmiştir. TGA termogramlarından da görüleceği gibi p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kriyojeli içerisinde metal nanopartikül sentezlenmesi kriyojellerin termal dayanımlarını arttırmıştır. p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kriyojelinin 1000 °C'de kütlesinin %91'i bozulurken, p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kompozit kriyojellerinin kütlelerinin 74%'ü bozunmuştur. Bununda p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> kompozit kriyojellerinin bozunmadan kalan Co metal nanopartiküllerini içerdiğini göstermektedir.

### 3.2 P(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co Kriyojel Kompozitlerinin Katalizör Olarak Kullanımı

Literatürde, içlerinde metal nanopartikül sentezlenmiş çeşitli yapılarıdaki hidrojel-metal kompozitleri sodyum borhidrür hidrolizi, nitro bileşiklerin indirgenmesi ve organik boyaların bozunması gibi reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmışlardır (Demirci ve Sahiner 2014; Demirci ve Sahiner,2015; Sahiner ve Demirci, 2016; Seven ve Sahiner, 2014b; Sahiner ve ark., 2015a). Ayrıca, p(4-VP) kriyojelleri de literatürde bir çok kez metal nanopartikül sentezi için kalıp olarak kullanılmış ve çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmıştır (Sahiner ve ark., 2015b; Sahiner ve Yıldız, 2014). Atıksularda bulunması muhtemel kirleticiler tek başlarına bulunmayabileceğinden dolayı bir kaç farklı kirleticinin birlikte bulunduğu sulu ortamlarda, birden fazla kirleticinin indirgenmesi, ve/ya bozunma reaksiyonlarında katalitik aktivite varlığı çok önemli hale gelmektedir. Bundan dolayı, hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozitlerinin birden fazla bileşiğin bulunduğu çözeltilerdeki katalizör özelliği incelenmiştir. Bunun için öncelikle 4-NP/EY çözeltisi, 50 ml 0,002 M 4-NP ve 50 ml 1,6x10<sup>-4</sup> M EY çözeltileri karıştırılarak hazırlanmış. Hazırlanan çözeltinin UV-Vis spektrumu Şekil 3.3 (a) görüldüğü gibi 4-NP için 314 nm ve EY için 512 nm dalga boyunda absorpsiyon pikleri gözlemlenmiştir. Bunun yanısıra 150 mg NaBH<sub>4</sub> ekledikten sonra EY boyasının absorpsiyon piki aynı dalga boyunda gelirken, 4-NP bileşiğinin piki 398 nm'ye kaymıştır. Daha sonra 2 saat sonra alınan örnekler 8 kat seyreltildikten sonra UV-Vis spektrometresinde okunduğunda EY neredeyse tamamen bozunmasına rağmen, 4-NP bileşiğinin indirgenmediği açıkça görülmektedir.



Şekil 3.3 4-NP bileşiğinin ve EY boyasının aynı anda bulunduğu çözeltilerden indirgenme bozunma reaksiyonları (a) katalizörsüz ortamda, (b) p(4-VP)<sup>+</sup>Cl-Co katalizörü varlığında ve (c) zamana bağlı olarak absorbans değerlerinde meydana gelen değişim.

Hazırlanan 4-NP/EY çözeltilerinin içerisine 150 mg NaBH<sub>4</sub> ve katalizör olarak 25 mg p(4-VP)<sup>+</sup>Cl-Co kriyojel kompoziti eklendikten sonra 398 ve 512 nm dalga boylarındaki 4-NP ve EY piklerinin zamanla azaldığı gözlenmiştir ve ilgili UV-Vis spektumu Şekil 3.3 (b)'de verilmiştir. Şekil 3.3 (c)'de görüldüğü gibi karışım çözelti içerisindeki EY boyasının bozunması 12 dk'da biterken, 4-NP bileşiğinin indirgenmesi 90 dk sürmüştür. Şekil 3.3 (c)'deki verilerden yapılan hesaplamalar ile dönüşüm% ve 1 mol katalizörün 1 dakikada dönüştürdüğü molekülün mol sayısı (TOF) Çizelge 3.2'de verilmiştir.

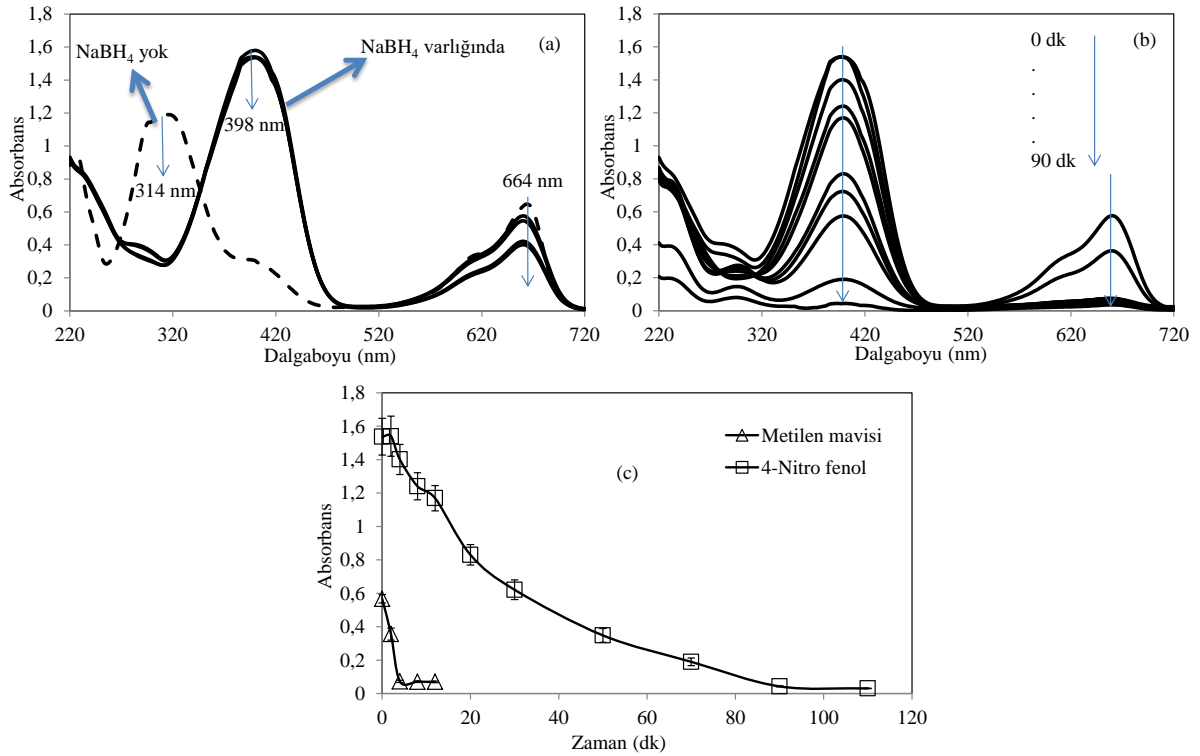
Çizelge 3.2 p(4-VP)<sup>+</sup>Cl-Co katalizör varlığında 4-NP, EY, ve MM çözelti karışımlarında indirgenme ve bozunma reaksiyonlarının dönüşüm% ve TOF değerleri

Materyal	Dönüşüm (%)								
	TOF (mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk))								
	4-NP/EY		4-NP/MB		EY/MB		4-NP/EY/MB		
4-NP	EY	4-NP	MB	EY	MB	4-NP	EY	MB	
P(4-VP) <sup>+</sup> -Co	98±1	97±1	98±1	88±2	76±4	55±2	97±1	96±1	85±2
	0,043	0,012	0,04	0,03	0,05	0,001	0,03	0,01	0,03

Buna göre 4-NP/EY çözeltilerinde p(4-VP)<sup>+</sup>Cl-Co kriyojel kompoziti ile katalizlenen 4-NP bileşiğinin indirgenme ve EY boyasının bozunma reaksiyonu sırasıyla 98±1 ve 97±1 dönüşüm miktarı ve 0,043 ve 0,012 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) şeklinde hesaplanmıştır. Burdan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl-Co kriyojel kompozitinin 4-NP indirgenmesi ve EY

bozunması reaksiyonlarını aynı anda yüksek %dönüşüm değerleri katalizleyebildiği ancak 4-NP indirgenme reaksiyonunun TOF değerinin EY bozuma reaksiyonuna göre 4 kat daha fazla çıktığı gözlenmiştir.

Daha sonra  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  kriyojel kompozitinin 4-NP bileşiğinin indirgenmesi ve MM boyasının bozunması reaksiyonlarındaki katalitik etkileri 4-NP/MM çözelti karışımları üzerinde test edilmiştir ve Şekil 3.4'te verilmiştir. Şekil 3.4 (a)'da görüldüğü gibi 50 ml 0,002 M 4-NP ve 50 mL  $1,6 \times 10^{-4}$  M MM çözeltilerin karıştırılmasıyla elde edilen çözeltinin UV-Vis spektrumunda 4-NP 314 nm, MM 664 nm dalga boyunda absorpsiyon pikleri vermiştir, ancak  $NaBH_4$  eklendiği zaman 4-NP bileşiğinin piki yine 398 nm dalga boyunda absorpsiyon vermiştir.

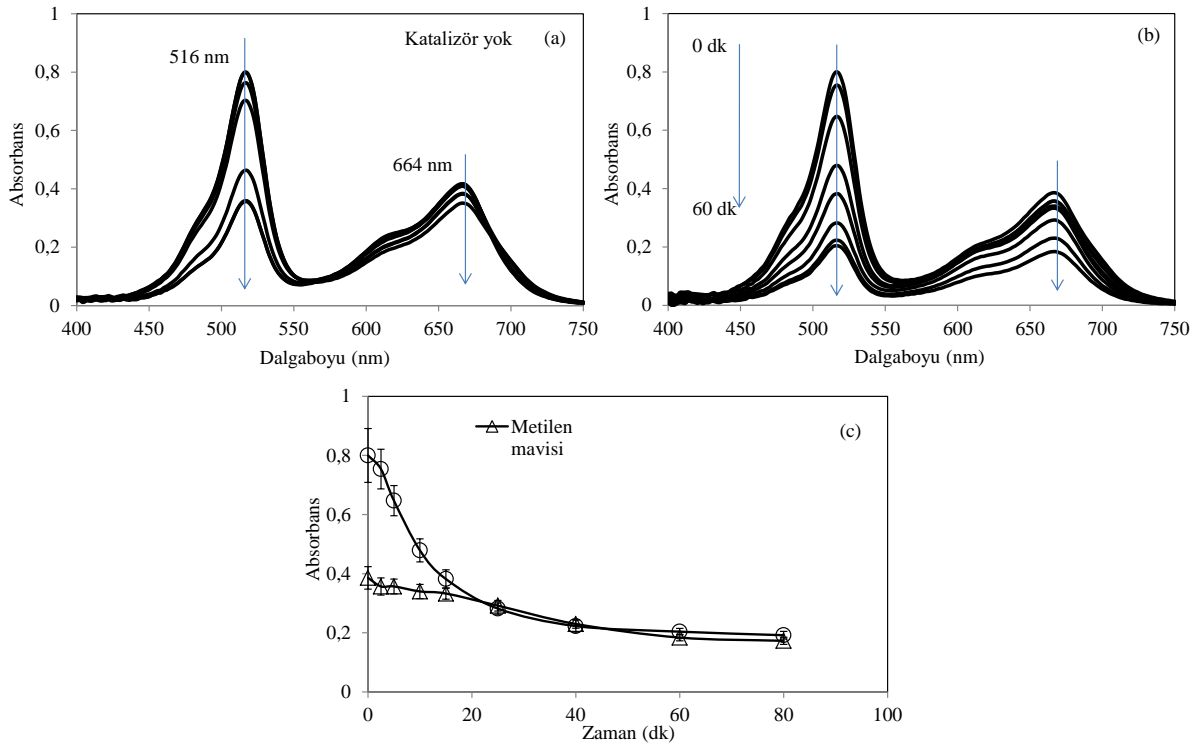


Şekil 3.4 4-NP bileşiğinin ve MM boyasının aynı anda bulunduğu çözeltiden indirgenme bozunma reaksiyonları (a) katalizörsüz ortamda, (b)  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  katalizörü varlığında ve (c) zamana bağlı olarak absorpsiyon değerlerinde meydana gelen azalma.

Ayrıca,  $NaBH_4$  varlığında katalizör yokken 4-NP bileşiğinin indirgenmediği and MM boyasının 2 saat sonunda neredeyse tamamen bozunduğu gözlenmiştir. Daha sonra 50 mL 0,002 M 4-NP ve 50 mL  $1,6 \times 10^{-4}$  M MM çözeltilerini içeren karışıma 25 mg  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  kriyojel kompoziti katalizör olarak eklenmiş ve üzerine 150 mg  $NaBH_4$  eklenmiştir. Şekil 3.4 (b)'de  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  kriyojel kompoziti ile katalizlenen 4-NP indirgenmesi ve MM bozunması reaksiyonları aynı anda gerçekleştirilmiştir ve 398 ve 664 nm dalga boylarında görülen 4-NP ve MM boyalarının absorpsiyon pikleri sırasıyla indirgenme ve bozunma reaksiyonları ile zamanla azalmaya başlamıştır. Katalizör olarak  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  kriyojel kompoziti kullanılan 4-NP bileşiğinin indirgenmesi ve MM boyasının bozunması reaksiyonlarına bağlı olarak absorpsiyondaki değişim zamana karşı grafiğe geçirilmiş ve Şekil 3.4 (c)'de verilmiştir. Buradan yapılan hesaplamalar ile  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  kriyojel kompozitleri ile katalizlenen 4-NP indirgenmesi reaksiyonu  $98 \pm 1$  % dönüşüm ve 0,04 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) TOF değerlerine

sahipken, MM bozunması reaksiyonu  $88 \pm 2$  % dönüşüm ve 0,03 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) TOF değerlerine sahip olduğu bulunmuştur ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.

$P(4-VP)^+Cl^-Co$  kriyojel kompozitlerinin EY/MM boya çözeltilerinin karışımları içerisinde  $NaBH_4$  ile birlikte eklemesiyle bozunma reaksiyonu üzerinde katalitik etkisi de incelenmiştir. Buna göre 514 ve 664 nm dalga boylarında görülen sırasıyla EY ve MM boya boyalarının absorban piklerinde meydana gelen azalmalar zamana karşı incelenmiş ve Şekil 3.5’te verilmiştir. Buna göre  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  katalizörü içermeyen sadece 150 mg  $NaBH_4$  eklenmiş 50’şer mL  $1,6 \times 10^{-4}$  M EY ve MM çözeltilerinin karışımına ait UV-Vis pikleri Şekil 3.5 (a)’da verilmiştir. Buna göre 2 saat sonunda EY ve MM çözeltilerin 514 ve 664 nm dalga boylarındaki absorban piklerinde azalmalar gözlenmiş ancak tamamen bozunma gerçekleşmemiştir.

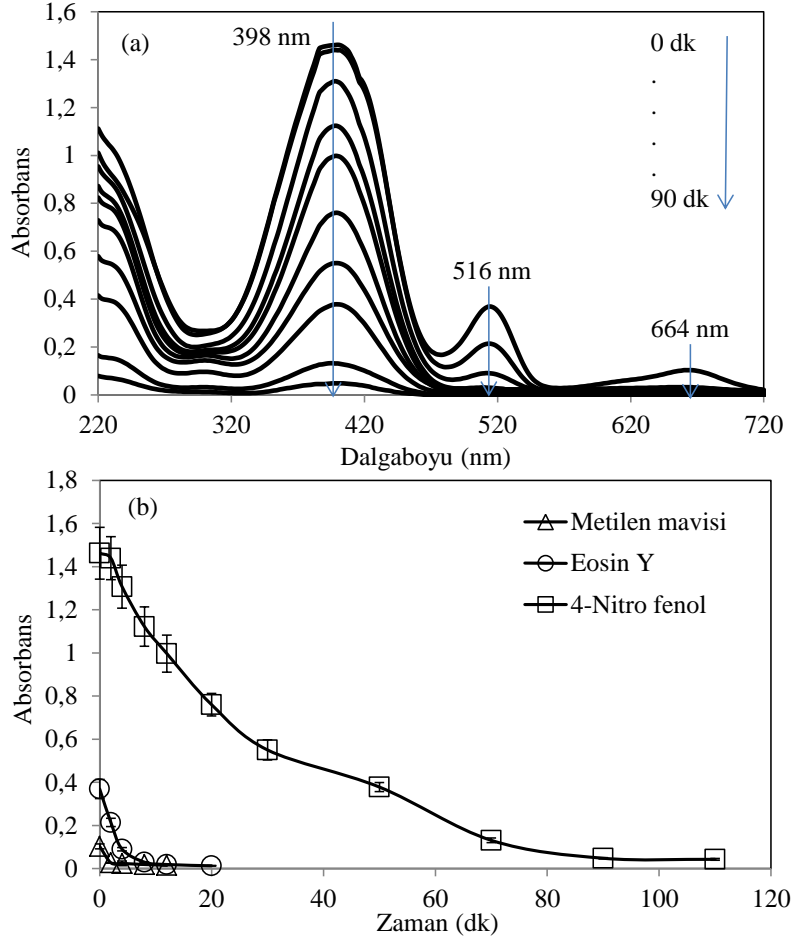


Şekil 3.5 EY ve MM boyasının aynı anda bulunduğu çözeltilerden indirgenme bozunma reaksiyonları (a) katalizörsüz ortamda, (b)  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  katalizörü varlığında ve (c) zamana bağlı olarak absorban değerlerinde meydana gelen azalma

Ancak Şekil 3.5 (b)’de görüldüğü gibi, 50’şer mL  $1,6 \times 10^{-4}$  M EY ve MM boya çözeltilerinin karışımına 150 mg  $NaBH_4$  ile birlikte eklenen 25 mg  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  kriyojel kompozit katalizörü ile birlikte 514 ve 664 nm dalga boylarında görülen EY ve MM’ye ait absorban piklerinde azalmalar gözlenmiştir. Şekil 3. (c)’de verilen zamana karşı EY ve MM absorban piklerinde görülen azalmalar 60 dakika sürmüştür ancak tam bozunma reaksiyonu gerçekleşmemiştir. Yapılan hesaplamalar EY ve MM boya boyalarının bozunma reaksiyonlarının  $p(4-VP)^+Co$  katalizörü varlığında  $76 \pm 4$  ve  $55 \pm 2$ % dönüşüm ve 0,05 ve 0,001 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) TOF değerlerine sahip olduğu bulunmuştur ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Son olarak 33 mL 0,003 M 4-NP bileşiği ile 33’er mL  $1,6 \times 10^{-4}$  M EY ve MM boya boyaları karıştırılarak hazırlanan çözelti içerisinde 4-NP bileşiğinin indirgenme, EY ve MM boya boyalarının ise bozunma reaksiyonları 150 mg  $NaBH_4$  ve  $p(4-VP)^+Cl^-Co$  kriyojel kompozit katalizörü varlığı

ğında denenmiş ve ilgili UV-Vis spektrumları Şekil 3.6 (a)'da verilmiştir. Buna göre 400 nm dalga boyunda gözlenen 4-NP absorbands piki, 514 nm dalga boyunda gözlenen EY absorbands piki ve 664 nm dalga boyunda gözlenen MM absorbands pikinde zamanla meydana gelen azalmalar açıkça görülmektedir.



Şekil 3.6 4-NP bileşiği ile EY ve MM boyaalarının aynı anda bulunduğu çözeltilerden indirgenme bozunma reaksiyonları (a) p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co katalizörü varlığında ve (b) zaman bağılı olarak absorbands değerlerinde meydana gelen azalma.

Şekil 3.6 (b)'den görüleceği gibi p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co katalizörü varlığında, çözelti ortamında bulunan 4-NP bileşiğinin indirgenme reaksiyonu 90 dk'da, EY ve MM boyaalarının bozunma reaksiyonları ise sırasıyla 12 ve 4 dk'da sonlanmıştır. 4-NP, EY ve MM bileşiklerinin birlikte bulunduğu çözeltilerde yapılan indirgenme ve bozunma reaksiyonları için p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizörü varlığında sırasıyla 97±1, 96±1, ve 85±2% dönüşüm ile tamamlandığı, ayrıca yine sırasıyla 0,03, 0,01, ve 0,03 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) TOF değerlerine sahip olduğu bulunmuştur ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

#### 4. Sonuç

Bu çalışma kapsamında, p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozitleri başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ayrıca hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozitleri literatürdeki aksine çevresel sularda kirlilik yaratan moleküllerin indirgenme ve/ya bozunma reaksiyonların tek bir molekül için değil birden fazla kirleticinin bulunduğu

çözeltilerde birden fazla moleküle birden katalitik etki göstererek %85'in üzerinde dönüşüm yüzdesi ile reaksiyonları tamamlamıştır. 4-NP-EY ve 4-NP-MM çözeltilerinde 4-NP indirgenme reaksiyonları p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizörü varlığında 90 dk'da %97'de fazla dönüşüm ve ortalama 0,04 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) TOF değeri ile tamamlanırken, EY ve MM boyaalarının bozunma reaksiyonları sırasıyla 97 ve 88% dönüşüm ile 0,012 ve 0,03 mol dönüşen bileşik/(mol katalizör.dk) TOF değerleri ile 12 ve 4 dk'da tamamlanmıştır. Bunun aksine, sadece EY ve MM çözeltilerinin karışımlarında bozunma reaksiyonları p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizörü varlığında sırasıyla 76 ve 55% dönüşüm ile tamamlanmıştır. Üç farklı bileşiği birden içeren 4-NP/EY/MM çözeltilisinde indirgenme ve bozunma reaksiyonları p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozit katalizörü varlığında sırasıyla 4-NP için 97%, 96% ve 85% dönüşüm ile 90, 12 ve 4 dk'da tamamlanmıştır. Sonuç olarak, hazırlanan p(4-VP)<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>-Co kriyojel kompozitleri çevresel suları kirletebilecek toksik maddelerin indirgenme ve/ya bozunma reaksiyonlarında başarılı bir şekilde kullanılmıştır. İyonik sıvı kriyojellerin ve daha farklı metal nanopartikül içeren kompozit formlarının çevre uygulamalarında, daha farklı toksik fenol bileşikleri ve boyar maddelerin ya da herbisit ve insektisit gibi diğer toksik maddelerin karışım çözeltilerinde etkili olabileceği sonucuna varılmıştır.

### **Teşekkür**

Bu araştırma projesi FYL-2015-441 Nolu proje olarak ÇOMÜ-BAP Birimi tarafından desteklenmiştir. Bu nedenle adı geçen kuruma teşekkür ederim.

**Kaynakça**

- Ak F., Oztoprak Z., Karakutuk I, Okay O., 2013. Macroporous Silk Fibroin Cryogels. *Biomacromolecules*, 14: 719-727.
- Avery T.D., Jenkins N.F., Kimber M.C., Lupton D.W., Taylor D.K., 2002. First examples of the catalytic asymmetric ring-opening of meso 1,2-dioxines utilising cobalt(II) complexes with optically active tetradentate Schiff base ligands: formation of enantio-enriched cyclopropanes. *Chemical Communications* 28-29.
- Bakhshpour M., Derazshamshir A., Bereli N., Elkak A., Denizli A., 2016. [PPHEMA/PEI]-Cu(II) based immobilized metal affinity chromatography cryogels: Application on the separation of IgG from human plasma *Materials Science and Engineering: C* 61: 824-831.
- Chang K-H., Liao H-T., Chen J-P., 2013. Preparation and Characterization of Gelatin/hyaluronic Acid Cryogels for Adipose Tissue Engineering: In Vitro and In Vivo Studies. *Acta Biomaterialia*, 9: 9012-9026.
- Cocalia V.A., Gutowsky K.E., Rogers R., 2006. The coordination chemistry of actinides in ionic liquids: A review of experiment and simulation. *Coordination Chemistry Reviews* 250: 755-764.
- Dainiak M. B., Allan I. U., Savina I. N., Cornelio L., James E. S., James S. L., Mikhalovsky S. V., Jungvid H., Galaev I. Y., 2010. Gelatin–fibrinogen Cryogel Dermal Matrices for Wound Repair: Preparation, Optimisation and In Vitro Study. *Biomaterials*, 31: 67-76.
- Demirci S., Sahiner N., 2014. Superior reusability of metal catalysts prepared within poly(ethylene imine) microgels for H<sub>2</sub> production from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. *Fuel Processing Technology* 127:88-96.
- Demirci S., Sahiner N., 2015. The use of metal nanoparticle-embedded poly(ethyleneimine) composite microgel in the reduction of nitrophenols. *Water, Air, and Soil Pollution* 226:64-76.
- Dinu M. V., Ozmen M. M., Dragan E. S., Okay O., 2007. Freezing as a Path to Build Macroporous Structures: Superfast Responsive Polyacrylamide Hydrogels. *Polymer*, 48: 195-204.

- Dogu S., Okay O., 2008. Tough organogels based on polyisobutylene with aligned porous structures. *Polymer*, 49: 4626-4634.
- Dragan E.S., Loghin D.F.A., Cocarta A.I., Doroftei M., 2016. Multi-stimuli-responsive semi-IPN cryogels with native and anionic potato starch entrapped in poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) matrix and their potential in drug delivery. *Reactive and Functional Polymers* 105: 66-77.
- Gupta S., Webster T.J., Sinha A., 2011. Evolution of PVA gels prepared without crosslinking agents as a cell adhesive surface. *Journal of Materials Science* 22: 1763-1772.
- Karacan P., Okay O., 2013. Ethidium Bromide Binding to DNA Cryogels. *React. Funct. Polym.*, 73: 442-450.
- Lee Y., Lee H.J., Son K.J., Koh W.G., 2011. Fabrication of hydrogel-micropatterned nanofibers for highly sensitive microarray-based immunosensors having additional enzyme-based sensing capability. *Journal of Materials Chemistry* 21: 4476-4483.
- Liang C. H., Hob W. Y., Yeha L. H., Chenga Y. S., Choua T. H., 2013. Effects of 1-hexadecyl-3- methylimidazolium ionic liquids on the physicochemical characteristics and cytotoxicity of phosphatidylcholine vesicles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 436: 1083-1091.
- Lozinsky V. I., Damshkaln L. G., Kurochkin I. N., Kurochkin I. I., 2014. Cryostructuring of polymeric systems. 36. Poly(vinyl alcohol) cryogels prepared from solutions of the polymer in water/low-molecular alcohol mixtures., *Eur. Polym. J.*, 53: 189-205.
- Lozinsky V.I., Galaev I.Y., Plieva F.M., Savina I.N., 2003. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends in Biotechnology* 21: 445-541.
- Migowski P., Dupont J., 2007. Catalytic Applications of Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids. *Chemistry a European Journal* 13: 32-39.
- Ohno H., 2005. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley-VCH. Weinheim.
- Orakdogan N., Karacan P., Okay O., 2011. Macroporous, responsive DNA cryogel beads. *Reactive and Functional Polymers* 71: 782-790.



- Petrov P., Mokreva P., Kostov I., Uzunova V., Tzoneva R., 2016. Novel electrically conducting 2-hydroxyethylcellulose/polyaniline nanocomposite cryogels: Synthesis and application in tissue engineering. *Carbohydrate Polymers* 140: 349-355.
- Petrov P., Utrata-Wesolek A., Trzebicka B., Tsvetanova C. B., Dworak A., Aniol J., Sieron A., 2011. Biocompatible Cryogels of Thermosensitive Polyglycidol Derivatives with Ultra-rapid Swelling Properties. *Eur. Polym. J.*, 47: 981-988.
- Pons A., Casas L.I., Estop E., Molins E., Harris K.D.M., Xu M., 2012. A New Route to Aerogels: Monolithic Silica Cryogels. *J. Non-Cryst. Solids*, 358: 461-469.
- Reichelt S., Becher J., Weisser J., Prager A., Decker U., Möller S., Berg A., Schnabelrauch M., 2014 a. Biocompatible Polysaccharide-based Cryogels. *Mater. Sci. Eng., C*, 35: 164-170.
- Reichelt S., Prager A., Abe C., Knolle W., 2014 b. Tailoring the Structural Properties of Macroporous Electron-beam Polymerized Cryogels by Pore Forming Agents and The Monomer Selection. *Radiat. Phys. Chem.*, 94: 40-44.
- Sahiner N., 2013. Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis. *Progress in Polymer Science* 38: 1329-1356.
- Sahiner N., Demirci S., 2016. PEI-based hydrogels with different morphology and sized: Bulkgel, microgel, and cryogel for catalytic energy and environmental catalytic applications. *European Polymer Journal* 76: 156-169.
- Sahiner N., 2009. A facile method for the preparation of poly(4-vinylpyridine) nanoparticles and their characterization, *Turkish Journal of Chemistry* 33: 23-31.
- Sahiner N., Ozay O., 2011. Highly charged p(4-vinylpyridine-co-vinylimidazole) particles for versatile applications: Biomedical, catalysis and environmental. *Reactive and Functional Polymer* 71: 344-352.
- Sahiner N., Ozay O., Aktas N., Blaked D. A., John V. T., 2011. Arsenic (V) removal with modifiable bulk and nano p(4-vinylpyridine)-based hydrogels: The effect of hydrogel sizes and quarternization agents. *Desalination*, 279: 344-352.

Sahiner N., Seven F., 2014. The use of superporous p(AAc (acrylic acid)) cryogels as support for Co and Ni nanoparticle preparation and as reactor in H<sub>2</sub> production from sodium borohydride hydrolysis. *Energy* 71: 170-179.

Sahiner N., Seven F., Al-Lohedan H., 2015a. Super-fast hydrogen generation via super porous Q-P(VI)-M cryogel catalyst systems from hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* 40: 4605-4616.

Sahiner N., Turhan T., Lyon A.A., 2014. ILC(ionic liquid colloids) based on p(4-VP)(poly(4-vinyl pyridine) microgels: Synthesis, characterization and use in hydrogel production. *Energy* 66: 256-263.

Sahiner N., Yasar A. O., 2013a. Metal nanoparticle preparation within modifiable p(4-VP) microgels and their use in hydrogen production from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 38: 6736-6743.

Sahiner N., Yasar A.O., 2013b. Synthesis and modification of p(VI) microgels for in situ metal nanoparticle preparation and their use as catalyst for hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. *Fuel Processing Technology* 111: 14-21.

Sahiner N., Yildiz S., 2014. Preparation of superporous poly(4-vinyl pyridine) cryogel and their templated metal nanoparticle composites for H<sub>2</sub> production via hydrolysis reaction. *Fuel Processing Technology* 126: 324-331.

Sahiner N., Yildiz S., Al-Lohedan H., 2015b. The resourcefulness of p(4-VP) cryogels as template for in situ metal nanoparticle preparation of various metals and their use in H<sub>2</sub> production, nitro compound reduction and dye degradation. *Applied catalysis B-Environmental* 166: 145-154.

Seven F., Sahiner N., 2014a. Enhanced catalytic performance in hydrogen generation from NaBH<sub>4</sub> hydrolysis by super porous cryogel supported Co and Ni catalysts. *Journal of Power Sources* 272: 128-136.

Seven F., Sahiner N., 2014b. Superporous P(2-hydroxyethyl methacrylate) cryogel-M (M:Co, Ni, and Cu) composites as highly effective catalysts in H<sub>2</sub> generation from hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 1545-1563.

- Stoyneva V., Momekova D., Kostova B., Petrov P., 2014. Stimuli Sensitive Super-macroporous Cryogels Based on Photo-crosslinked 2-Hydroxyethylcellulose and Chitosan. *Carbohydr. Polym.*, 99: 825-830.
- Sun W., Li X., Jiao K., 2009. Direct electrochemistry of myoglobin in a nafion-ionic liquid composite film modified carbon ionic liquid electrode. *Electroanalysis* 21: 959–964.
- Topuz F., Okay O., 2009. Macroporous Hydrogel Beads of High Toughness and Superfast Responsivity. *React. Funct. Polym.*, 69: 273-280.
- Venkatesan R., Prechtel M.H.G., Scholten J.D., Pezzi R.P., Machado G., Dupont J., 2011. Palladium nanoparticle catalysts in ionic liquids: synthesis, characterisation and selective partial hydrogenation of alkynes to Z-alkenes. *Journal of Materials Chemistry* 21: 3030-3036.
- Welton T., 1999. Room-temperature ionic liquids Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical Reviews* 35: 2071-2083.
- Yang Z., Pan W., 2005. Ionic liquids: green solvents for nonaqueous biocatalysis. *Enzyme and Microbial Technology* 37: 19–28.
- Yildiz S., Aktas N., Sahiner N., 2014. Metal nanoparticle-embedded super porous poly(3-sulfopropyl methacrylate) cryogel for H<sub>2</sub> production from chemical hydride hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 39: 14690-14700.
- Zhanga Y., Queka X.Y., Wua L., Guana Y., Hensen E. J., 2013. Palladium nanoparticles entrapped in polymeric ionic liquid microgels as recyclable hydrogenation catalysts. *Applied Catalysis A*, 379: 53-58.
- Zheng S., Wang T., Liu D., Liu X., Wang C., Tong Z., 2013. Fast Deswelling and Highly Extensible Poly(N-isopropylacrylamide)-hectorite Clay Nanocomposite Cryogels Prepared by Freezing Polymerization. *Polymer*, 54: 1846-1852.

## Elmalarda Chlorpyrifos'un QuEChERS Analiz Yöntemi ile Metot Validasyonu

Ahmet Durmaz<sup>1</sup>, Osman Tiryaki<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitki Koruma ABD

<sup>2</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bitki Koruma Bölümü

28.03.2018 Geliş/Received, 07.09.2018 Kabul/Accepted

### Özet

QuEChERS metodu ile “Golden Delicious” ve “Starking Delicious” elma çeşitlerinde chlorpyrifos etken maddenin kalıntı analizi için 0.05, 0.5 ve 5.0 mg/kg seviyelerinde zenginleştirme yapılarak validasyon gerçekleştirilmiştir. Analizler yapıldıktan sonra LC-MS/MS kullanılarak kromatografik ayrıştırma yapılmıştır. Matris etkisini elimine etmek için matrisli kalibrasyon (MC) kullanılmıştır. Bu yüzden, MC<sub>Golden D</sub> ve MC<sub>Starking D</sub> kalibrasyonları kullanılmıştır. Metodun validasyonu, gerçeğe yakınlık (accuracy), kalibrasyonun doğrusallığı, geri alım, cihaz dedeksiyon limiti, metodun tespit limiti, tekrar edilebilirlik ve kesinlik gibi kriterler ile gerçekleştirilmiştir. Her iki çözücü kalibrasyon kurvesi ve her iki matris kalibrasyon eğrisi 5-200 pg/µl aralığında lineer olarak bulunmuştur. Golden D örneğinden geri alımı; %8.36-14.03 tekrar edebilirlik değerleri ile %70.87-112.99 arasında bulunmuştur (ortalama geri alım %89.32). Starking D elma örneği için ise geri alım; %1.96-12.88 tekrar edebilirlik değerleri ile %69.08-100.3 arasında bulunmuştur (ortalama geri alım %79.82). Tüm metodun geri alımı %15.68 relatif standart sapma ile %84.60 olarak bulunmuştur. Tüm bulgular olması gereken geri alım sınırlarına (%70-120) ve tekrar edebilirlik kabul oranı için belirtilen değerlere (RSD ≤% 20) uygundur.

**Anahtar Kelimeler:** matris etkisi, metot geçerliliği, pestisit kalıntısı, QuEChERS

## Method Validation for the Chlorpyrifos in Apples by QuEChERS Analysis Method

### Abstract

QuEChERS method was validated using “Golden Delicious” and “Starking Delicious” apples, fortified with 0.05, 0.5 and 5.0 µg/g chlorpyrifos. Analyses were performed by QuEChERS method then chromatographic separation was performed by using LC-MS/MS. Calibration with matrix (MC) was used to compensate matrix effect. Thus MC<sub>Golden D</sub> and MC<sub>Starking D</sub> were used for quantification. The method validated by using following parameters; accuracy, linearity of calibration, recovery, instrument detection limit, estimated method detection limit,

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Osman Tiryaki

(e-posta: osmantiryaki@yahoo.com)

Bu çalışma ÇOMÜ BAP Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Proje numarası: FBA-2014-389

Bu makale Ahmet Durmaz'ın Yüksek Lisans tezinin bir bölümünden yazılmıştır.

repeatability and precision. Calibration curve of solvent and both matrix matched calibration curve were the linear over the range of 5–200 pg/µl. Recovery of chlorpyrifos from Golden D apples were between 70.87–112.99% (mean recovery 89.32%) with the repeatability of 8.36–14.03%. Similarly recovered chlorpyrifos from Starking D apples ranged between 69.08–100.3% (mean recovery 79.82%) with the repeatability of 1.96–12.88%. For overall recovery of the procedure was 84.60% (RSD= 15.68%). These all figures comply with the determined values for average recovery limits (70–120%) and precision (RSD ≤ 20%).

**Keywords:** matrix effect, method validation, pesticide residue, QuEChERS

## 1. Giriş

Pestisit kalıntısı analizleri için, herhangi bir örnek matrisi için geliştirilmiş metodun, o laboratuvarında, doğru sonuç verdiğinin doğrulanmasına metod validasyonu (MV) denir. Metod validasyonu analist için sigortadır. ISO 17025 ve OECD-GLP sistemlerine göre, geçerliliği kanıtlanmış metotlarla kalıntı analizlerini yapmak bir zorunluluktur (Tiryaki ve Baysoy, 2006).

Analiz metodunun, geçerliliğinin bazı metod performans kriterleriyle valide edilmesi gerekir. Yöntemin geçerliliği doğrulandıktan sonra gerçek numunelerle analizlere başlanmalıdır. Bir analiz prosedürü uluslararası literatürde geçerli kılınsa bile, o prosedür çalışılan laboratuvarında aynı sonucu vermeyebilir. Bu MV parametreleri değerleri, literatürden diğer laboratuvarlardan kopya edilemez (Tiryaki, 2011; SANTE, 2017). Bir metod AOAC resmi metodu olsa da o metodunun kendi laboratuvar koşullarında MV parametre değerleri SANTE (2017) limitleri ile uyumlu olmalıdır. Birçok MV performans kriterleri vardır. Bunlar, geri kazanım, gerçeğe yakınlık, doğrusalık, kesinlik, tespit limiti (LOD), hesaplama limiti (LOQ), hassasiyet, örnek matrisinin etkisi, hedef ve özgüllük olarak sıralanabilir (Ambrus, 2004; Tiryaki, 2011).

Pestisitlerin yan etkilerinin kontrolü için gıdalarda bulunması tolere edilebilecek en fazla kalıntı miktarı (MRL) çeşitli kurum ve kuruluşlar tarafından belirlenmektedir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Gıda Tarım Örgütü (FAO) ve AB bünyesinde bulunan Kodeks Alimentarius Komisyonu (Codex Alimentarius Commission, CAC) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA), gibi kurumlar limitleri belirlemektedir. Ülkemizde Tarım ve Orman Bakanlığı, EPA'nın yayınladığı chlorpyrifos-ethyl'in etkileri raporu ve AB birliğinin 9 Ocak 2016 da yayınladığı, 10 Ağustos 2016 da yürürlüğe girdiği direktifleri ile elma için 0.5 mg/kg olan maksimum kalıntı limitini (MRL) 50 kat düşürerek 0.01 mg/kg düzeyine çekmiştir. Oluşabilecek riskleri dikkate alan ülkemizdeki ilgili kurumumuz, chlorpyrifosun meyvedeki ve sebzedeki kullanım ruhsatını 08 Nisan 2016 tarihinde iptal etmiştir (Anonim, 2016). Bu çalışma, söz konusu pestisit yasaklanmadan önce yapılmıştır (Durmaz, 2016).

Pestisit kalıntı analizlerinde son yıllarda en fazla kullanılan yöntem “QuEChERS” (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) yöntemidir. Meyve ve sebzelerde farklı yapıya sahip, fazla miktarda pestisit farklı örnek matrislerde analizlerine imkan veren hızlı, zor ve pahalı olmayan, etkin, sağlam ve güvenilir metod olarak Anastassiades ve ark. (2003) tarafından tanımlanmıştır. QuEChERS metodun çok fazla geniş bir analitik kapsam içermemesi, GC ve LC'de analizi uygun bir ekstraksiyon yöntemi olması nedeniyle, çoğu kalıntı analizi yapan laboratuvarlar tarafından uygulanmaktadır.

Bu çalışma, Çanakkale tarımında önemli bir yere sahip olan elmalarda chlorpyrifos'un kalıntı analizinde uygulanacak olan QuEChERS yönteminin valide edilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. İlgili metot geçerlilik kriterleri, AB SANTE kılavuzlarında konulan limitler ile birlikte değerlendirilmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Kimyasallar ve Çözücüler

Chlorpyrifos standardı (% 99.0 saflıkta) Dr. Ehrenstorfer Laboratuvarı'ndan temin edilmiştir. Analizlerde kullanılan diğer kimyasal ve reaktiflerin saflıkları şöyledir: Toluene (saflık: %99.0, LiChrosolv, Merck ), asetonitril (MeCN, saflık: %99.9, Merck ), NaCl (sodyum klorür, Merck), MgSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O ( Merck) ve Primary Secondary Amine (PSA, 40 µm, analitik grade, Varian).

### 2.2. Cihaz ve Gereçler

LC-MS/MS (Quadrupole Shimadzu LC-MS/MS-8040), santrifüj (Nüve NF 800, 50 ml lik santrifüj tüpüne uygun rötar), mikrosantrifüj (Eppendorf 5418, 1.5 ml Eppendorf tüpüne uygun rötar), hassas terazi (Shimadzu ATX224, ±0.0001 g), Waring blender, Vortex mikser (Velp scientifica), 1.5 ml cam GC viyali, N<sub>2</sub> kullanılmıştır. Ayrıca mikropipet, cam şırınga (Hamilton), Falcon tüpü (50 ml), Eppendorf tüpü (1.5 ml) ile ölçü silindiri, balon joje, tek kullanımlık pipet ve tartım kapları gibi temel araç ve gereçler analizlerde kullanılmıştır.

### 2.3. Standart Solüsyonun Hazırlanması

Chlorpyrifos etkili maddesinden 11.4 mg tartılmış, balon jodede 25 ml hacminde 456 µg/ml stok solüsyonu (toluene içinde) hazırlanmıştır. Stok solüsyon ışısız ortamda 4°C'de muhafaza edilmiştir. Stoktan 10 µg/ml konsantrasyonda ara solüsyon (MeCN içinde) hazırlanmıştır. Ara solüsyondan seyreltmeler yapılarak, MeCN içinde 5, 20, 50, 100, 200 pg/µl konsantrasyonlarında kalibrasyon solüsyonları yapılmıştır. Bunlar aynı zamanda çözücü kalibrasyonu (solvent calibration, SC) standartları olarak kullanılmıştır.

### 2.4. Elma Örneklerinin Homojenize Edilmesi ve Fortifikasyon İşlemi

Laboratuvar örneği, ilgili AB yönergesine uygun olarak alınmış, pestisit içermeyen 10 tane elma analize alınmıştır (Anonim, 2002). Elmalar küçük küçük doğranarak 1 kg örneğin blenderda homojenizasyonu yapılmıştır. Homojenizasyonu yapılan elma örneğinden 10 g'lık analitik porsiyon Falcon tüpüne konulmuştur.

Elma örneklerinin chlorpyrifos ile zenginleştirilmesinde (fortifikasyon) 09.10.2015 tarihinde maksimum kalıntı limiti (MRL) değeri olan 0.5 mg/kg değeri esas alınarak yapılmıştır. Homojenize edilmiş Golden Delicious ve Starking Delicious elmaları üzerine ayrı ayrı olarak 3 farklı spiking (zenginleştirme) düzeyinde 5 tekrarlı pestisit standart solüsyonu ilave edilmiştir (Çizelge 2.1). Hiç pestisit ilave edilmemiş olan kontrol örneği 3 paralel olarak analiz edilmiştir.

Çizelge 2.1. Elma örneklerinin MRL değerine göre fortifikasyonu

Fortifikasyon düzeyi	mg/kg	Kod
0.1× MRL	0.05	F <sub>1</sub> /I-V
1.0×MRL	0.50	F <sub>2</sub> / I-V
10.0×MRL	5.00	F <sub>3</sub> / I-V
Kontrol Örneği	-	F <sub>0</sub> /1-III

## 2.5. Ekstraksiyon ve Clean up

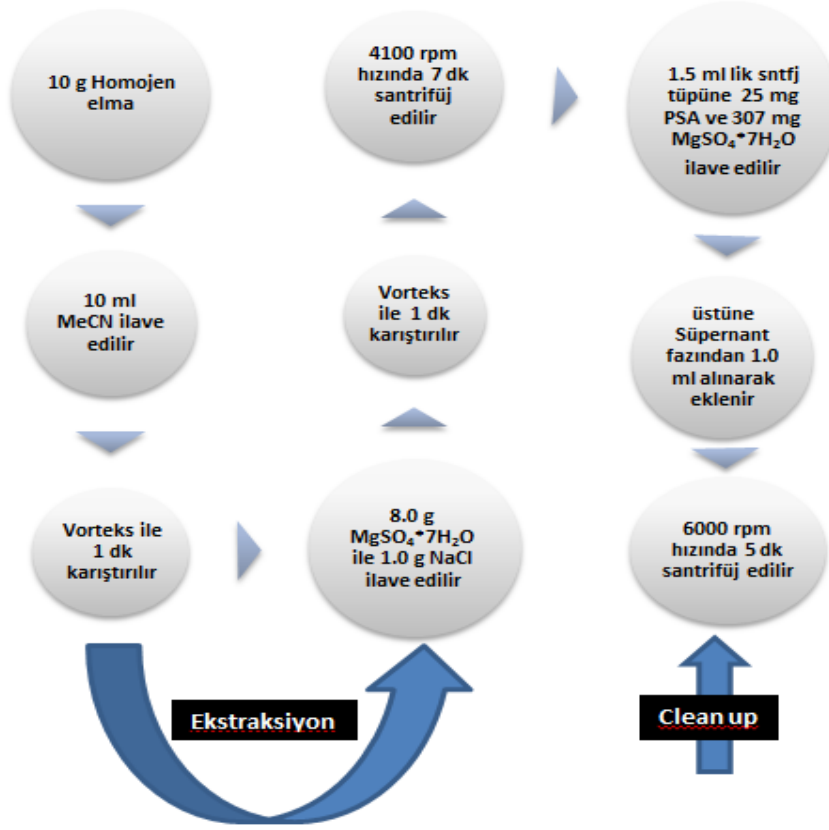
Ekstraksiyon ve clean up (ekstrakte edilen materyalden pestisit haricindeki bileşiklerin giderilmesi) işlemi için QuEChERS yöntemi kullanılmıştır. 50 ml'lik Falcon tüpü içine 10 g homojenize örnek ve 10 ml MeCN konulmuş ve 1 dak. vortekste karıştırılmıştır. Sonra üstüne 8 g MgSO<sub>4</sub> .7H<sub>2</sub>O ve 1 g sodyum klorür ilave edilerek, 1 dak vorteks ile karıştırılmıştır. Karışım 7 dakika 4100 rpm hızında santrifüj işlemine tabi tutulmuştur.

Clean up işleminde de bir önceki aşamada elde edilen üstteki süpernatanttan 1 ml alınmış, içerisinde 25 mg PSA ve 307 mg MgSO<sub>4</sub> .7H<sub>2</sub>O bulunan Eppendorf tüpüne transfer edilmiştir. Daha sonra karışım 1 dak. vortekslenmiş ve 5 dak 6000 rpm hızı ile santrifüjlenmiştir. 0.5 ml ekstrakt LC-MS/MS analiz için GC viyaline alınmıştır.

## 2.6. Kromatografik Koşullar

Kromatografik analizler ÇOMÜ Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan ve ODS-4 C<sub>18</sub> (iç çapı 150 × 4.6 mm, partikül büyüklüğü 3 µm) kolonu bağlı olan LC-MS/MS sisteminde yapılmıştır.

Kromatografik sistem pozitif ESI MRM'da çalıştırılmıştır. LC ve MS/MS sisteminin çalışma koşulları şöyledir: 10 mM CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> + su solüsyonu (A) ve MeCN solüsyonu (B) hareketli fazı oluşturmuştur. Gradient programı; başlangıç %30 B/%70 A'da 1 dak tutulur → %50B/%50 A'da 1 dak tutulur → %90 B/%10A'da 2 dak tutulur → 50% B/50 %A'da 5 dak tutulur → %30 B/%70 A'da 6 dak tutulur. 10 µL'lik enjeksiyon hacmi, 40°C'lik fırın sıcaklığı, 15 dak toplam elusyon zamanı, 8.3 µl/sn hareketli faz akış hızı, 50 µl/sn spreyleme gaz akış hızı, 400°C ısı blok sıcaklığı, 250°C DL sıcaklığı ve 3.5 kV ESI voltaj parametreleriyle çalışılmıştır. Şekil 2.1.'de QuEChERS prosedürünün tüm analiz aşamaları açıklanmıştır.



Şekil 2.1. QuEChERS Analitik yöntemin işlem şematik akış diyagramı.

## 2.7. Metot Validasyonu

Metot, her iki elma matrisi için fortifikasyon yapılarak valide edilmiştir. Her paralel analitik porsiyondan da 3 tekrarlı örnek GC viyaline alınmıştır. Thompson ve ark (2002)'nün yaklaşımı ile analiz prosedürünün tekli laboratuvar metot validasyonu yaklaşımına göre validasyonu yapılmıştır. Metodun performansının değerlendirilmesi aşağıda belirtilen validasyon kriterlerine göre yapılmıştır (Kanrar ve ark., 2010).

Kalibrasyonun doğrusallık değerlendirilmesi yapılmıştır. Herhangi bir kalibrasyon eğrisinde  $x$  ve  $y$  değerleri arasında doğrusal bir ilişki vardır diyebilmek için, başka bir ifade ile kalibrasyonun doğrusallığı için, sadece korelasyon katsayısının ( $r$  değerinin) 0.99 olması yeterli değildir. Oransal kalıntısız standart sapma (Relative Residual Standart Deviaton,  $S_{\Delta y/y}$ ) değeri de 0.1'i aşmamalıdır. Çalışmamızda bu hesaplama Eşitlik 1'e göre yapılmıştır (Ellison, 2006; Gonzales ve ark., 2006; Huber 2004; Miller ve Ambrus, 2005; Tiryaki, 2006).

$$S_{\Delta y/\hat{y}} = \sqrt{\frac{\sum(Y_{rel,i} - \bar{Y}_{rel})^2}{n-2}} \quad (1)$$

Eşitlikteki  $n-2$ , SD ni,  $S_{\Delta y/y}$  ise oransal kalıntısız standart sapmayı göstermektedir.

Tespit limiti değerlendirilmesi, metot dedeksiyon limitine göre yapılmıştır. Cihazın dedeksiyon limiti (IDL) için seçilen kromatografik sistemde belirlenen analizde güvenilir bir şekilde tespit edilebilen saf pestisit standardının en az miktarıdır. Chlorpyrifos standardının dedeksiyon limiti cihazın kendi programı vasıtasıyla hesaplanmış ve ayrıca Eşitlik 2 ile 200 pg/ml



konsantrasyonda chlorpyrifos çözeltisinden 10 tekerrürlü enjeksiyon yapılarak hesaplanmıştır (Singh ve ark., 2007).

$$IDL \left( \frac{\mu g}{ml} \right) = SD \times t_{95} \quad (2)$$

Eşitlikteki SD, pik alanlarının standart sapması,  $t_{95}$  ise %95 güven düzeyinde T değeridir.

Metot dedeksiyon limiti (EMDL), chlorpyrifos'un, belirli bir örnekte ve belli bir yöntem ile tayin edilen yaklaşık en az konsantrasyonu olarak tanımlanır. EMDL, Eşitlik 3' te gösterdiği gibi hesaplanmıştır (Singh et ve ark., 2007).

$$EMDL \left( \frac{\mu g}{g} \right) = \frac{IDL \times 100 \times V}{M \times REC\%} \quad (3)$$

Eşitlikteki M örneğin miktarını (g) ve % REC de uygulanan yöntem ile chlorpyrifos'un ortalama geri kazanım oranını göstermektedir. V kromatografik sisteme enjekte edilen hacimdir (ml).

Matrisin oluşturduğu etki; elma örneğinden gelen herhangi bir bileşiğin pestisit konsantrasyonu üzerine oluşturduğu etkidir (SANTE, 2017). Matris etkisi tamamen engellenememektedir. % matris etki, Eşitlik 4 ile hesaplanır (Kanrar ve ark., 2010). Bulunan değer negatif olması kromatografik cihazlarda kromatografik tepkinin baskılanması, pozitif değerde olması ise kromatografik cihazlarda kromatografik tepkinin artışı anlamına gelir.

$$ME, \% = \frac{(Matrisli\ pik\ alanı - Solventli\ pik\ alanı) \times 100}{Solventli\ pik\ alanı} \quad (4)$$

SC-MC<sub>Golden D</sub> ve SC-MC<sub>Starking D</sub> veri çiftleri arasındaki farklılığın önemi Student t testi ile araştırılmıştır (Anonim, 1999) (Eşitlik 5 ve 6).

$$t = \frac{\bar{d} \sqrt{n}}{S_D} \quad (5)$$

$d_i$  farklılıkların ortalamasını,  $SD$  ise farklılıkların ortalamasının standart sapmasını gösterir.

$$S_D = \sqrt{\left[ \frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n-1} \right]} \quad (6)$$

$n-1$  serbestlik derecesini,  $n$  ise veri çiftleri adedini gösterir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Kalibrasyonun Doğrusallığı

Chlorpyrifos'un kalibrasyon eğrileri SC'da ve her iki elma matrisli kalibrasyonda (MC) 5–200 pg/μl arası kalibrasyon sınırlarında Excel programı kullanılarak çizilmiş ve kalibrasyon denklemi veya analitik fonksiyon hesaplanmış, relatif kalıntısız standart sapma ( $S_{\Delta y/\hat{y}}$ )de bulunmuştur (Çizelge 3.1). Doğrusallık matrisli kalibrasyon (MC)<sub>Golden D</sub> ve MC<sub>Starking D</sub> ve çözücü SC'da belirlenmiştir. MC<sub>Golden D</sub> ve MC<sub>Starking D</sub> ve SC eğrileri 5–200 pg/μl konsantrasyon

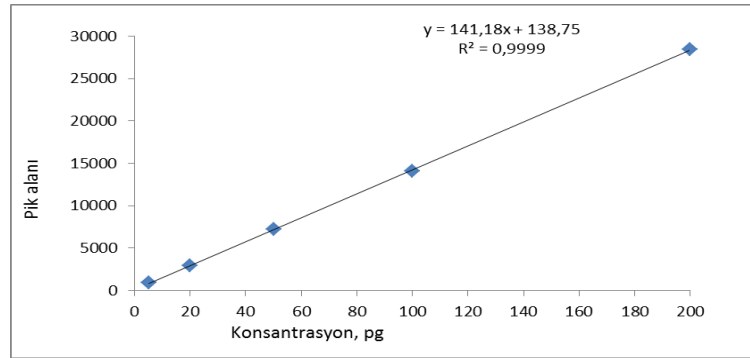
aralığında istenen sınırlarda ( $S_{\Delta y/\hat{y}} = \leq 0.1$  ve  $r \geq 0.999$ ) olduğundan doğrusaldır (Çizelge 3.1). SC ve MC'na ait kalibrasyon eğri ve denklemleri Şekil 3.1'de verilmiştir. Solvent ve her iki elma örneği ile hazırlanan kalibrasyonların denklemleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Hesaplanan  $r$  değerleri, 0.99'dan yüksektir.

Çalışmamızda kalibrasyonun doğrusallığı Eşitlik 1'e göre yapılmış ve Çizelge 3.1'de belirtildiği üzere doğrusallık limiti uygun olmuştur (Miller ve Ambrus, 2005; Tiryaki, 2006).

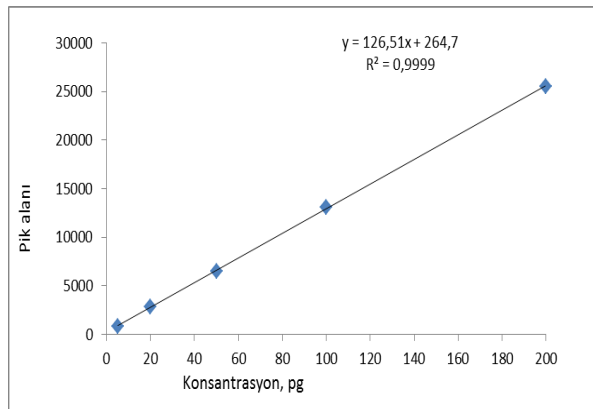
Çizelge 3.1. Chlorpyrifosun 5–200 pg/µl konsantrasyon sınırlarında çözücü (SC) ve elma matrislerindeki (MC) kalibrasyon bilgileri

Kalibrasyonun Çeşidi	Kalibrasyon/analitik fonksiyon <sup>a</sup>	Korelasyon sabiti	Oransal rezidüel standart sapma, $S_{\Delta y/\hat{y}}$
Solvent kalibrasyonu, SC	$y=138.75+ 141.18x$	0.999	0.074267458
Örnek matrisli kalibrasyon MC <sub>Golden D</sub> (1 g/ml seq)	$y =264.7+ 126.51x$	0.999	0.098870874
Örnek matrisli kalibrasyon MC <sub>Starking D</sub> (1 g/ml seq)	$y =279.4+ 127.63x$	0.999	0.095706649

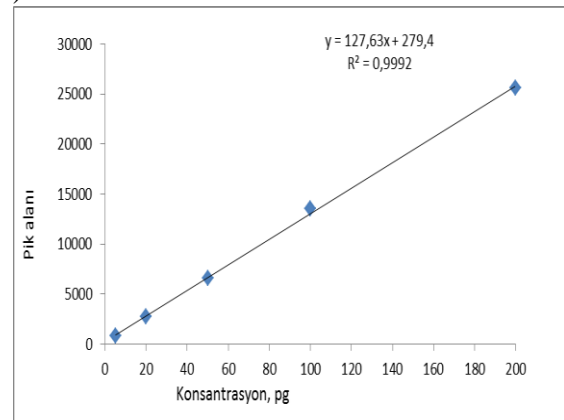
<sup>a</sup>x= LC-MS/MS sistemine enjekte edilen miktarı, y=dedektörün pik alanı tepkisi



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.1. Chlorpyrifosun SC (a) MC<sub>Golden D</sub> (b) ve MC<sub>Starking D</sub> (c) ile elde edilen kalibrasyon eğrileri

### 3.2. Kromatografik Tekrar Edilebilirlik

Chlorpyrifos'un kromatografide alıkonma zamanları tekrarlanabilirliği MC ile değerlendirilmiştir (Rashid ve ark, 2010). Chlorpyrifos standartının kromatogramda piklerin görüldüğü alıkonma zamanları sınırları ve  $MC_{Golden D}$  ve  $MC_{Starking D}$  standart sapması (% RSD) ile birlikte Çizelge 3.2'de verilmiştir.  $MC_{Golden D}$  ve  $MC_{Starking D}$  için RSD si %0.12-0.14 arasında bulunmuştur.

Çizelge 3.2. Chlorpyrifosun kromatografik tekrar edilebilirliği

Örnek Matrisi	Alıkonma Zamanı (retention time, $r_t$ ) Sınırı	Oransal Standart Sapma RSD, %
$MC_{Golden D}$	6.679-6.710	0.14
$MC_{Starking D}$	6.673-6.712	0.12

### 3.3. IDL ve EMDL Hesaplanması

Her iki elma matrisleri için chlorpyrifosun EMDL ve IDL hesaplanmıştır (Çizelge 3.3). Çizelge de görüldüğü üzere her iki EMDL değerinin de MRL değeri olan 0.5 mg/kg dan düşük olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.3. Chlorpyrifos standardının IDL ve EMDL değerleri

IDL (mg/l)* saf standart	EMDL (mg/kg) **		MRL (mg/kg)
	Örnek mat- risi $Golden D$	Örnek matrisi $Starking D$	
0.039	0.0436	0.0488	0.5

\* Eşitlik 2'ye göre ; \*\* Eşitlik 3'e göre

### 3.4. Matris Etkisi (ME) ve Matrisli Kalibrasyon

Matris etkisi, matrisli kalibrasyon (MC) kullanılarak dengelenmiştir. MC hazırlamada, analize alınan örneğin örnek eşdeğeri miktarının, MC çözeltilerindeki örnek eşdeğer miktarı ile aynı olmasına dikkat edilmiştir. Çalışmada chlorpyrifos içermeyen kontrol elma örneğine diğer örnekler gibi aynı analitik işlemler uygulanmıştır (Tiryaki, 2011). 5, 10, 20, 50 ve 200 pg/μl konsantrasyonlarda chlorpyrifos her 2 kontrol elma ekstraktları üstüne eklenmiştir. İstenen örnek eşdeğer miktarlarına uygun solüsyon elde etmek için,  $N_2$  gazı ile konsantre etme ya da seyreltme yapılmıştır. Matris içindeki chlorpyrifos pikleri, çözücü (MeCN) içindeki chlorpyrifos pikleri ile karşılaştırılmıştır.

Çalışmada SC- $MC_{Golden D}$  veri çiftinde ME değeri %9.66, SC- $MC_{Starking D}$  için ise %10.39 olarak bulunmuştur (Çizelge 3.4). LC-MS/MS sisteminde çözücü ve matrisli standartlardaki chlorpyrifosun (100 pg/μl) farklı tepkileri Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Matris etkisinin istatistiksel olarak önemli olup olmadığının değerlendirilmesinde, Eşitlik 5 ile bulunan  $t$  değerinin, %95 güven düzeyinde ve n-1 SD'li (5-1)  $t_{tablo 4, 0.05}$  verisi olan 2.77 den büyük olmasında fark önemlidir, küçük ise önemsizdir (Çizelge 3.4). SC- $MC_{Golden D}$  için  $t_{hesaplanan}=1.86 < t_{tablo}=2.77$ , SC- $MC_{Starking D}$  için  $1.73 < 2.77$  dir. Çiftleri arasındaki farklar tablo değeri %95 güven düzeyinde ve n-1 SD'li (5-1)  $t_{tablo 4, 0.05}$  verisi olan 2.77 den her iki çiftte az olduğu için matris etkisi önemsiz bulunmuştur. Ancak bazı literatürde her türlü sonuçta hesaplamının MC kalibrasyo-

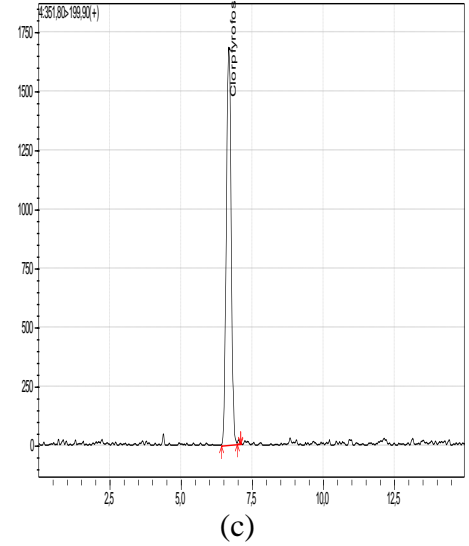
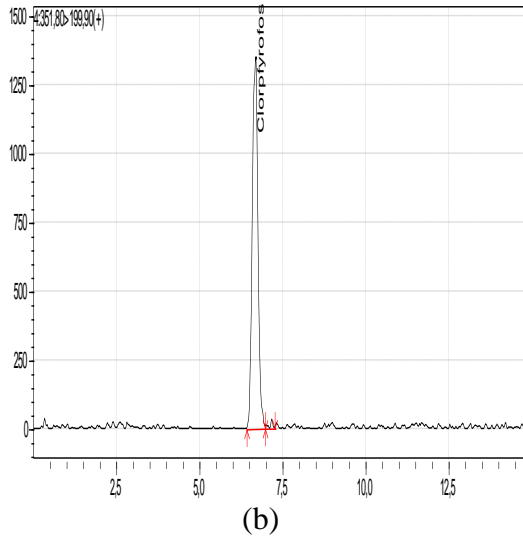
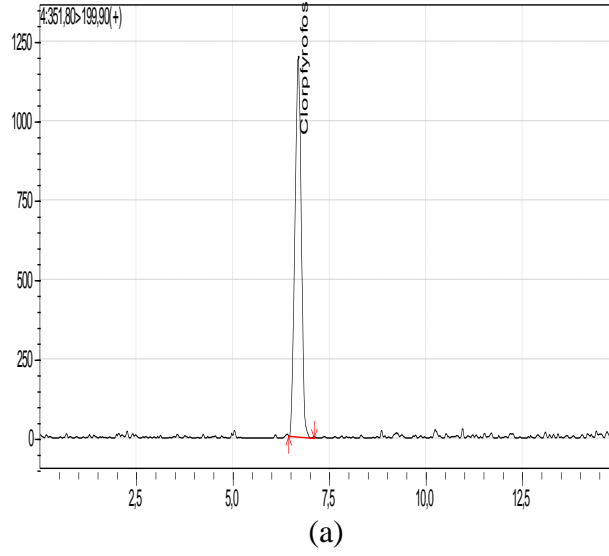
nu ile yapılması önerilmektedir. Bundan dolayı tüm değerlendirmeler ve geri kazanımlar matrisli kalibrasyonlar ile hesaplanmıştır.

Çizelge 3.4. Elma matrisi ile chlorpyrifos için oluşan matris etkisinin istatistiksel önemi

	SC-MC <sup>Golden D</sup> Karşılaştırması					SC-MC <sup>Starking D</sup> Karşılaştırması				
	Kalibrasyon Seviyeleri									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
X, enjeksiyonu yapılan miktar (pg/µl)	5	20	50	100	200	5	20	50	100	200
Y <sub>solvs</sub>	952	2911	7211	14121	28443	952	2911	7211	14121	28443
Y <sub>matrs</sub> (1 g/ml, örnek eşdeğeri)	860	2809	6498	13102	25497	853	2710	6553	13549	25592
Fark; Y <sub>matrs</sub> -Y <sub>solvs</sub> =d <sub>1</sub>	-92	-102	-713	-1019	-2946	-99	-210	-658	-572	-2851
Farkların ortalaması (d)	974.4					876.2				
Farkların standart sapması (SD)	1172.309387					1129.14999				
$t = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{S_D}$	1.858574759					1.735148368				
ME, %	9.66					10.39				

### 3.5. Geri Kazanım, Kesinlik ve Gerçeğe Yakınlık

Geri kazanım testi, 2 elma çeşiti, 3 fortifikasyon düzeyi, 5 analitik porsiyon ve kromatografiye 3 tekerrürlü enjeksiyon ile toplam 90 veri ile yapılmıştır. Örnek matrisli kalibrasyonlu olarak çalışma yürütülmüştür. MC<sup>Golden D</sup> ve MC<sup>Starking D</sup> nin chlorpyrifos analitik fonksiyonları hesaplanması Çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Her iki örnek matrisleri için QuEChERS yöntemi ile bulunan chlorpyrifos geri kazanımları ve bulunan gerçeklik (accuracy) değerleri de Çizelge 3.5’de verilmiştir. Geri kazanım oranı, geri alınan chlorpyrifos düzeyinin, uygulanan spiking düzeyine bölünmesi ile bulunur. Golden D elma örneğinde bu oran %70.87-112.99 arasında bulunmuş, ortalaması ise % 89.32 olmuştur.



Şekil 3.2. LC/MS sisteminde chlorpyrifosun (100 pg/µl) çözücünde(a) MC<sub>Golden D</sub> (b) ve MC<sub>Starking D</sub> (c) elma matrislerinde kromatogramları

Starking D örneği için ise geri kazanım oranı %69.08-100.3 arasında, ortalaması da %79.82 olmuştur. Kesinlik (precision,tekrarlanan ölçümlerin yakınlık derecesi), geri alımın RSD değeri ile nitelendirilir. Bu değer Golden D örneği için %8.36-14.03 arasında, Starking D örneği için %1.96-12.88 arasında olmuştur (Çizelge 3.5). Chlorpyrifos için tüm metodun (her iki elma matrisi ve 3 fortifikasyon seviyesi) geri kazanımı %84.60, RSD si ise %15.68'dir (n=90). Geri kazanım oranları gerekli olan aralığa (%70-120) ve tekrar edilebilirlik (repeatability) kabul oranı da gerekli olan değere (RSD ≤%20) uygun bulunmuştur (SANTE, 2017).

Aksu (2007) ve Aysal ve ark. (2007) yaptıkları çalışmalarda geri kazanım oranlarını SANTE (2013) limitleri ile uyumlu bulmuşlardır. Ayrıca Lehotay ve ark. (2005), Lesueur ve ark. (2008), Vryzas ve ark. (2008) ve An ve Shin (2011) yaptıkları çalışmalarda, sırasıyla, %95±10 arasında, %70-110 arasında, %60-110 arasında ve %76.40-120 arasında geri kazanım oranı bulmuşlardır. Bu değerler yukarıda belirtildiği gibi SANTE (2013) de verilen geri kazanım oranları ile uygunluk göstermektedir.

Çizelge 3.5. QuEChERS yöntemiyle gerçekleştirilen geri kazanım testinde chlorpyrifos için bulunan, geri kazanım, RSD ve gerçeklik verileri

Fortifikasyon mg/kg	Kod	Matriks <sup>Golden D</sup>					Matriks <sup>Starking D</sup>				
		Bulunan, mg/kg	Geri alım Q, %	SD	RSD %	Gerçeklik %	Bulunan, mg/kg	Geri alım Q, %	SD	RSD %	Gerçeklik %
0,05	F <sub>1/I</sub>	0.0488	87.68	7.35	9.47	77.65	0.0361	72.18	1.37	1.96	70.34
	F <sub>1/II</sub>	0.0354	70.87				0.0345	69.08			
	F <sub>1/III</sub>	0.0357	71.41				0.0356	71.31			
	F <sub>1/IV</sub>	0.0414	82.78				0.0350	70			
	F <sub>1/V</sub>	0.0375	75.51				0.0345	69.11			
<i>Ortalama</i>	F <sub>1</sub>	0.0388	77.65				0.0351	70.34			
0,50	F <sub>2/I</sub>	0.4674	93.48	12.25	14.03	87.32	0.4125	82.48	10.09	12.88	78.32
	F <sub>2/II</sub>	0.3793	75.87				0.3493	69.87			
	F <sub>2/III</sub>	0.3820	76.41				0.352	70.41			
	F <sub>2/IV</sub>	0.5245	104.9				0.4697	93.95			
	F <sub>2/V</sub>	0.4295	85.9				0.3745	74.9			
<i>Ortalama</i>	F <sub>2</sub>	0.4366	87.32				0.3916	78.32			
5,00	F <sub>3/I</sub>	5.647	112.9	8.61	8.36	102.99	5.015	100.3	7.89	8.70	90.79
	F <sub>3/II</sub>	4.999	99.98				4.299	85.98			
	F <sub>3/III</sub>	5.32	106.4				4.702	94.05			
	F <sub>3/IV</sub>	5.285	105.7				4.686	93.72			
	F <sub>3/V</sub>	4.4985	89.97				3.9985	79.97			
<i>Ortalama</i>	F <sub>3</sub>	5.1496	102.9				4.5395	90.79			
Geri alımların ortalaması		89.32				11.75				79.82	
Tüm metodun geri alım (n:90):		%84.60				RSD: %15.68					

## Sonuç

Metot validasyonu ISO 17025 ve OECD-GLP kalite sistemlerinde vazgeçilemeyen bir gerekliliktir. Pestisit kalıntı analizlerinde kullanılan tüm metotlar rutin örnek analizlerinden önce valide edilmelidir. Herhangi bir metot çok modern laboratuvarlarda kullanılsa bile, MV iç-kontrol için bir zorunluluktur. Çalışmada Golden D ve Starking D örnekleri chlorpyrifos ile 3 farklı seviyede spike edilerek 5 tekrarlı analiz edilmiştir. Geri alım (%), kesinlik (%RSD), gerçeklik, doğrusalılık (kalibrasyon ve analitik fonksiyon) gibi bazı MV parametreleri olması gereken SANTE limitleri içinde olmuştur. Bu çalışma QuEChERS metodunu uygulayıp, LC-MS/MS ile analizlerin yürütülmesi ile elmalarda chlorpyrifos kalıntı analizlerinin yapılabilmesi için beklentileri karşılamış ve amacına ulaşmıştır.

## Teşekkür

Bu tez çalışması Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Proje numarası: FBA-2014-389.

**Kaynakça**

- Aksu P., 2007. Meyve ve Sebzelerdeki Pestisit Kalıntılarının Tayininde Gaz Kromatografisi/ Kütle Spektrometresi (GC/MS) ile Çoklu Kalıntı Analiz Yönteminin Geliştirilmesi. s:379.
- Ambrus A., 2004. Reliability of Measurements of Pesticide Residues in Food. Accreditation Quality Assurance, 9: 288-304.
- An E.M., Shin H.S., 2011. Gas Chromatographic Determination of Pesticide Residues Using Electron-capture Detector and Mass Spectrometry. Food Science and Biotechnology 20 (5): 1299-1306.
- Anastassiades M., Lehotay S.J., Stajnbaher D., Schenck F.J., 2003. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and Dispersive Solid-Phase Extraction for the Determination of Pesticide Residues in Produce. Journal of AOAC International 86:412–431.
- Anonim, 1999. AOAC/FAO/IAEA/IUPAC., Guidelines for Single-laboratory Validation of Analytical Methods for Trace-level Concentrations of Organic Chemicals Expert Consultation Meeting, Miskolc, Hungary. 21 February 2016, [http://www.iaea.org/trc/pest-qa\\_val\\_guide.pdf](http://www.iaea.org/trc/pest-qa_val_guide.pdf).
- Anonim, 2002. Community Methods of Sampling for The Official Control of Pesticide Residues in and on Products of Plant and Animal Origin and Repealing. Commission Directive 79/700/EEC. <https://www.fsvps.ru/fsvps-docs/ru/usefulinf/files/es2002-63.pdf>
- Anonim, 2016. Aydın Gıda Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü. <http://aydin.tarim.gov.tr/Duyuru/138/Bakanligimizca-Chlorpyrifos-Ethyl-Aktif-Maddesi-Iceren-Urunler-Yasaklandi>. Erişim: 01.06.2016
- Aysal P., Ambrus A., Lehotay S.J., Cannavan A., 2007. Validation of an efficient method for the determination of pesticide residues in fruits and vegetables using ethyl acetate for extraction. Journal of Environmental Science and Health Part B 42: 481-490.
- Durmaz, 2016. Elmalarda QuEChERS Yöntemi ile Chlorpyrifos Analizi İçin Metot Validasyonu. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, (Basılmamış), Yüksek Lisans tezi,s.52
- Ellison S., L. R., 2006. In Defence of Correlation Coefficient. Accred. and Qual. Assurance, 11: 146-152.
- Gonzales A.G., Herrador M.A., Asuero A.G., Sayago A., 2006. The Correlation Coefficient Attack Again. Accred. and Qual. Assurance, (11): 256-258.
- Huber W., 2004. On the Use of Correlation Coefficient for Testing the Linearity of Calibration Function. Accred. and Qual. Assurance, 9:726.
- Kanrar B., Mandal S., Bhattacharyya A., 2010. Validation and Uncertainty Analysis of A Multi Residue Method for 42 Pesticides in Made Tea. Journal of Chromatography A, 1217: 1926–1933.
- Lehotay S.J., Mařtovská K., Lightfield A.R., 2005. Use of Buffering and Other Means to Improve Results of Problematic Pesticides in a Fast and Easy Method for Residue Analysis of Fruits and Vegetables. Journal of AOAC International. 88(2): 615-629.

- Lesueur C., Knittl P., Gartner M., Mentler A., Fuerhacker M., 2008. Analysis of 140 Pesticides from Conventional Farming Foodstuff Samples After Extraction with the Modified QuEChERS Method. *Food Control* 19: 906-914.
- Miller J.N., Ambrus A., 2005. Significance Test 1, Statistics in Calibration Analysis, I and II. Manual on Basic Statistics. In Lectures Database, FAO/IAEA Workshop on Introduction to QC/QA Measures in Pesticide Residue Analytical Laboratories, Seibersdorf, Vienna, Austria.
- SANTE, 2017. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed (SANTE/11813/2017). [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_2017-11813.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2017-11813.pdf).
- Rashid A., Nawaz S., Barker H., Ahmad I., Ashraf M., 2010. Development of a Simple Extraction and Clean-Up Procedure for Determination of Organochlorine Pesticides in Soil Using Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1217: 2933–2939.
- Singh S.B., Foster G.D., Khan S.U., 2007. Determination of Thiophanate Methyl and Carbendazim Residues in Vegetable Samples Using Microwave-Assisted Extraction. *Journal of Chromatography A* 1148: 152–157.
- Thompson M., Ellison S.L.R., Wood R., 2002. Harmonized Guidelines for Single Laboratory Validation of Methods of Analysis. *Pure and Applied Chemistry* 74(5): 835–855.
- Tiryaki O., Baysoy D., 2006. Estimation of Sample Processing Uncertainty for Chlorpyrifos Residue in Cucumber. *Accreditation and Quality Assurance* 10 (10): 550-553.
- Tiryaki O., 2006. Method validation for the analysis of pesticide residues in grain by thin-layer chromatography. *Accreditation and Quality Assurance*, 11(10):506-514.
- Tiryaki O., 2011. Pestisit Kalıntı Analizlerinde Kalite Kontrol (QC) ve Kalite Güvencesi (QA) Nobel Yayın No: 1635, Fen Bilimleri: 116, Nobel Bilim ve Araştırma Merkezi Yayın No:73.
- Vryzas Z., Myresiotis C., Papadakis E., Kyrgidou A., Papadopoulou- Mourkidou E., 2008. Tobacco Matrix Effect in Carbamate Residues Analysis. Annual Conference of the Mediterranean Group of Pesticide Residue (MGPR); Chemicals and their Residues in Food and Water: New Scenarios of the Modern Sustainable Agricultural Production, Proceedings Book, Piacenza-Italy. 58 p.



## Bayramiç Beyazı Nektarin Çeşidinde Farklı Uygulamaların Depolama ve Pazarlama Kalitesine Etkileri

Nihal Kesmen<sup>1</sup>, Kenan Kaynaş<sup>2\*</sup>

<sup>1-2</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü

19.04.2018 Geliş/Received, 12.10.2018 Kabul/Accepted

### Özet

Bu çalışmayla Bayramiç Beyazı nektarin meyvesinin kalitesinin korunması ve depolama süresinin uzatılmasıyla pazarda daha fazla yer alması hedeflenmiştir. Bu amaç kapsamında uygun şartları sağlayan meyveler hasat edilerek 0°C sıcaklık ve %90-95 oransal nem içeren soğukta 50 gün süreyle depolanmıştır. Depolamada; herhangi bir uygulama yapılmadan plastik kasalar içerisinde (kontrol), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ambalaj (MAP1) içerisinde, özel su buharı geçirgenliğine sahip (polipropilen + ethylvinilin) LDPE (MAP2) ambalaj materyali içerisinde son olarak MAP1 ve MAP2 uygulamalarına ek ambalaj içerisine yerleştirilen etilen emici özelliği bulunan özel pedler (ethylene sachet) uygulamalarına tabi tutulmuşlardır. . Muhafaza süresince 25 gün aralıkla bazı meyve özellikleri incelenmiş, MAP ambalajlar içerisindeki O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve içsel etilen sentezi ölçülmüştür. Bulgularımıza göre; farklı MAP koşullarında meyvelerin yaşlanmalarının kontrol meyvelere göre geciktirildiği sonucuna varılmıştır. İncelenen kalite parametreleri bakımından uygulamalar bazında en iyi sonuç içerisine etilen pedi konulan özel geçirimli LDPE (polipropilen + ethylvinilin) torbalar içerisinde muhafaza edilen meyvelerde saptanmıştır. Sonuç olarak; Bayramiç Beyazı nektarin meyveleri 0°C sıcaklık ve %90-95 oransal nem koşullarında açıkta 25-30 gün depolanırken MAP2 uygulaması ile depolama süresini 50-60 güne uzatmak mümkün olmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Bayramiç beyazı, nektarin, MAP, depolama, kalite

## Effects of Different Treatments on Storage and Marketing Quality of Bayramiç Beyazı Nectarine Variety

### Abstract

The aim of this study is to protect the quality of Bayramiç Beyazı nectarines and to take more places in the market by extending the storage period. For this purpose, the fruits that meet the appropriate conditions are harvested and stored in cold storage with 0°C temperature and 90-95% relative humidity for 50 days. Fruits in plastic boxes without any treatment (control), in low density polyethylene (LDPE) packaging (MAP1), in LDPE (MAP2) packaging material with special water vapor permeability (polypropylene + ethylvinilin) and finally ethylene

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Kenan Kaynaş

(e-posta:k\_kaynas@comu.edu.tr)

Bu makale Nihal Kesmen'in tez konusu kapsamında yazılmıştır.

sachet which is ethylene absorptive property placed in the package in addition to MAP1 and MAP2 treatments were stored. During the storage period, some fruit characteristics were examined at 25 days intervals, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and internal ethylene synthesis in the MAP packages were measured.

According to the results obtained, the aging of the fruits was delayed compared to the control fruits in different MAP conditions. In terms of the quality parameters examined, the best results on the basis of the treatments were found in the fruits with special permeable LDPE (polypropylene + ethylvinilin) bags containing ethylene absorbency. As a result, it was determined that it is possible to extend the storage period to 50-60 days by treatment of MAP2 while Bayramiç Beyazı fruits were stored for 25-30 days at 0° C and 90-95% relative humidity conditions.

**Keywords:** Bayramiç beyazı, nectarine, MAP, storage, quality

## 1. Giriş

Şeftali ile aynı botanik sınıf içerisinde yer alan nektarinler *Prunus persica* var. *Nucipersica* Schneid. veya *Prunus persica* var. *nectarine* Maxim olarak adlandırılmaktadır (Bailey, 1963). Dünya şeftali ve nektarin üretim miktarı 25 milyon ton civarında olup, 14,5 milyon ton üretimi ile Çin en fazla üretim yapan ülkedir. Türkiye 475 bin ton üretimi ile dünyada 7.sırada yer almaktadır (Anonim, 2016a). Türkiye nektarin üretimi 89 bin ton olup, bunun %25'i Çanakkale ilinde üretilmektedir (Anonim, 2016b). Çanakkale ilinin nektarin üretiminde ilk sırada yer alması ekolojik koşullarının uygun olması, üreticilerin tüketici isteklerine göre yeni çeşitleri pazara sunması ve 17.09.2010 tarihinde Bayramiç Beyazı ismiyle T.C. Türk Patent Enstitüsü tarafından alınan Coğrafi İşaret Tescil Belgesi'nin sonucudur.

Bayramiç Beyazı, Çanakkale ili Bayramiç ilçesinde yoğun olarak yetiştirilen kendine verimli, yöresel bir çeşit olup, vejetasyon süresi iklim koşullarına bağlı olarak 250-275 gündür. Yörede tohumdan üretim yapıldığı için erkenci, orta ve geçici olarak nitelendirilen tipleri mevcuttur. Çiçeklenme başlangıcı 15 Mart - 15 Nisan, tam çiçeklenme 20 Mart – 20 Nisan tarihleri arasında, meyve olgunlaşması 22 Temmuz – 30 Ağustos tarihleri arasında gerçekleşmektedir. Meyveler hasat zamanında yeşil renkli olup, zamanla açık sarı rengine dönüşmektedir. Ağacın güney ve batı kesimindeki meyvelerde hafif kırmızı yanak yapmaktadır. Ortalama meyve ağırlığı 30 – 62 g, meyve çapı 40 – 50 mm, meyve eti oranı %87-91 arasında değişmektedir. Meyve eti çekirdeğe yapışık olup, beyaz renklidir. Meyve etinin beyaz renkli olması ve çok zengin aromatik bileşenlere sahip olması nedeniyle tüketiciler tarafından özellikle tercih edilmektedir (Anonim, 2011). Bayramiç Beyazı nektarinin yapraklarında yapılan çalışma sonuçlarına göre alkol dehidrogenaz izoenzim sisteminde tek lokusta 1 adet allel, malat dehidrogenaz izosisteminde 6 adet allel, peroksidaz izoenzim sisteminde 2 adet allel içerdiği saptanmıştır (Yılmaz, 2004; Şeker ve ark., 2005; 2007). Aynı araştırmacılar Bayramiç Beyazı meyvelerinin meyve ve çekirdek ağırlığı ile meyve boyutları bakımından diğer şeftali ve nektarinlerden daha küçük meyvelere sahip olduğu, buna karşılık tat ve aromasının diğer meyvelerden daha fazla olduğu sonucuna varmışlardır.

Bayramiç yöresinde yetiştirilen Bayramiç Beyazı nektarin meyvelerinde diğer bölgelere göre aroma bileşenlerinden C6 bileşikler ve laktonların diğer aroma bileşenlerine göre daha fazla bulunduğu ve bu nedenle yöredeki meyvelerin kendine özgün aromaya sahip olduğunun bir göstergesi olarak işaret edilmiştir. Diğer taraftan aromatik madde içeriği yönünden bunlardan başka esterler, aldehitler ve terpenlerin de bulunduğu ve hemen tüm aroma maddeleri

yönünden klasik Cardinal şeftali ve Armking nektarin çeşitlerine göre daha yüksek miktarlarda aroma bileşeni içerdiği saptanmıştır (Kaynaş, 2018).

Nektarin için en uygun hasat parametresi olarak meyve büyüklüğünün özgün değerlere ulaşması, zemin renginin yeşilden hafif sarıya doğru dönmesi, ideal meyve eti sertliğine ve suda çözünebilir kuru madde değerine ulaşması ile aromasının artması gerektiği belirtilmiştir (Shane, 2002). Nektarinlerde olgunlaşma ile birlikte hücreler arası tutunmanın, hücrelerin turgor basıncının ve dolayısıyla hücrelerin dayanıklılığının azaldığı tespit edilmiştir (Haerker, ve Sutherland, 1993). Nektarinler için en uygun depolama koşulları çeşitlere göre değişmekle birlikte  $-1^{\circ}\text{C}$  ile  $0^{\circ}\text{C}$  arasındaki sıcaklıklar ve %90-95 depo içi oransal nem koşullarıdır (Crisosto ve ark., 2005). Buna bağlı olarak meyvelerin soğukta muhafazasına etki eden faktörlerden düşük sıcaklıkta depolama ve sonrasında raf ömrü süresince karşılaşılan iç kahverengileşmesi, yünlüleşme, su kaybı ve yaşlanmadan kaynaklanan bozukluklardır (Özelkök ve ark., 1997).

Modifiye atmosfer paket (MAP) depolama, ürünlerin farklı kimyasal yapıda ve farklı  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  ve su buharı geçirgenlik değerlerine sahip plastik torbalar veya filmler ile paketlenmesi sonucu paketler içerisinde ürünlerin solunumu ile ortamda kısmi olarak  $\text{O}_2$  miktarının azalması,  $\text{CO}_2$  miktarının artması nedeniyle ürünlerin solunum hızı, etilen sentezinin azaltılması prensibine dayanmaktadır. Ayrıca farklı düzeyde su buharı geçirgenliğine sahip olmaları nedeniyle MAP'lerde su kaybı da azaltılmaktadır (Kitinoja ve Kader, 1995; Batu ve ark., 1996). Modifiye atmosfer paket (MAP) teknolojisi ürünlerin iç ve dış kalitelerinin korunması ve raf ömürlerinin uzatılmasında etkili bir teknolojidir (Taş ve Ayhan, 2005). Nektarin çeşitlerinin MAP koşullarında depolanmasına yönelik yapılan çalışmalarda meyvelerin daha uzun süre depolandığı ve kalite kayıplarının azaldığı belirtilmiştir (Zoffoli ve ark., 2001; Akbudak ve Eriş, 2004).

Bayramiç Beyazı nektarin çeşidi yörede önemli bir ekonomik değerdir. Diğer yandan Coğrafi İşaret Tescili aldıktan sonra iç pazar talebi artmış ve birim fiyatı yükselmiştir. AB bünyesinde halen devam eden Coğrafi İşaret Tescili başvurusu sonucu dış pazarlardan da bu talebin artması beklenmektedir. Bu çalışma ile Bayramiç Beyazı nektarin çeşidinin pazara hazırlama şekli ve bununla birlikte en az kayıpla soğukta muhafaza süresini uzatma yöntemlerinin karşılıklı araştırılması amaçlanmıştır.

## **2. Materyal ve Yöntem**

### **2.1. Materyal**

Çalışmada materyal olarak Çanakkale Bayramiç ilçesinde Coğrafi İşaret Denetimi amacıyla seçilen özel bir üretici bahçesinden  $6 \times 6$  m dikim aralıklarına sahip, tohumdan yetiştirilmiş, 9-10 yaşlarındaki ağaçlardan, 8 Ağustos 2017 tarihinde sert olum döneminde hasat edilen meyveler kullanılmıştır. Depolamaya geçmeden önce büyüklük, zararlanma, berelenme gibi belirtiler gösteren meyveler seçilerek deneme dışında bırakılmıştır.

### **2.2. Metot**

Hasat edilen meyveler aynı gün Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Bahçe Bitkileri Bölümü Soğuk Depo tesislerine getirilmiştir. Depolama çalışmaları  $0^{\circ}\text{C}$  sıcaklık ve %90-95 oransal nem içeren mekanik soğutmalı araştırma odalarında yürütülmüştür. Hasattan

sonra meyveler 24 saat önsoğutma yapılarak meyve sıcaklığı 4°C'ye düştükten sonra MAP ambalajlar içerisine alınmıştır. Depolama çalışmalarında;

1. Kontrol: (Hiçbir uygulama yapılmadan plastik kasalar (5 kg kapasiteli) içerisinde)
2. MAP I: LDPE torbalarda, plastik kasalar içerisinde)
3. MAP I + Ethylene: LDPE torba içerisinde 1 adet etilen emici ped eklenerek, plastik kasalar içerisinde)
4. MAP II: Özel su buharı geçirgenliğine sahip LDPE torba içerisinde, plastik kasalar içerisinde)
5. MAP II + Ethylene: Özel su buharı geçirgenliğine sahip LDPE torba içerisinde 1 adet etilen emici ped eklenerek, plastik kasalar içerisinde) olmak üzere 5 farklı uygulama yapılmıştır.

Aynı soğuk depoya alınan meyvelerde başlangıçta ve depolamadan 25 ve 50 gün sonra bazı kalite özelliklerindeki değişimler saptanmıştır.

### 2.2.1. İncelenen Özellikler:

**Meyve Eti Sertliği (MES):** Meyvelerin ekvatorial düzleminden karşılıklı olarak yaklaşık 1.0 cm çaplı kabuk çıkarılan bölgeye 8 mm çapında uca sahip olan Effe-gi tipi el penetrometresi yardımıyla kuvvet uygulayarak "kg" cinsinden ölçülmüştür.

**Suda Çözünbilir Kuru Madde (SÇKM) (%):** Çalışmada kullanılan farklı uygulamalara ait meyvelerin çıkarılmış pürelerinden elde edilen birkaç damla meyve suyunda "Atago Pal 1" model digital refraktometre yardımıyla "%" olarak direk okuma yapılmıştır.

**Titre Edilebilir Toplam Asitlik (TETA) (%g sitrik asit):** Meyve örneklerinin püresinden alınan 10 g'lık örneklerin pH metre yardımıyla NaOH ile nötralizasyonu sonucu saptanmış ve etkin asit formu olan sitrik asit cinsinden değerlendirilmiştir (Cemeroğlu, 1992).

**Meyve Renk Değişimi ve Parlaklık;** Başlangıç ve depolama süreleri sonunda meyve kabuk rengindeki değişimler "Minolta CR-400 Kolorimetre" yardımıyla ölçülmüş olup sonuçlar L\*, a\*, b\* değerleri cinsinden ifade edilmiştir (McGuire, 1992).

**Depolama Süresince MAP Ambalajlar İçindeki O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> oranı (%):** Depolama çalışmaları içerisinde kullanılan MAP tiplerinde ambalajlar içindeki O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> oranları 25 gün depolamadan sonra "PBI Gas Dansensor" cihazı yardımıyla ölçülmüş ve tekerrür ortalamaları kullanılmıştır.

**Etilen Miktarı (ppm):** Bu amaçla, farklı ambalajlar içerisindeki meyvelerin etilen üretim miktarları depolamanın 25. gününde ICA 56 model etilen ölçüm cihazı yardımıyla doğrudan ölçülmüş ve tekerrür ortalamaları verilmiştir.

### 2.2.2. Verilerin Değerlendirilmesi:

Depolama çalışmaları; her tekerrürde 25 meyve olacak şekilde, 3 tekerrürlü faktöriyel deneme deseni şeklinde uygulanmıştır. Denemeden elde edilen veriler SAS versiyon 9.0 istatistik paket programında varyans analizine tabi tutulmuş, istatistiki olarak önemli bulunan ortalama değerler LSD çoklu karşılaştırma testiyle p<0,05 düzeyinde değerlendirilmiştir.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Bayramiç Beyazı nektarin çeşidinin farklı MAP koşullarda 50 gün soğukta muhafazasında meyve eti sertliğinde (MES) saptanan değişimler Çizelge 3.1'de verilmiştir. Buna göre, depolama süresince tüm uygulamalarda MES azalma göstermiştir. Bu azalma p<0.05 düzeyinde önemli bulunmuştur. Başlangıçta 6.253 kg olan MES değeri 25 gün sonra ortalama 6.122 kg ve 50 gün sonra 5,315 kg değerine düşmüştür. Başlangıç ve 25.gün ortalama MES

değerleri aynı sınıf içerisinde yer alırken, 50.gün değeri farklı istatistiki grup içerisinde yer almıştır. Meyve eti sertliğindeki azalma 25.günden sonra belirginleşmiştir. Farklı MAP uygulama ortalamaları arasındaki farklılıkta istatistiki anlamda önemli ( $p<0.05$ ) bulunmuştur. Bulgularımıza göre en fazla yumuşama kontrol meyvelerinde, en az yumuşama ise içerisine etilen emici ped konulan özel geçirimli MAP2 torbalar içerisinde muhafaza edilen meyvelerde saptanmıştır. Ancak depolama süresince MES'nin azalması ambalaj uygulamalarına göre farklılık göstermiştir. Diğer deyimle süre  $\times$  uygulama interaksyonu önemli ( $p<0,05$ ) bulunmuştur. Bu sonuçlar farklı gaz (su buharı,  $O_2$  ve  $CO_2$ ) geçirgenliklere sahip torbalar içerisinde bulunan meyvelerde metabolizma hızının daha yavaş olduğunun bir göstergesidir. Meyvelerde sertliği ifade eden pektin metabolizmasında etkin olan pektin esteraz, pektinaz gibi enzimlerin aktivitelerinin MAP koşullarında azalması sonucu sertliğin daha iyi korunduğu açıklanabilir (Kaynaş, 2017). Diğer yandan MAP koşullarında doğal olarak su kaybının azalması da bu sonucu doğurmaktadır (Haerker ve Sutherland, 1993; Kitinoja ve Kader, 1995; Batu ve ark., 1996).

Çizelge 3.1. Bayramiç beyazı nektarin çeşidi meyvelerinin depolanmasında farklı MAP uygulamaların depolama süresince meyve eti sertliğindeki değişimlere etkisi (kg)

Uygulamalar	Başlangıç	25.gün	50.gün	Uygulama Ort.
Kontrol	6,253 bc	5,653 def	4,640 h	5,515 C
MAP 1	6,253 bc	6,420 ab	5,213 fg	5,962 B
MAP 1+Etilen	6,253 bc	6,006 bcde	4,980 gh	5,746 BC
MAP 2	6,253 bc	5,746 cde	5,593 ef	5,864 B
MAP 2+Etilen	6,253 bc	6,786 a	6,153 bcd	6,397 A
Depo. Süre Ort.	6,253 A	6,122 A	5,315 B	0,294
LSD	0.228			
LSD (Uyg.x Süre)	0,502			

Bayramiç Beyazı nektarin meyvelerinin depolanmasında farklı MAP uygulamalarının depolama süresince suda çözünebilir kuru madde (SÇKM) değişimi üzerine etkileri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Bulgularımıza göre depolama süresince SÇKM oranında depolamanın ilk döneminde belirginleşen artış depolama sonuna kadar devam etmiştir. Başlangıçta %9,866 olan SÇKM oranı, ilk 25 günde ortalama %11,073, 50.günde ortalama %10,707 olarak saptanmıştır. Başlangıca göre bu artış istatistiki anlamda  $p<0,05$  düzeyinde önemli olmuştur. Kontrole göre MAP uygulamaları ortalama değerleri arasındaki farklılık da önemli ( $p<0,05$ ) bulunmuştur. Ancak MAP uygulamalarının hepsi kontrol meyvelerinden farklı olarak aynı sınıf içerisinde yer almıştır. Depolama süresince SÇKM değerindeki değişimler depolama uygulamalarına göre farklılık göstermiş ve interaksiyon ortalama değerleri arasında  $p<0,05$  düzeyinde önemlilik saptanmıştır. Klimakterik olmayan nektarin ve şeftalilerde hasattan sonra meyve depo maddelerindeki şekerlere dönüşüm ve meyvelerdeki su kaybı nedeniyle SÇKM oranında artış kaçınılmazdır. Ancak bu artışın uzun süre devam etmemesi hatta depolamanın bir döneminden sonra azalması meyvelerde SÇKM'yi oluşturan şekerlerin solunumda kullanılmaları nedeniyle (Shane, 2002; Crisosto ve ark., 2005; Kaynaş, 2017).

Bulgularımızda bu değerlendirmeyi destekler niteliktedir. Çalışmada kullanılan MAP ambalajlarının olgunlaşma ve yaşlanmayı geciktirmesi nedeniyle, depolamanın ikinci döneminde SÇKM'lerin solunumda kullanılmaları daha düşük oranlarda gerçekleşmiştir.

Çizelge 3.2. Bayramiç beyazı nektarin meyvelerinin depolanmasında farklı map uygulamalarının depolama süresince SÇKM değişimine etkileri (%)

Uygulamalar	Başlangıç	25.gün	50.gün	Uygulama Ort.
Kontrol	9,866 d	12,940 a	11,826 b	11,544 A
MAP 1	9,866 d	10,773 cd	9,880 d	10,173 B
MAP 1+Etilen	9,866 d	10,253 cd	10,053 d	10,057 B
MAP 2	9,866 d	10,646 cd	10,673 cd	10,395 B
MAP 2+Etilen	9,866 d	10,753 cd	11,106 bc	10,575 B
Depo. Süre Ort.	9,866 B	11,073 A	10,707 A	
LSD	0,469			0,606
LSD (Uyg.xSüre)	1,051			

Bayramiç Beyazı meyvelerinin soğukta depolanmasında farklı MAP uygulamalarının depolama süresince titre edilebilir toplam asitlik miktarındaki (TETA) değişimler üzerine etkileri Çizelge 3.3'de özetlenmiştir. Bulgularımıza göre depolama süresince tüm uygulamalarda TETA değerlerinde azalma saptanmıştır. Başlangıçta %1,09 olan TETA değeri 25.günde ortalama %0,912 ve 50.günde ortalama %0,644 değerine düşmüştür. Depolama süresi ortalama değerleri arasındaki bu farklılık istatistik olarak önemli ( $p<0,05$ ) bulunmuştur. Çalışmada kullanılan farklı MAP uygulamaları ortalama TETA değerleri arasındaki farklılık da  $p<0,05$  düzeyinde önemli olmuş ve uygulamaların ortalama değerleri kontrol meyvelerinin ortalama değerlerinden farklı sınıflar içerisinde yer almışlardır. Uygulama ortalamaları yönünden TETA değerinde en az azalma MAP2 + Etilen pedi ve MAP1 + Etilen pedi uygulamalarında saptanmıştır. Modifiye atmosfer ambalajlar içerisinde etilen absorbantlarının konulması asitlik kaybını önemli derecede azaltmıştır. Ancak depolama süresi x uygulamalar interaksyonu önemli olmuş, MAP uygulamalarının TETA değerlerindeki değişimi depolama sürelerine göre önemli ( $p<0,05$ ) farklılık göstermiştir. Şekerlerle birlikte ürün tadı üzerine etkili olan organik asitlerin depolama süresince azalması, bunların metabolizmada etkin kullanılmalarının bir göstergesidir. Genel olarak solunumda kullanılmaları, katyonların nötrleşmesinde, bazı durumlarda şeker ve diğer organik madde sentezinde kullanılmaları ve hücrelerde tuz şeklinde kristalleşmeleri nedeniyle depolama sürecinde azalma görülmektedir (Ağar ve ark., 1994; Koyuncu ve Çavuşoğlu, 2001; Kaynaş, 2017). Farklı MAP koşullarında depolanan Bayramiç Beyazı meyvelerinde kontrole göre TETA değerinin daha iyi korunması MAP içerisinde normale göre artış gösteren CO<sub>2</sub> ve düşen O<sub>2</sub> oranından kaynaklanmaktadır (Ulrich, 1970; Wills ve ark., 1981; Karaçalı, 2012; Kaynaş, 2017).

Çizelge 3.3. Bayramiç beyazı nektarin çeşidinde farklı uygulamaların depolama süresince TETA miktarı değişimi üzerine etkileri (%)

Uygulamalar	Başlangıç	25.gün	50.gün	Uygulama Ort.
Kontrol	1,0914 a	0,6914 g	0,6235 ij	0,80212 D
MAP 1	1,0914 a	1,0117 d	0,6305 hı	0,91120 B
MAP 1+Etilen	1,0914 a	1,0481 b	0,6101 j	0,91656 A
MAP 2	1,0914 a	0,7866 e	0,7122 f	0,86341 C
MAP 2+Etilen	1,0914 a	1,0251 c	0,6439 h	0,92013 A
Depo. Süre Ort.	1,0914 A	0,9126 B	0,6440 C	
LSD	0,006			0,007
LSD (Uyg.xSüre)	0,013			

Bayramiç Beyazı nektarin çeşidinde farklı uygulamaların depolama süresince meyve kabuk renginin açıklığı-koyuluğunu ifade eden L\* değişimleri üzerine etkileri Çizelge 3.4'te verilmiştir. Buna göre, depolama süresince tüm uygulama ortalamalarında meyve kabuk L\* değerinde bir artış gözlenmiştir. Başlangıçta 56,976 olan L\* değeri, 25.günde ortalama 58,153 ve 50.günde de ortalama 63,280 olarak saptanmıştır. Başlangıca göre bu artışlar istatistiki anlamda  $p < 0,05$  düzeyinde önemli olmuştur. Meyve kabuğunun L\* değeri, 100'e yaklaştıkça maksimum değerini almakta ve bu renge gönderilen ışığın %100'ünün yansımaya esasına dayanmaktadır (Abbott, 1999).

Çizelge 3.4. Bayramiç beyazı nektarin çeşidinde farklı uygulamaların depolama süresince meyve kabuk L\* değeri üzerine etkileri

Uygulamalar	Başlangıç	25.gün	50.gün	Uygulama Ort.
Kontrol	56,976 f	56,883 f	67,754 a	60,537 A
MAP 1	56,976 f	59,141 def	65,129 b	60,415 A
MAP 1+Etilen	56,976 f	57,820 ef	61,758 c	58,851 B
MAP 2	56,976 f	59,454 cde	60,656 cd	59,028 B
MAP 2+Etilen	56,976 f	57,467 ef	61,106 cd	58,516 B
Depo. Süre Ort.	56,976 C	58,153 B	63,280 A	
LSD	1,058			1,366
LSD (Uyg.xSüre)	2,366			

Başlangıç, 25. gün ve 50.gün depolama süresi ortalamalarının  $L^*$  değerleri farklı istatistiki gruplar içerisinde yer almıştır. Depolama süresince meyve kabuk  $L^*$  değerindeki değişimler depolama uygulamalarına göre farklılık göstermiştir. Bulgularımıza göre uygulama ortalamaları bakımından kontrol meyvelerinin meyve kabuk  $L^*$  değeri en fazla olurken, içerisine etilen absorbantı konulan özel geçirimli LDPE torbalar içerisinde muhafaza edilen meyvelerde en düşük meyve kabuk  $L^*$  değeri tespit edilmiştir. Buna karşılık uygulama ortalamaları bakımından kontrol ve MAP 1 uygulamasına ait meyveler aynı istatistiki grupta yer alırken, sonraki uygulamalar da farklı bir istatistiki grup içerisinde yer almıştır. Bayramiç Beyazı meyvesinin ( $L^*$ ) değerinin düşük olması depolama süresince avantajlıdır. Çünkü  $L^*$  değerinin artışı meyvede olgunlaşma ve yaşlanmanın bir belirtisidir. Tüm bu değerlendirmelerin sonucunda uygulama ortalamalarına bakıldığında aynı istatistiki grupta yer alan MAP1 + Etilen pedi, MAP2 ve MAP2 + Etilen pedi uygulamaları depolama süresince meyve kabuk  $L^*$  değeri bakımından avantaj sağlamıştır.

Bayramiç Beyazı nektarin çeşidinde farklı uygulamaların depolama süresince meyve kabuk  $a^*$  değişimleri üzerine etkileri Çizelge 3.5'te verilmiştir. Buna göre başlangıçta 15,605 olan  $a^*$  değeri, 25.günde ortalama 14,814 ve 50.günde ortalama 16,083 olarak saptanmıştır. Depolama süreleri ortalamaları bakımından başlangıç ve 50. gün meyveleri aynı istatistiki grupta yer alırken, 25. gün meyveleri bir diğer istatistiki grupta yer almıştır. Başlangıç ve 50. gün depolamaya göre bu azalma istatistiki anlamda  $p<0,05$  düzeyinde önemli olmuştur. Kontrole göre MAP uygulamaları ortalama değerleri arasındaki farklılık da önemli ( $p<0,05$ ) bulunmuştur. Ancak MAP uygulamalarının hepsi aynı sınıf içerisinde yer almıştır. Depolama süresince  $a^*$  değerindeki değişimler depolama uygulamalarına göre farklılık göstermiş ve interaksiyon ortalama değerleri arasında  $p<0,05$  düzeyinde önemlilik saptanmıştır. Meyve kabuk  $a^*$  değeri yeşilden kırmızıya renk değişimini göstermekte,  $a^*$ 'nın pozitif değerleri kırmızı, negatif değerleri ise yeşil rengi göstermektedir. Değerlerin artan biçimde negatif veya pozitif olmaları rengin koyulaşması anlamına gelmektedir (Abbott, 1999). Bulgularımıza göre uygulama ortalamaları bakımından kontrol meyveleri farklı istatistiki grupta yer alırken, diğer uygulamalarda büyük bir fark olmadığı için aynı istatistiki sınıf içerisinde yer almışlardır. Çalışmada kullanılan MAP ambalaj sistemlerinin olgunlaşma ve yaşlanmayı geciktirmesi nedeniyle, üçüncü uygulamanın depolama sürecince daha uygun bir ortam hazırladığı tespit edilmiştir.



Çizelge 3.5. Bayramiç beyazı nektarin çeşidinde farklı uygulamaların depolama süresince meyve kabuk a\* değeri üzerine etkileri

Uygulamalar	Başlangıç	25.gün	50.gün	Uygulama Ort.
Kontrol	15,605 cd	14,048 e	14,449 de	14,700 B
MAP 1	15,605 cd	14,725 de	16,102 bc	15,477 A
MAP 1+Etilen	15,605 cd	15,622 cd	14,926 cde	15,384 A
MAP 2	15,605 cd	14,754 de	17,850 a	16,069 A
MAP 2+Etilen	15,605 cd	14,925 cde	17,090 ab	15,873 A
Depo. Süre Ort.	15,605 A	14,814 B	16,083 A	
LSD	0,534			0,689
LSD (Uyg.xSüre)	1,193			

Bayramiç Beyazı nektarin çeşidinde farklı uygulamaların depolama süresince meyve kabuk b\* değişimleri üzerine etkileri Çizelge 3.6'da özetlenmiştir. Bulgularımıza göre başlangıçta 24,003 olan b\* değeri, 25.günde ortalama 23,496 ve 50.günde ortalama 35,408 olarak saptanmıştır. Depolama süreleri ortalamaları bakımından meyveler üç ayrı istatistiki grupta yer almıştır. Depolama süresi ortalama değerleri arasındaki bu farklılık istatistiki olarak önemli ( $p<0,05$ ) bulunmuştur. Uygulama ortalamaları yönünden Kontrol ve MAP2 uygulamaları aynı istatistiki grupta olup, MAP1 ve MAP1 + Etilen pedi uygulamaları bir diğer istatistiki grupta ve son olarak da MAP2 + Etilen pedi uygulaması bir diğer istatistiki grupta yer almıştır. Meyvelerde b\*'nin pozitif değeri dikkate alınmıştır. Kontrol ve uygulamalardaki b\* değerinin artmasıyla birlikte meyvelerde sararma gözlenmiştir. Bu bakımdan depolama için en ideal uygulama içerisine etilen pedi konulan özel geçirimli LDPE torbalar içerisinde muhafaza edilen meyveler olurken, aynı istatistiki grupta yer alan kontrol ve MAP2 uygulamalarında diğer uygulamalar göre meyve kabuk b\* değerinde nispeten sararma gözlenmiştir. Meyve kabuk b\* değeri maviden sarıya renk değişimini göstermekte, b\*'nin pozitif değerleri sarı, negatif değerleri ise mavi rengi göstermektedir. Değerlerin artan biçimde negatif veya pozitif olmaları rengin koyulaştığı anlamına gelmektedir (Abbott, 1999). Meyvelerdeki yeşil rengin klorofil, sarı rengin karoten, ksantofil ve flavonlardan, kırmızı rengin ise antosiyaninlerden oluştuğu tespit edilmiş ve meyve zemin rengindeki yeşilden sarıya renk değişiminin meyvedeki klorofilin parçalanarak bünyesinde var olan sarı renk pigmentlerinin ortaya çıkmasıyla meydana geldiği ileri sürülmüştür (Kurnaz ve Kaşka, 1992).

Çizelge 3.6. Bayramiç beyazı nektarin çeşidinde farklı uygulamaların depolama süresince meyve kabuk b\* değeri üzerine etkileri

Uygulamalar	Başlangıç	25.gün	50.gün	Uygulama Ort.
Kontrol	24,003 d	23,489 de	36,128 a	27,873 A
MAP 1	24,003 d	23,638 de	35,596 ab	27,745 AB
MAP 1+Etilen	24,003 d	24,203 d	34,302 c	27,502 AB
MAP 2	24,003 d	23,324 de	36,342 a	27,889 A
MAP 2+Etilen	24,003 d	22,826 e	34,673 bc	27,167 B
Depo. Süre Ort.	24,003 B	23,496 C	35,408 A	
LSD	0,469			0,605
LSD(UxS)	1,048			

Bayramiç Beyazı nektarin çeşidine ait meyvelerin depolanmalarının 25.gününde MAP ambalajları içerisindeki gaz konsantrasyonlarının sonuçları Çizelge 3.7'de verilmiştir. Modifiye atmosfer paket koşullarında saklama tekniği, farklı gaz geçirgenliğine sahip özel ambalajlar içerisinde meyve ve sebzelerin solunum faaliyetlerine bağlı olarak O<sub>2</sub> miktarının azaltılıp, CO<sub>2</sub> miktarının artırılması temeline dayanmaktadır. Modifiye atmosfer paket içerisindeki meyvelerin solunum hızları, ambalaj materyalinin geçirgenliği ve mikro perforasyonlara bağlı olarak kapalı ortamın O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> konsantrasyonlarını değiştirmektedir (Beaudry ve ark., 1992; Kader, 2002; Thompson, 2003). Bulgularımıza göre depolamanın 25.gününde MAP1, MAP1+ Etilen pedi ve MAP2 uygulamalarına göre MAP2 + Etilen pedi uygulamasında muhafaza edilen meyveler daha iyi sonuç vermiş, diğer deyimle hem özel geçirimli hem de etilen pedi uygulamasının olumlu sonuçları görülmüştür.

Çizelge 3.7. Bayramiç beyazı nektarin çeşidinde farklı uygulamaların depolama süresince MAP ambalajlar içindeki O<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> oranı (%) ile C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (ppm) üzerine etkileri

Uygulamalar	O <sub>2</sub> Ort. (%)	CO <sub>2</sub> Ort. (%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Ort. (ppm)
Kontrol	20,9	0,03	119,8
MAP 1	14,1	5,0	102,6
MAP 1 + Etilen	13,9	4,8	95,8
MAP 2	13,0	5,9	106,1
MAP 2 + Etilen	10,2	6,4	93,2

Benzer bulgular farklı MAP koşullarında muhafaza edilen meyvelerde de görülmüştür. Bayramiç Beyazı meyvelerinde kontrol grubunda 119,8 ppm olan etilen sentezi, MAP koşullarında muhafaza edilen meyvelerde daha düşük oranda gerçekleşmiştir. Uygulamalar

bazında bakıldığında 93,2 ppm etilen üretim miktarıyla en ideal uygulama içerisine etilen pedi konulan özel geçirimli LDPE torbalar içerisinde muhafaza edilen meyveler yani MAP2 + Etilen pedi uygulaması olmuştur.

#### **4. Sonuç**

Sonuç olarak; farklı MAP koşullarında muhafaza edilen Bayramiç Beyazı meyvelerinde depolama süresince incelenen özelliklerdeki değişimlere göre MAP koşullarında meyvelerin yaşlanmalarının kontrol meyvelere göre daha geciktirildiği sonucuna varılmıştır. İncelenen kalite parametreleri bakımından uygulamalar bazında en iyi sonucu, içerisine etilen pedi konulan özel geçirimli LDPE torbalar içerisinde muhafaza edilen meyveler yani MAP2 + Etilen pedi uygulamasından elde edilmiştir. Bulgularımıza göre; Bayramiç Beyazı meyveleri 0°C sıcaklık ve %90-95 oransal nem koşullarında açıkta 25-30 gün depolanırken MAP2 uygulaması ile depolama süresini 50-60 güne uzatmak mümkün olmuştur.

**Kaynakça**

- Abbott J.A., 1999. Quality Measurement of Fruits and Vegetables. *Postharvest Biology and Technology* 15: 207-225.
- Ağar T.İ., Son L., Kaşka N., 1994. Bazı Nektarin Çeşitlerinin Derim Sonrası Fizyolojileri. *Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 9(2): 1-16.
- Akbudak B., Eriş A., 2004. Physical and Chemical Changes in Peaches and Nectarines During the Modified Atmosphere Storage. *Food Control*. 15(4): 307-313.
- Anonim, 2011. Bayramiç Beyazı Coğrafi İşaret Tescil Belgesi, T.C. Türk Patent Enstitüsü, Resmi Gazete No. 28082.
- Anonim, 2016a. (15 Eylül, 2017). <http://www.fao.org>.
- Anonim, 2016b. (15 Eylül, 2017). <http://www.tuik.gov.tr>.
- Bailey L.H., 1963. *The Standart Cyclopedia of Horticulture*. Vol. III, MacMillan Comp., New York. 495p.
- Batu A., Abdel-Rahman N., Ghafir S., 1996. Controlled and Modified Atmosphere Storage of Fruits and Vegetables, *Gıda*. 21(2): 95-101.
- Beaudry R.M., Cameron A.C., Shirazi A., Dostal-Lange D.L., 1992. Modified-Atmosphere Packaging of Blueberry Fruit: Effect of Temperature on Package O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 117: 436-441.
- Cemeroğlu B., 1992. Meyve ve Sebze İşleme Endüstrisinde Temel Analiz Metodları. *Biltav Üniversite Kitapları Serisi No:02-2*, Ankara, 381 s.
- Crisosto C.H., Mitcham E.J., Kader A.A., 2005. (15 Aralık 2017). <http://postharvest.ucdavis.edu/Produce/ProduceFacts/Fruits/necpch.html>.
- Harker F.R., Sutherland P.W., 1993. Physiological Changes Associated with Fruit Ripening and the Development of Mealy Texture During Storage of Nectarines. *Postharvest Biol. Technol.* 2: 269-277.
- Kader A.A., 2002. Modified Atmospheres During Transport and Storage. In A. Kader (Ed.). *Postharvest Technology of Horticultural Crops*, University of California Agricultural and Natural Resources, Publication 3311:135-144 .
- Karaçalı İ., 2012. Bahçe Ürünlerinin Muhafazası ve Pazarlanması. *Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No: 494*, Bornova, İzmir. 486s.
- Kaynaş K., 2017. Bahçe Ürünlerinin Biyokimyasal Yapısı. In: Türk, R. ve ark., *Bahçe Ürünlerinin Muhafazası ve Pazara Hazırlanması*. Somtad Yayınları, 1: 37-60.
- Kaynaş K., 2018. Additional Report for EU on Bayramiç Beyazı Nektarin Variety. (Unpublished Report, 9p).
- Kitinoja L., Kader A. A., 1995. *Small Scale Postharvest Handling Pratices A Manual for Horticultural Crops*. *Postharvest Horticulture Series No:8*, California University. pp.48.

- Koyuncu M. A., Çavuşoğlu Ş., 2001. Van'da Yetiştirilen Dixired ve Hale Haven Şeftali Çeşitlerinin Derim Öncesi ve Derim Sonrası Fizyolojileri Üzerine Bir Araştırma. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 5 (1): 147-157.
- Kurnaz Ş., Kaşka N., 1992. Adana ve Pozantı'da Yetiştirilen Bazı Şeftali ve Nektarin Çeşitlerinin Meyvelerinde Büyüme Süreci İçinde Oluşan Kimyasal Değişimlerin ve Derim Zamanlarının Saptanmasında Kullanılabilecek Bazı Derim Ölçütlerinin İncelenmesi. Doğa Türk Tarım ve Ormancılık Dergisi, 16 (2): 400-409.
- McGuire R.G., 1992. Reporting of Objective Color Measurements. J. Hort. Sci., 27:1254-1255.
- Mitchell F.G., Mayer G., Maxie E. C., Coates W. W., 1974. Cold Storage Effects on Fresh Market Peaches, Nectarines and Plums: I. Estimating Freezing Points, II. Using Low Temperatures to Delay Internal Breakdown. Calif Agr. 28 (10): 12-14.
- Özelkök S., Ertan Ü., Kaynaş K., 1997. Maturity and Ripening Concepts on Nectarines. A Case Study on "Nectared-6" and "Independence" Proceedings V Int. Symp. On Temperate Zone Fruits, Acta Hort., 441., ISHS.
- Shane B., 2002. Monitoring Peach and Nectarine Ripening. District Fruit Agent Michigan State University Extension. 7p.
- Şeker M., Kaynaş K., Yılmaz A., Us U., 2005. Plant and Fruit Characteristics of A Novel White Nectarine Type, Hortscience, 5:1208-1212.
- Şeker M., Kaynaş K., Yılmaz A., Us U., 2007. Çanakkale Yöresinde Bulunan Beyaz Nektarin Tiplerinin Özellikleri ve Standart Şeftali – Nektarin Çeşitleriyle Karşılaştırılması, Türkiye V. Ulusal Bahçe Bitkileri Kongresi, 42-47, Erzurum.
- Taş E., Ayhan Z., 2005. Taze Meyve ve Sebzelerin Modifiye Atmosferde Paketlenmesi (MAP). Hasad Gıda Der. 21 (244): 35-42.
- Thompson A. K., 2003. Fruit and Vegetables Harvesting, Handling and Storage. Blackwell Publishing, Oxford. 187p.
- Ulrich R., 1970. Organic acids. In: Hulme, A. C. (Ed), The Biochemistry of Fruits and Their Products Vol. I, Academic Press London and New York. 89-118.
- Wills R. B. H., Lee T. H., Graham D., McGlasson W. B., Hall E. G., 1981. An Introduction to the Physiology and Handling of Fruit and Vegetables. The AVI Pub. Com. Inc. Westport. 161p.
- Yılmaz A., 2004. Tüysüz Beyaz Şeftali Tiplerinin Önemli Şeftali ve Nektarin Çeşitleriyle Morfolojik ve Genetik Özellikler Bakımından Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi. ÇOMÜ Fen Bilimleri Ens. Bah. Bit. ABD., 54s.
- Zoffoli J. P., Balbontin S., Rodriguez J., 2001. Effect of Modified Atmosphere Packaging and Maturity on Susceptibility to Mealiness and Lesh Browning of Peach Cultivars, V. International Peach Symposium, 08-13 July, Rotterdam-Netherlands.

## Ekolojik Özellikleri İyileştirilmiş Boya Egalizatörünün Deri Boyama Prosesi Üzerine Etkisi

Ali Yorgancıoğlu<sup>1\*</sup>, Ersin Önem<sup>1</sup>, Bahri Başaran<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Deri Mühendisliği Bölümü

02.08.2018 Geliş/Received, 10.10.2018 Kabul/Accepted

### Özet

Deri üretiminde özellikle ıslatma-yumuşatma, yağ giderme, yağlama ve boyama gibi proseslerde çeşitli yüzey aktif maddelerin etkilerinden faydalanılmaktadır. Bununla birlikte ticari ve teknik öneme sahip yüzey aktif maddeler olan alkil fenol etoksilatlar (APEOs) insan sağlığına ve çevreye olan toksik etkileri sebebiyle kullanımları sınırlandırılmıştır. Bu çalışmada küçükbaş derilerin boyama işleminin homojen ve yüksek tüketimli bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için APEO içermeyen yüzey aktif madde karışımları hazırlanarak boyama üzerine olan etkinlikleri belirlenmiştir. Alkil fenol etoksilat içermeyen boya egalizatörleri ile işlem görmüş deri örneklerinin renk ölçümleri Konica Minolta CM-3600d marka spektrofotometre, boyarmadde tüketimleri ise Shimadzu UV-1601 PC UV-Visible marka spektrofotometre kullanılarak analiz edilmiştir. Mamul hale gelen derilerde ışık haslığı analizleri ISO 105-B02 standart metoduna göre yapılmış ve sonuçlar kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Ayrıca elde edilen derilerin APEO içerikleri de belirlenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre; hazırlanan boya egalizatörlerinin banyo tüketimi, elde edilen renk ve ışık haslığı değerleri açısından ticari olarak kullanılan APEO içerikli egalizatörler ile benzer sonuçlar verdiği ve APEO içermeyen yüzey aktif maddelerin deri üretiminde kullanılmasıyla ekolojik uyumlu hedeflenen ürünlerin üretilebileceği ortaya konmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** deri, boyama, yüzey aktif madde, APEO, ekoloji

## The Effect of Eco-Benign Dye Levelling Agent on Leather Dyeing Process

### Abstract

In leather production, various surfactants are used in the processes such as soaking, degreasing, fatliquoring and dyeing. However, alkylphenol ethoxylates (APEOs), commercial and technical surfactant, have been restricted due to their toxic effects on human health and environment. In this study, the APEO-free surfactant mixtures were prepared to determine the effectiveness of the dyeing process in order to achieve the homogeneous and high consumption of the dyeing process of sheepskins. Color measurements of the leather samples treated with APEO-free dye levelling agent were analyzed using Konica Minolta CM-3600d spectrophotometer and dyestuff consumption were determined with the Shimadzu UV-1601

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Ali Yorgancıoğlu  
(e-posta:ali.yorgancioglu@ege.edu.tr)

PC UV-Visible spectrophotometer. Light fastness analyses were carried out according to ISO 105-B02 standard test methods and the results were compared. The APEO contents of the dyed leather were also determined. According to the results; prepared dye levelling agents were provided the similar results with APEO-based surfactants in terms of float uptake, obtained color and light fastness values and thus, producibility of eco-benign leather products was revealed by using the APEO-free surface active agents.

**Keywords:** leather, dyeing, surface active agent, APEO, ecology

## 1. Giriş

Deri üretimi sırasında deriden istenen renk boyama işlemi sırasında deriye kazandırılır. Boyama işlemi üzerine boyarmadde türü kadar boyama işleminde kullanılan diğer kimyasallar da etkilidir. Boyama işleminde; düzgün veya homojen olmayan boyama, boyarmaddenin deri kesitine yeterince girememesi, boya tüketiminin yeterli olmaması, atık banyoda boya kalması ve rengin ton parlaklığında düşüklük gibi sorunlarla karşılaşmaktadır (Dikmelik, 2013). Bu sorunların üstesinden gelmek için boya banyolarında farklı yüzey aktif maddelerden faydalanılmaktadır. Yüzey aktif maddelerin kritik misel konsantrasyonuna ulaştıklarında ıslanmayı kolaylaştırma etkilerinden başka, birbiri içinde çözünmeyen veya çok güç çözünen iki sıvıdan birinin diğeri içinde dağılmasını sağlama yani emülsiyeye etme, kolloid koruma, yıkama yoluyla kir ve yağları sökme, boyaların çözünürlüğünü kolaylaştırma, egalize ve geciktirme vb. etkileri vardır (Çiftçi, 2015).

Yüzey aktif maddelerin kullanıldığı en önemli işlemlerden birisi boyama işlemidir (Dullaghan ve Ultee, 1976). Bu işlemlerde çeşitli fonksiyonel özelliklere sahip anyonik, noniyonik ve katyonik yüzey aktif maddeler, materyalin renk ve görünüm kalitelerini iyileştirmek ve boyarmadde tüketimini artırmak için boya egalizatörü olarak kullanılmaktadır (Baldwinson, 1990). Deri üretiminde boyama işleminde etkinlik açısından eskiden beri disperse etme yeteneği yüksek APEO türevli yüzey aktif maddeler tercih edilmektedir (Smyth ve Calandra, 1969). Bununla birlikte alkil fenol etoksilatların (APEOs), endüstriyel uygulamaları sonucu çevreye verilen atıkların, sucul ve karasal canlılarda üreme, gelişme ve diğer yaşamsal faaliyetleri olumsuz etkilediği tespit edilmiştir (Warhust, 1995). Genel olarak birçok yüzey aktif maddelerin de içinde bulunduğu bu yardımcı maddeler veya bunların parçalanma ürünlerinin karsinojenik ve/veya toksik özellikler taşıdığı bildirilmiştir (Voogt ve ark., 2000). Biyolojik parçalanabilirliğinin düşük olmasının yanında insan sağlığına zararlı olduğu da bildirilen alkil fenol etoksilatların östrojenik olduğu bilinen alkil fenol (AP) ve mono veya di etoksile alkil fenole dönüşme potansiyeli taşımasından dolayı kullanımı ve mamül ürünlerdeki kalıntıları yasaklanmış ve sınırlandırılmıştır. Alkil fenol etoksilat içerikli yüzey aktif maddeler ile ilgili, özellikle nonil fenol etoksilatların (NPEO) deri üretiminde kullanılan kimyasalların içinde kullanımını kısıtlayan en önemli yasa, 2003/53 / EC ve 2009/563 / EC sayılı Avrupa Birliği (AB) Direktifi'dir. Ayrıca Avrupa Birliği'nin Eko-Etiket ve Oeko-Tex 1000 gibi ekotiketleri de APEO kullanımını yasaklamış ve sınır değeri 100 mg/kg olarak belirlemiştir (Moralesa ve ark., 2009). 2003/53/EC sayılı Direktif ülkemizde de yıllardır takip edilmesine rağmen, APEO içerikli yüzey aktif maddeler düşük maliyet ve ürüne sağladığı üstün özelliklerinden dolayı deri üretiminde hala sıklıkla kullanılmaktadır.

Günümüzde ekolojik üretim konusunda oluşan toplumsal hassasiyet ve yüzey aktif madde uygulamalarında fonksiyonel özelliklere dayalı yeni teknik yaklaşımlar, disperse etme kabiliyetine sahip ve çevresel sorunu olmayan (APEO'suz) özelliklerde yüzey aktif maddeler ve karışımlarının geliştirilmesini gerekli hale getirmiştir (Yorgancıoğlu ve ark., 2018). Boya

nüfuziyeti ve bağlanması artırılmasında deri üretiminde en çok kullanılan boya sınıfı olan asit boyaların yükünün boya banyosunda nötralize edilmesi gerekmektedir. Bu işlemlerde yağ alkolleri ve yağ aminlerinin farklı etilen oksit sayısı ve zincir bağ uzunluğundaki çeşitli fonksiyonel özelliklere sahip yüzey aktif madde karışımlarından faydalanılabilmektedir (Püntener, 2000).

Bu çalışmada farklı zincir uzunluğundaki yağ alkolü ve yağ asitlerinin polioksietilen türevleri ile APEO içermeyen yüzey aktif madde karışımları hazırlanmış ve küçükbaş derilerin boyama işleminde kullanılarak bu proses üzerine olan etkinliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

Analizler için deri materyali olarak Ata Dilek Deri ve Otomotiv San. & Tic. A.Ş'den temin edilen wet-blue yerli koyun derileri kullanılmıştır. Üretilen boya egalizatörlerinin etkinliklerini karşılaştırmak için deri üretiminde sıklıkla kullanılan 2 boya egalizatörü TBE1 ve TBE2 kodu ile üretimde kullanılmıştır. Boyama prosesinde boyarmadde olarak kullanılan kahverengi 1:2 metal kompleks boya (Burderm Brown SVS) Burboya firmasından temin edilmiştir.

### 2.2. Boya Egalizatörlerinin Üretimi

Hazırlanan boya egalizatörleri karışımlarının içeriği Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Boya egalizatörlerinin içerikleri

Egalizatör	İçerik
BE1	16-18C'lu etoksile yağ alkil amin + 12-14C'lu etoksile alkol + 2-etil-1-hekzanol
BE2	16-18C'lu etoksile yağ alkil amin + 12-14C'lu etoksile alkol + 2-etil-1-hekzanol + Etilen glikol monobutil eter
BE3	18C'lu yağ asidi ve polietilen glikol + 12-14C'lu etoksile alkol + 2-etil-1-hekzanol + Etilen glikol monobutil eter

### 2.3. Koyun Derilerinin İşlentisi

Wet-blue koyun derileri Çizelge 2.2.'de verilen reçeteye göre işlenmiş ve mamul hale getirilmiştir. Boyama aşamasında deriler öncelikle farklı boya egalizatörleri ile işlem görmüş, ardından boyama işlemine tabi tutulmuştur. Kontrol grubu deri örneklerinde ise egalizatör olmadan direkt boyama işlemi gerçekleştirilmiştir.



Çizelge 2.2. Koyun derileri için üretim reçetesi

İşlem	%	Malzeme	Sıcaklık (°C)	Süre	Açıklamalar
Geri Islatma	300	Su	40		
	0.5	Islatıcı			Süz
Krom Retenaj	150	Su	40		
	4	Krom sintan		40 dk	
	1	Nötral sintan		20 dk	
	0.6	NaHCO <sub>3</sub>		45 dk	pH: 5.5, süz
Retenaj	100	Su	40		
	3	Melamin reçenesi		20 dk	
	2	Akrilik polimer		20 dk	
	3	Sentetik tanen		20 dk	
Yağlama	+50	Su	55		
	5	Sülfite sentetik yağ			
	4	Lesitin bazlı yağ		1 saat	
	1	HCOOH		30 dk	Süz
Boyama	100	Su	40		
	2	Boya egalizatörü*		30 dk	
	5	Metal kompleks boyarmadde		60 dk	
	1	HCOOH		45 dk	pH: 4.0, süz
Yıkama	150	Su	20	10 dk	Süz-Sehpa

\* TBE1, TBE2, BE1, BE2, BE3.

#### 2.4. Renk Ölçümü Tayini

Boya egalizatörleri ile işlem görmüş deri örneklerinin renklerinin ölçülmesinde Konica Minolta CM-3600d marka spektrofotometre kullanılmış ve kontrol grubu örneklerine göre egalizatörlerin deri rengini ne kadar değiştirdiği incelenmiştir. Spektrofotometrik ölçümler 4 paralelli olarak gerçekleştirilmiş ve ölçülen değerlerin ortalamaları alınmıştır. Egalizatörsüz deri örnekleri, ticari egalizatörler ile üretilen deri örnekleri ve APEO içermeyen egalizatörler ile üretilen deriler arasındaki renk farkları CIELAB 1976 renk farkı formülüne göre hesaplanmıştır. CIELAB 1976 renk farkı formülü hedef ve örnek rengin koordinatları arasındaki doğrusal uzaklığı hesaplamaktadır ve bu fark  $\Delta E$  ile gösterilmektedir.  $\Delta E$  değerindeki büyüme renk farkındaki artışı göstermektedir.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (1)$$

CIELAB-76 renk sistemine göre L değerindeki artma parlaklık/beyazlık artışını, L değerindeki azalma parlaklık/beyazlık azalışını ifade etmektedir. +a değerindeki artış kırmızı, -a yönündeki artış yeşil, +b değerindeki artış sarı, -b yönündeki artış mavi renk artışını göstermektedir (Göktaş ve ark., 2006).

#### 2.5. Boyarmadde Tüketiminin Spektrofotometrik Olarak Ölçülmesi

Farklı egalizatörlerin kullanımı ile yapılan boyamalar neticesindeki boyarmadde tüketimleri birbirleriyle kıyaslanmıştır. Boyarmadde tüketimleri; hem egalizatörsüz işlenmiş deriler, hem

APEO içermeyen egalizatörler ile işlenmiş deriler hem de ticari egalizatörler ile üretilmiş deriler üzerinde tüm kombinasyonlarda incelenmiştir. Spektrofotometrik ölçümler Shimadzu UV-1601 PC UV-Visible Spektrofotometresinde kuartz küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Uygulamalar iki tekerrürlü olarak yapılmıştır. Atık banyolarda boyarmadde tüketimleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Paul ve ark., 2005; Parvinzadeh, 2007).

$$\%E = \frac{A_0 - A_d}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

Formüldeki  $A_0$  boyama öncesinde flötteki boya çözeltisinin,  $A_d$  ise boyama sonrası flötteki boya çözeltisinin absorpsiyon değerlerini ifade etmektedir.

## 2.6. Işık Haslığı Tayini

Farklı boya egalizatörleri ile işlem görmüş deri örneklerinin ışık haslığı tayini ISO 105 B02 standardı “Gün Işığına Karşı Renk Haslığı Tayini Metodu” esas alınarak ve ATLAS XENOTEST ALPHA+ marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deri örneklerinin rengindeki değişme gri skala kullanılarak ISO 105-A02’ye göre değerlendirilmiştir (ISO, 2000).

## 2.7. APEO İçeriklerinin Tayini

Deri örnekleri organik çözücü yardımıyla ultrasonik su banyosunda ekstrakte edilmiş ve Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS)’de analiz edilmiştir.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Farklı boya egalizatörleri ile gerçekleştirilen boyama işlemleri sonucu boyarmadde banyo tüketimleri Çizelge2.3’de görülmektedir.

Çizelge2. 3. Boyarmadde banyo tüketimleri

Egalizatör	Tüketim (%)
Kontrol-Egalizatörsüz	70,67
TBE1	85,82
TBE2	88,48
BE1	81,46
BE2	82,48
BE3	80,14

Çizelge 2.3 incelendiğinde; boya egalizatörlerinin kontrol grubuna göre boyarmadde tüketimini artırdığı görülmektedir. En yüksek banyo tüketimi TBE2 kodlu egalizatör ile elde edilmiştir. Polioksietilen içerikli yüzey aktif maddeler yapılarında polar eter grubu olmasından dolayı kısmi katyonik yüke sahip olmalarına rağmen noniyonik olarak kabul edilirler. Boya banyosundaki davranışları, anyonik boyaları nötralize etme yeteneğine bağlıdır. Bunun sonucu olarak boyarmaddelerin reaktivitesi azalmakta ve farklı oranlardaki boya alımları daha homojen hale gelmektedir (Püntener, 2000). Bu bağlamda üretilen egalizatör karışımlarına ait boyarmadde tüketim sonuçlarının birbirine yakın değerler verdiğini,

ticari olarak kullanılan egalizatörler ile karşılaştırıldığında ise boyarmadde tüketimi açısından biraz geride kaldığı tespit edilmiştir.

Boya egalizatörleri sahip oldukları içeriklere ve boya tüketim özelliklerine göre deri rengini açabilir, ya da rengi koyulaştırabilir. Bu nedenlerle araştırmada kullanılan egalizatörlerin boyama üzerine etkisi spektrofotometrik olarak CIELAB-76 renk sistemine göre incelenmiştir. Çeşitli egalizatörler ile işlem görmüş derilerin renk değerleri egalizatör içermeyen kontrol örneğine göre kıyaslanmış ve kontrol örneğine göre renk farkları ortaya konmuştur. Mamul hale gelen derilerin renk değerleri Çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Elde edilen renklerin CIE Lab-76 sistemine göre değerleri

Deri örnekleri	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	$\Delta E$
Kontrol- Egalizatörsüz	46,99	7,77	14,32	-
TBE1	41,66	7,86	13,09	5,47
TBE2	46,28	7,3	13,45	1,21
BE1	41,64	7,92	13,35	5,44
BE2	39,84	8,2	13,27	7,24
BE3	44,95	8,32	13,27	2,36

Çizelge 2.4 incelendiğinde her bir boya egalizatörünün derilerin rengine farklı oranlarda etki ettiği, TBE1 ile işlenmiş derilerin kontrol örneğine göre en az renk farkını ( $\Delta E$ ) yarattığı ve derinin orijinal rengine çok az etki ettiği görülmektedir. Kontrol derilerine göre en yüksek renk farkı ( $\Delta E$ ) BE2 egalizatörü ile üretilmiş derilerde tespit edilmiştir. Analiz sonucu elde edilen *L* değerlerine göre boya egalizatörleri ile üretilmiş derilerin kontrol örneği ile kıyaslandığında deri renginin parlaklığının azaldığı anlaşılmaktadır. Çizelgeden de görüldüğü gibi; 46,28 *L* değeri ile en parlak renk TBE2 egalizatörü ile elde edilirken en az parlaklığı 39,84 *L* değeri ile BE2 egalizatörü sağlamıştır. Sarılık değerinin bir göstergesi olan *b* değerlerine bakıldığında; tüm boya egalizatörlerinin kontrol örneği ile kıyaslandığında deri renginin sararma değerini düşürdüğü gözlenmiştir.

Boya egalizatörü boyarmaddenin deri içinde homojen dağılmasını sağlamasından dolayı derinin ışık haslığı üzerine direkt etkisi vardır. Farklı boya egalizatörleri ile gerçekleştirilen boyama işlemleri sonucu elde edilen derilerin ışık haslığı değerleri Çizelge 2.5’de görülmektedir.

Çizelge 2.5. Derilerin ışık haslığı değerleri

Deri örnekleri	Işık haslığı değerleri
Kontrol-Egalizatörsüz	3
TBE1	3/4
TBE2	3/4
BE1	3/4
BE2	3/4
BE3	3/4

Araştırmada elde edilen derilerin ışık haslıkları egalizatör içermeyen üretilen kontrol derilerine göre gri skalada değerlendirildiğinde; değerlerin iyiden (3/4) çok iyiye (4) doğru değiştiğini göz önünde bulundurursak, kullanılan boya egalizatörlerinin derilerin ışık haslıkları üzerinde iyileştirici etkisi olduğu anlaşılmaktadır.

Analiz sonucunda boya egalizatörleri ile işlem görmüş derilerin APEO içerikleri Çizelge2. 6’da görülmektedir.

Çizelge 2.6. Derilerin APEO içerikleri

Deri örnekleri	APEOs		APs	
	NPEO	OPEO	NP	OP
Kontrol- Egalizatörsüz	30 mg/kg	< 10 mg/kg	< 10 mg/kg	< 10 mg/kg
TBE1	161.4 mg/kg	< 10 mg/kg	< 10 mg/kg	< 10 mg/kg
TBE2	624.3 mg/kg	< 10 mg/kg	< 10 mg/kg	< 10 mg/kg
BE1	26.5 mg/kg	< 10 mg/kg	< 10 mg/kg	< 10 mg/kg
BE2	65.2 mg/kg	< 10 mg/kg	< 10 mg/kg	< 10 mg/kg
BE3	18 mg/kg	< 10 mg/kg	< 10 mg/kg	< 10 mg/kg

Çizelge 2.6 incelendiğinde; kontrol grubu egalizatörsüz derilerde NPEO içeriği 30 mg/kg olarak tespit edilirken, ticari boya egalizatörleri ile üretilmiş derilerde NPEO içerikleri 161,4 mg/kg ve 624,3 mg/kg ile belirlenen sınır değer olan 100 mg/kg’ın üzerinde olduğu tespit edilmiştir. APEO içerikli yüzey aktif maddeler sahip olduğu maliyet ve etkinlik avantajlarına rağmen ekolojik deri üretimi, sürdürülebilir üretim ve eko-etiketli ürünlerin ihracatı açısından firmalara büyük sıkıntılar yaratacağı aşikardır. Diğer yandan çalışmamızda APEO içermeyen egalizatör karışımları ile üretilmiş derilerin NPEO içeriklerinin kontrol grubu değerlerine yakın sonuçlar verdiği ve belirlenen sınır değer 100 mg/kg’ın altında olduğu gözlenmiştir. Belirlenen bu içerik ekolojik üretim kriterlerine uygunluk göstermektedir. Rameshkannan ve ark. (2012) deri üretiminde kullanılan yüzey aktif maddelerin artışı ile ürünlerde tespit edilen APEO içeriğinin arttığını bildirmiş ve bu durumun önüne geçilebilmesi için yüzey aktif maddelerin kullanımının yanında peroksidad enziminin kullanımını önermişlerdir. Böylece deri ürünlerdeki APEO içeriğinin sınır değerlerin altına çekilmesi ve ekolojik uyumlu ürünlerin üretilebilirliğinin mümkün kılındığı ortaya konmuştur. Yine Yorgancıoğlu ve ark. (2018) ekolojik üretim konusunda oluşan toplumsal hassasiyet sebebiyle çevresel sorunu olmayan (APEO’suz) özelliklerde yüzey aktif maddeler ve karışımlarının geliştirilmesinin gerekli olduğunu bildirmiş, ıslatma-yumuşatma işleminde APEO içermeyen yüzey aktif maddelerin etkinliğini ortaya koymuşlardır.

#### 4. Sonuç

Deri üretiminde çeşitli amaçlarla kullanılan ve sağladığı yüksek etkinliklerinden dolayı vazgeçilmesi zor olan APEO türevi yüzey aktif maddeler; deri üretiminde yasaklı kimyasal içeriklerin ortaya çıkması ve buna bağlı olarak derinin satılabilirliğini ve kalitesini düşüren önemli sorunlar haline gelmiştir. Bu nedenle son dönemlerde yeni kimyasal içeriklerle teknolojik olarak kalite sorunlarının giderilmesi çalışmalarının yolu açılmış ve yeni yüzey aktif maddeler ve bunların karışımlarının geliştirilmesi çalışmaları hız kazanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada APEO içermeyen yüzey aktif madde karışımları geliştirilmiş ve bu yüzey aktif maddelerin boya egalizatörü olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca çalışmada geliştirilen yüzey aktif maddelerin APEO içerikli yüzey aktif maddelere göre boyama etkinlikleri de belirlenmiştir. Genel olarak çalışma sonuçları değerlendirildiğinde; deri sektöründe sıklıkla kullanılan iki egalizatörün boya banyolarında çok yüksek tüketim sağladığı, derilerin ışık haslığını artırdığı fakat yüksek oranlarda alkil fenol etoksilat ihtiva ettiği belirlenmiştir. Bununla birlikte farklı zincir uzunluğundaki yağ alkolü ve yağ asitlerinin polioksietilen türevleri ile geliştirilen APEO içermeyen yüzey aktif madde karışımlarının üretim banyolarında iyi boyarmadde tüketimi ve derilerde iyi ışık haslığı sağladığı tespit

edilmiştir. Dolayısıyla çalışmada alkil fenol içermeyen yüzey aktif maddelerin de en az APEO içerikli egalizatörler gibi etkin bir boya yardımcı olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca geliştirilen ürünlerle ekolojik uyumlu deri ürünlerin retilabileceği de çalışmanın önemli unsurlarındandır. Çalışmamız deri sanayinde APEO içerikli yardımcı maddelere alternatif geliştirilebilmesi açısından umut vaat etmektedir.

## Kaynakça

- Baldwinson T. M., 1990. Colorant and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties. In Colorants and Auxiliaries. Society of Dyers and Colourists, Bradford, 2:374-375.
- Covington A. D., 2009. Tanning Chemistry, The Science of Leather. The University of Northampton, Northampton, UK.
- Çiftçi M.F., 2015. Tekstil Endüstrisinde Yüzey Aktif Maddelerin Kullanımı. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası.
- Dikmelik Y., 2013. Deri Teknolojisi, Sepici Kültür Hizmeti Yayınları. s.216-240.
- Dullaghan M. E., Ultee A.J., 1973. Polymeric Dye Retarders for Acrylic Fibers. Textile Research Journal. 43:10-18.
- Göktaş O., Mammadov R., Duru M.E., Baysal E., Çolak A.M., Özen E., 2006. Development of New Environment Friendly Natural Colored Preservatives for Wood Surface Dying Derived From Different Tree and Herbaceous Plant Extracts and Determination of Their Color Parameters. Ekoloji. 60:16-23.
- International standard ISO 105-B02:2000/Amd.2.2000(E), 2000. Color fastness to artificial light: Xenon arc fading lamp test.
- Moralesa T.V., Padróna M.E.T., Ferreraa Z.S., Rodríguez J.J.S., 2009. Determination of Alkylphenol Ethoxylates and Their Degradation Products in Liquid and Solid Samples. Trends Analytical Chemistry. 28:1186-1200.
- Parvinzadeh M., 2007. Effect of Proteolytic Enzyme on Dyeing of Wool with Madder. Enzyme and Microbial Technology. 40:1719-1722.
- Paul R., Solans C., Erra P., 2005. Study of a Natural Dye Solubilisation in O/W Microemulsions and Its Dyeing Behaviour. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 253:175-181.
- Püntener A.G., 2000. Leather Dyes, Colorants for Non-Textile Applications. Elsevier. 478-557.
- Rameshkannan M., Raghu C., Thanikaivelan P., Chandrasekaran B., 2012. Mapping Alkyl Phenol Ethoxylates in Leathers Treated with Surfactants and Fatliquors: Role of Enzymes in the Removal of APEO. Journal of the American Leather Chemists Association. 107:123-127.
- Rosen M.J., 2004. Surfactants and Interfacial Phenomena. Third Edition, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 433p.
- Smyth H.F., Calandra J.C., 1969. Toxicologic Studies of Alkylphenol Polyoxyethylene Surfactants. Toxicology and Applied Pharmacology. 14:315-334.

Warhurst A.M., 1995. An Environmental Assessment of Alkylphenol Ethoxylates and Alkylphenols. Friends of the Earth, Edinburgh.

Voogt P., Kwast O., Hendriks R., Jonkers N., 2000. Alkylphenol Ethoxylates and Their Degradation Products in Abiotic and Biological Samples from the Environment. Analysis. 28:776-782.

Yorgancıoğlu A., Onem E., Basaran B., 2018. Preparation and Application of APEO-Free Surface Active Agents for Soaking Process of Leather. II International Conference on Engineering Technology and Innovation. Book of Proceedings, Budapest Hungary, 140-144.

## İkili PolSAR Görüntülerinin Çok Zamanlı Ayırma ve Kontrolsüz Sınıflandırma Analizi

Emine Açıksarı<sup>1\*</sup>, Özgün Akçay<sup>2</sup>

<sup>1-2</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Harita Mühendisliği Bölümü

25.04.2018 Geliş/Received, 03.10.2018 Kabul/Accepted

### Özet

Sentetik açıklıklı radarın (SAR) güçlü bir yer gözlem aracı olduğu artık ispatlanmıştır. Son on yılda, faz bilgisini muhafaza ederken birden fazla kutuplaşma durumunu ölçebilen SAR sensörleri geliştirilmiştir. Polarimetrik SAR (PolSAR) adı verilen sistemler hem dikey hem de yatay polarizasyonlu mikrodalga sinyalleri göndermekte ve almaktadır. Optik veriler elektro-optik sensörler yardımıyla spektral yoğunluk açısından, hedeflerin yansıtıcı ve dağıtıcı özellikleri hakkında çeşitli bilgi sağlarken SAR verileri, polarizasyon durumu ile doğal ve insan yapımı nesnelerin geometrik yapısı, yüzey pürüzlülüğü ve dielektrik özellikleri hakkında detaylı bilgiler içerir. Bu çalışmada C-band Sentinel-1A uydusunun ikili polarimetrik çok zamanlı uydu görüntülerinden dilim birleştirme ile üretilen polarimetrik görüntülerin sınıflandırılmasında, polarimetrik ayırma analizinin uygulama kolaylığı ve polarimetrik imzaların yorumlanabilirliği nedeni ile kontrolsüz sınıflandırma yöntemi tercih edilmiştir. Çalışma kapsamında, daha önce (Single Look Complex) SLC mod ikili polarimetrik görüntüler kullanılarak PolSAR sınıflandırması ile test edilmemiş bölgede, çalışma alanına ait Sentinel-1A uydusu 2014 ve 2018 yılları ikili polarimetrik çok zamanlı SAR görüntüleri kullanılarak belirtilen hedef ve yöntemlerle, PolSAR görüntülerine H-alfa ayırma algoritması uygulanarak polarimetrik parametreler yorumlanmıştır. Kontrolsüz sınıflandırma ile çalışma alanındaki değişimlerin ortaya konulması ve görsel analizi sağlanmıştır. Sınıflandırma sonucunda genel sınıflandırma doğrulukları, 2014 yılı için % 88,5 ve 2018 yılı için %89,0 olarak hesaplanmıştır. 2014 ve 2018 yılları için kentsel ve kırsal alandaki arazi değişimleri belirlenmiştir. Çalışma, arazi kullanımı arazi örtüsü sınıflandırması için ikili polarimetrik C-band SAR verilerinin yeteneklerini incelemeyi de amaç edinmiştir. Ayrıca çalışmanın devamı niteliğinde, farklı bantta çalışan dörtlü polarimetrik SAR ve optik görüntülerin birlikte kullanımının sınıflandırma analizine etkisi araştırılacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** ikili polarimetrik, SAR, çok zamanlı, kontrolsüz, sınıflandırma

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Emine Açıksarı  
(e-posta: emine.aciksari@gmail.com)

Bu makale Emine Açıksarı'nın tez konusu kapsamında yazılmıştır.



## Multitemporal Decomposition and Unsupervised Classification Analysis of Dual PolSAR Images

### Abstract

Synthetic aperture radar (SAR) is now proven to be a powerful ground monitoring tool. Over the last decade, SAR sensors have been developed that can detect multiple polarization states while maintaining phase information. These systems, called Polarimetric SAR (PolSAR), transmit and receive both vertically and horizontally polarized microwave signals. Optical data provides various information about the reflectance characteristics of targets with respect to spectral density with the help of electro-optical sensors, SAR data includes detailed information about polarization state and geometrical structure of natural and artificial objects, surface roughness and dielectric properties. In this study, the classification of polarimetric images produced by slice assembling from dual polarimetric multitemporal satellite images of C-band Sentinel-1A fit was preferred for ease of application of polarimetric decomposition analysis and unsupervised classification method due to the interpretability of polarimetric signatures. Within the scope of the study, we used PolSAR methods by applying the H-alpha decomposition algorithm to PolSAR images using the (Single Look Complex) SLC mode dual polarimetric images and the targets and methods using Sentinel-1A satellites 2014 and 2018 dual polarimetric multitemporal SAR images of the in the previously not tested region with the PolSAR classification. And also, polarimetric parameters are interpreted. Unsupervised classification was carried out to reveal changes in the field of work and to provide visual analysis. The overall classification accuracy as a result of classification is calculated as 88.5% for 2014 and 89.0% for 2018. Land changes in the urban and rural areas for 2014 and 2018 have been identified. The study also aimed to examine the capabilities of dual polarimetric C-band SAR data for terrestrial land cover classification. In the future study the effect of quad polarimetric SAR and optical images used in different bands according on classification analysis will be investigated.

**Keywords:** dual polarimetric, SAR, multitemporal, unsupervised, classification

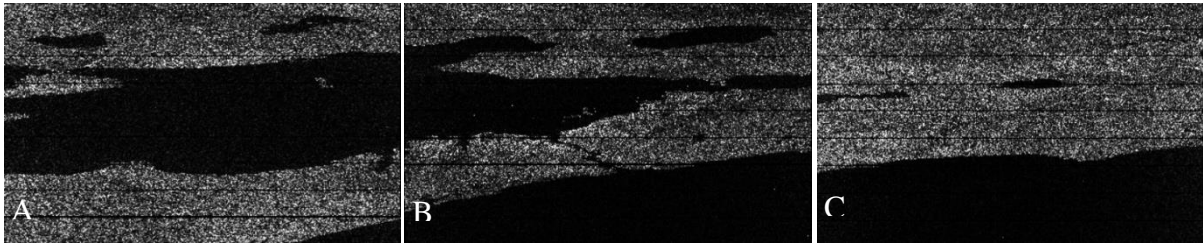
### 1.Giriş

Sentetik açıklıklı radar sensörleri, elektro-optik algılayıcıların yeterli düzeyde algılama yapamadığı bulutlu hava koşulunda, gece ve gündüz aktif olarak çalışabilen, yüzeyin geometrik ve elektriksel özelliklerini veren sensörler olarak geliştirilmiştir. Bu sistemlerde iletilen sinyal ve alınan yankı belirli yönlere yönlendirilebilir, bu kutuplaşma olarak isimlendirilir. Sentetik açıklıklı radar sensörleri yüksek zamansal ve mekânsal kapsama alanına sahip geniş bir küresel perspektif sunmaktadır (Dickinson ve ark., 2013). Sentetik açıklıklı radar, orman haritalarının üretilmesinden (Karjalainen ve ark., 2012) çalıların tanımlanması ve karakterize edilmesine (Betbeder ve ark., 2014) kadar birçok uygulamada başarıyla kullanılmıştır. Faz bilgisini muhafaza ederken birden fazla kutuplaşma durumunu ölçebilen PolSAR sistemleri, mikrodalgaları dikey ve yatay kutuplaşma ile hedefe gönderip, hedeften geri saçılan dalgaların faz, polarizasyon ve yoğunluğunu ölçmektedir. Polarimetrik SAR çok kutuplu dört farklı banttan HH, VV, VH, HV oluşmaktadır ve bu kutuplaşma işleminin gerçekleşmesiyle sistemde gelen ile geri saçılan dalga arasında, SAR sisteminin dalga boyuna bağlı olarak, yapısal bilgi, yakın yüzey koşulları ve yansıtıcı arazi objesi hakkında karakteristik bilgi sağlanmaktadır (Sakshaug, 2013).

Polarizasyon karmaşıklığı seviyesine göre, SAR sistemleri iletilen ve alınan tek polarizasyon durumu için HH, VV, HV veya VH tek polarizasyon görüntüleri, yatay veya dikey polarizasyon dalgaları iletilen ve her iki polarizasyonda sinyaller alınan (HH ve HV, VV ve VH veya HH ve VV) ikili polarizasyon görüntüleri, ve de H ve V polarize iletimi arasında alternatif dalga formları, hem H hem de V sinyalleri alan (HH, HV, VH ve VV) dört kutuplu tam polarizasyon görüntüleri şeklinde üç sınıfa ayrılır. Polarimetrik SAR verileri, farklı saçılma süreçlerini analiz etmek ve görüntü sınıflandırması için kullanışlıdır (Olivie J. D., 2015). Polarimetrik sentetik açıklıklı radarda her kutuplaşma kombinasyonları, belirli arazi örtüsü ve arazi kullanımı haritalaması için kullanılmaktadır. Polarimetrik sentetik açıklıklı radar çoğunlukla arazi örtüsü ve arazi kullanımının belirlenmesinde tek polarize SAR'dan daha yüksek doğrulukta sonuçlanmaktadır (Chen ve ark.,1996; Da CostaFreitas ve ark., 2008; Li ve ark., 2012).

Sentetik açıklıklı radar verilerine dayanan kentsel arazi haritalama çalışmaları ile son zamanlarda alıcıların gelişmesine bağlı olarak daha iyi sınıflandırma sonuçları elde edilmiştir. Bu çalışmalar çoğunlukla kentsel arazi örtüsü tanımlaması için tek frekanslı ve tek kutuplu verileri kullanmıştır. Bununla birlikte, tek frekanslı ve tek polarizasyon SAR verilerinden elde edilen sınırlı bilgiler sınırlı sınıflandırma doğruluğuna yol açar (Aschbacher, 1995; Li ve Yeh A.G.2004).Sınıflandırma doğruluğunu iyileştirmek için, çok zamanlı, çok kutuplu ve çok frekanslı SAR verisine dayalı birçok kentsel arazi örtüsü tanımlama çalışmaları yapılmıştır. Park ve arkadaşları, 2008'de, arazi örtüsü sınıflandırması için çoklu zamansal polarizasyonlu C-bandı SAR verisini kullanmış ve çok polarizasyonSAR verilerinin sınıflandırma doğruluğunu iyileştirebileceğini bulmuştur. Dell Acqua ve arkadaşları, 1996-2004 yıllarında, kentsel arazi örtüsü tanımlaması için ERS-1/2 görüntülerini kullanmış ve çoklu zamansal ve çok açılı SAR verilerinin daha iyi sınıflandırma sonuçları üretebildiğini bulmuştur.

Bu çalışmada, tam polarize SAR dan 250 km gibi çok daha geniş bir alana sahip olan, 5×20 m mekansal çözünürlüklü ikili polarimetrik C-band Single Look Complex (SLC) Interferometric Wide (IW) Swath Sentinel-1A PolSAR uydu görüntülerinin IW2 alt dilimi kullanılmıştır (Şekil 1.1). Yapılan analizde 2014 ve 2018 yıllarına ait aynı alan alt dilimini kapsayan (IW2), ikisi aynı yörüngede olmak üzere her yıl için üçer görüntünün birleştirilmesi ile elde edilen iyileştirilmiş polarimetrik görüntüler kullanılmıştır. Her veri seti için polarimetrik ayrışma ile polarimetrik entropi, alfa parametrelerinin analizi ve ikili polarimetrik H Alfa Wishart kontrolsüz sınıflandırma gerçekleştirilmiştir. Sınıflandırılan görüntülerin kontrolsüz sınıflandırma sonuçlarının doğruluk analizleri ve yıllara göre alan kullanımı değişimleri incelenmiştir.



A) IW1 görüntü dilimi      B) IW2 görüntü dilimi      C) IW3 görüntü dilimi  
Şekil 1.1. Sentinel-1A uydu görüntüsü SLC IW alt modlarının gösterimi

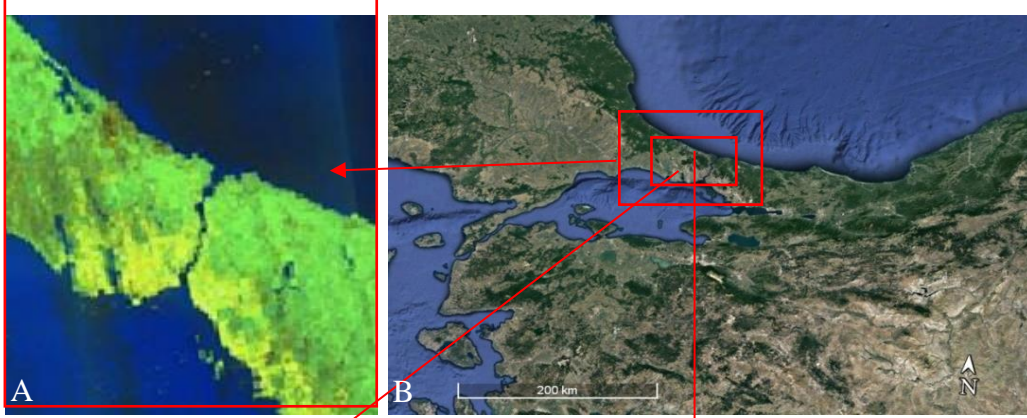
Bu makalenin ikinci bölümünde, çalışma alanı, kullanılan veri setleri, PolSAR görüntülerinin ön işleme adımları, polarimetrik ayrışma algoritması ve zamana bağlı uygulanan sınıflandırma yöntemleri açıklanmıştır. Üçüncü bölümde sınıflandırma sonucu elde edilen bulgular

paylaşılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Son bölümde ise ikili polarimetrik SAR görüntülerinin geleceğe yönelik kullanımına ilişkin öneriler sunulmuştur.

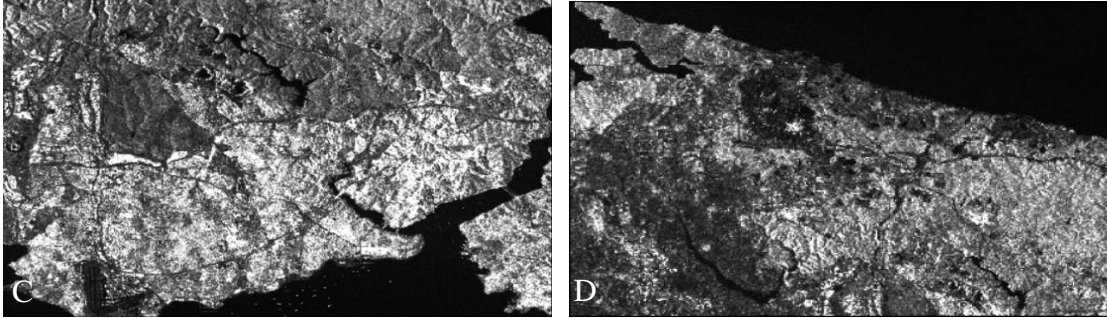
## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Çalışma Alanı ve Veri Setleri

Çalışma alanı olarak Şekil 2.1’de gösterilen Marmara Bölgesi’nde, İstanbul’un çoğunlukta Avrupa kıtasını kapsayan kentsel ve arazi durumları gözlemlenebilen alan seçilmiştir.



A) Google Earth çalışma alanı B) Sentinel -1A uydu görüntüsü genel



C) Kentsel karakterde seçilen çalışma alanı D) Kırsal karakterde seçilen çalışma alanı  
Şekil 2.1. Çalışma alanı genel ve kesit görüntüleri

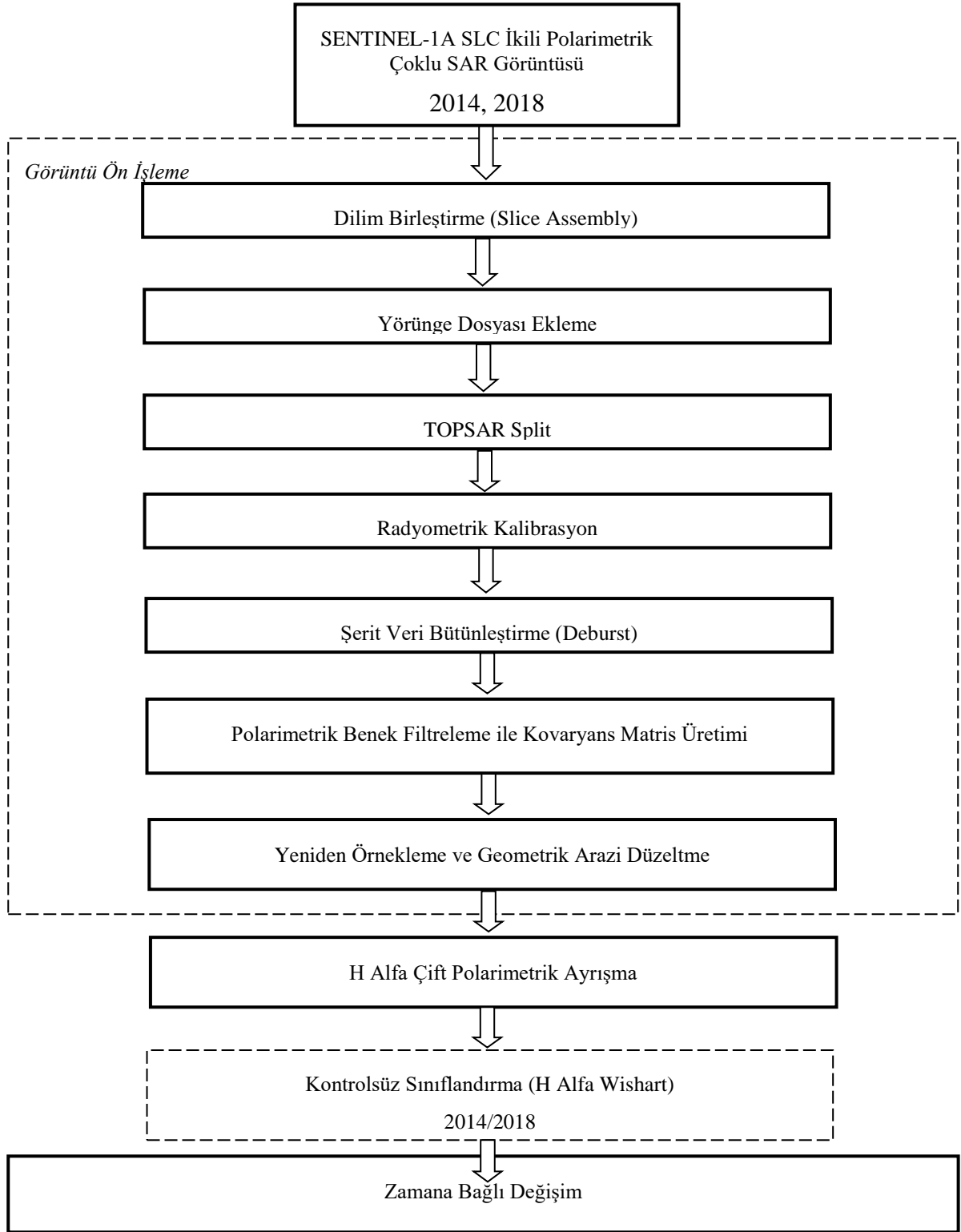
Bu çalışmada kullanılan uydu görüntüleri C band SENTINEL-1A ikili polarimetrik 2014 ve 2018 yıllarına ait görüntülerdir. Çalışmada kullanılan Sentinel-1A uydu özellikleri Çizelge 2.1’de belirtilmiştir ve bu uyduya ait Çizelge 2.2’de tarihleri belirtilen 9 görüntü verisi temin edilmiştir. Şekil 2.2’de ise çalışmada izlenen uygulama adımları, iş akış diyagramı şeklinde gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Sentinel-1A SAR uydu özellikleri

SENTINEL-1A (C band)	
Parametreler	Interferometrik Mod (IW)
Faaliyet Başlangıcı	2014
Yükseklik	693 km
Tekrar Süresi	12 gün
Polarizasyon	İkili
Off-Nadir Açısı	31
Şerit Genişliği	250 km
Zemin Çözünürlüğü	5 m
Azimut Çözünürlüğü	20 m

Çizelge 2.2. Çalışmada kullanılan Sentinel-1A SAR uydu görüntüleri

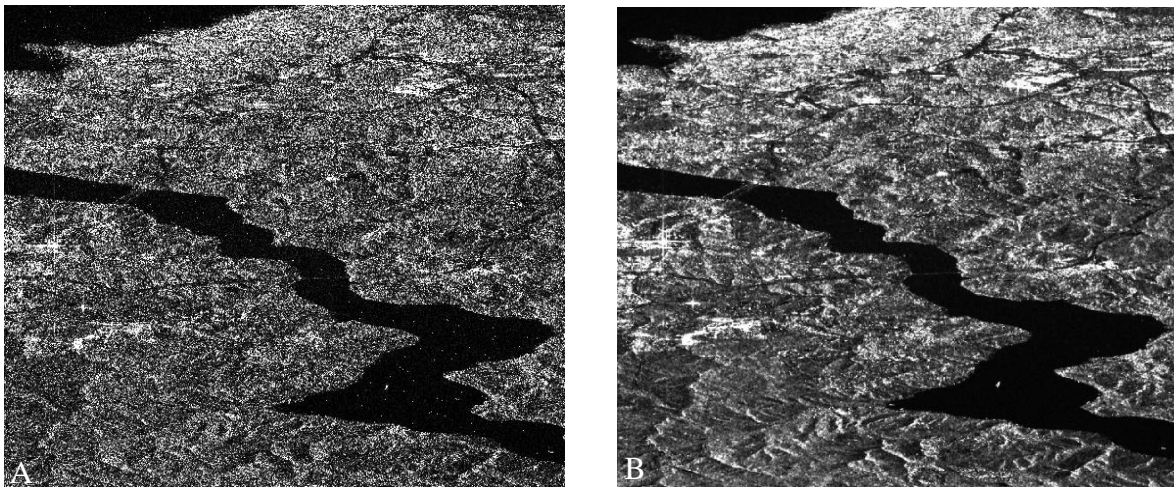
Sentinel-1A 2014 Görüntüleri	Sentinel-1A 2018 Görüntüleri	Ürün	Sensör Modu	Polarizasyon
10.09.2014	09.01.2018	SLC	IW	VV+VH
27.10.2014	21.01.2018			
14.12.2014	14.02.2018			



Şekil 2.2. Çalışma metodu iş akış diyagramı

## 2.2.PolSAR Görüntülerinin Ön İşlemesi

Sentinel-1A uydu verilerine sınıflandırmada kullanılmak amacıyla, sınıflandırma öncesinde Sentinel için geliştirilen SNAP (Sentinel Application Platform) programında bazı ön işlem adımları uygulanmıştır. Çalışmada aynı yıllara ait ortak alan ve ortak dilimde bulunan görüntüler dilim birleştirme ile birleştirilmiştir. İndirilen ham verilerde sınıflandırılacak alanın ızgara aralığı seçilerek ayırma (split) uygulanmıştır. Ardından bir SAR ürününün meta verilerinden sağlanan yörünge durum vektörlerinin güncellenmesi yörünge dosyası eklenerek gerçekleştirilmiştir. Polarimetrik SAR görüntülerinde araziye bağlı bozulmalar radyometrik düzeltmeler ile ortadan kaldırılmaktadır (Small ve ark.,1997). Kalibrasyon aşamasının ardından dilim verinin patlatılarak bütünleştirilmesi işlemleri (deburst) ile çalışma alanı hazırlanmıştır. Sentetik Açıklıklı Radar polarimetresi açısından, her polarizasyon kanalındaki geri saçılan dalganın tepkileri, saçılma matrisi biçiminde saklanmaktadır (Verma, 2012). Tüm polarimetrik yazılım araçları, girdi olarak koherens veya kovaryans matrisleri ile çalışmaktadır. İkili polarimetrik görüntülerde de  $2 \times 2$  lik polarimetrik kovaryans matrisleri elde edilmiştir. Benek etkisi, farklı göndericiler tarafından darbenin yapıcı ve yıkıcı etkileşiminden kaynaklanan gürültü etkisini ifade etmektedir (Mc Candless ve ark., 2004). SAR görüntüleri, saçılma sinyalinin tutarlı bir şekilde işlenmesi yoluyla üretildiğinden (Chen ve ark., 1996), geleneksel sensörlere oranla benek gürültüsüne karşı daha hassastır. Benek gürültüsü hem bölümlenmeyi hem de sınıflandırma doğruluğunu düşürmektedir (Foucher ve ark., 2001; Lee ve ark.,1999). Sentetik Açıklıklı Radar görüntüleri lekeleri çıkarmak için bir ön filtreleme adımı gerektirmektedir (Cloude ve Pottier, 1996; Ferro-Famil ve ark., 2001). Bu filtreleme, bilgi çıkarılmadan önce uygulanmaktadır (Lee ve ark., 2009) ve arazi örtücü sınıflamaların doğruluğunu olumlu etkilemektedir (Lee ve ark., 2006).Çalışma kapsamındaki PolSAR görüntüleri üzerinde denenen IDAN, Box Car ve Refined Lee filtrelerine göre daha güçlü gürültü giderici etki ve netlik sağladığı için polarimetrik Improved Lee Sigma filtresi uygulanmıştır.Kullanılan programda seçilebilecek en düşük pencere boyutu  $5 \times 5$  tir. Çalışma alanı için en iyi gürültü giderici etki ve netlik ( $7 \times 7$ ) pencere büyüklüğü ile sağlandığı için Improved Lee Sigma filtresinin pencere boyutu ( $7 \times 7$ ) olarak belirlenmiştir. Improved Lee Sigma filtresinin PolSAR görüntüsüne sağladığı gürültü giderici etkiye netlik Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



A) Spektral filtre uygulanmamış kesit görüntü B) Improved Lee Sigma  $7 \times 7$  polarimetrik filtre uygulanmış kesit görüntü

Şekil 2.3.Spektral filtre uygulanan ve uygulanmayan Sentinel-1A verilerinin karşılaştırılması

### 2.3. H-Alfa İkili Polarimetrik Ayırışma

Polarimetrik ayırışma, radar tarafından alınan sinyali bir araya getiren bir tekniktir. Arazi örtüsü arazi kullanımı sınıflandırmasında farklı polarimetrik ayırışma algoritmaları başarıyla kullanılmaktadır. Polarimetrik sınıflandırma, polarimetrik özelliklerini tanımlayan iki polarimetrik parametreye dayanmaktadır. Bu parametreler, H saçılma rastgeleliği (entropi) ve  $\alpha$  saçılma mekanizması(alfa açısı)dır.

Bu çalışmada H-alfa ikili polarimetrik ayırışma algoritması test edilmiştir. Polarimetrik SAR görüntüsünün entropi, alfa sınıflandırma grafiği Cloude Pottier tarafından 1997’de önerilmiştir. Cloude ve Pottier(1997), H- $\alpha$  düzleminde kontrolsüz şekilde polarimetrik saçılma mekanizmalarını tanımlamak için bir algoritma önermiştir. Bu algoritmaya göre de entropi, anizotropi polarimetrik parametreleri, alfa ve beta açıları tanımlamışlardır (Ouarzeddine ve ark., 2005).

Polarimetrik ayırışma temel olarak radar hedeflerinin veya zemin yüzey objelerinin elektromanyetik enerjiyi nasıl dağıttığını açıklayan saçılma matrisine dayanmaktadır (1). Her bir piksel için boyutu (2×2) olan bu saçılım matrisi oluşturulmaktadır.

$$S = \begin{bmatrix} S_{HH} & S_{HV} \\ S_{VH} & S_{VV} \end{bmatrix} \quad (1)$$

C3’ün, dörtlü polarimetrik durumu (2),  $S_{HV}, S_{VH}$ ’nin dört kombinasyonunun tümü ile açıklanır.

$$C_3 = \begin{bmatrix} S_{HV} = S_{VH} = S_X & & & \\ |S_{HH}|^2 & \sqrt{2}S_{HH}S_X^* & S_{HH}S_{VV}^* & \\ \sqrt{2}S_XS_{HH}^* & 2|S_X|^2 & \sqrt{2}S_XS_{VV}^* & \\ S_{VV}S_{HH}^* & \sqrt{2}S_{VV}S_X^* & |S_{VV}|^2 & \end{bmatrix} \quad (2)$$

Polarize ikili polarimetrik SAR verisine (VV ve VH) dayanmaktadır. Bu durumda kovaryans matrisi C3 ten C2’ye dönüşmektedir (3).

$$C_2 = \begin{bmatrix} |S_{HH}|^2 & S_{HH}S_{VV}^* \\ S_{VV}S_{HH}^* & |S_{VV}|^2 \end{bmatrix} \quad (3)$$

Anizotropi / entropi / alfa (A / H /  $\alpha$ ) ayırışması, C3 veya C2’nin  $\lambda_1, \lambda_2$  ve  $\lambda_3$  öz değerlerine dayanmaktadır.

$\alpha_m$ , baskın saçılımın geri saçılma türünü ve ikinci baskın olanın geri saçılma türünü tarif eden (4),  $\alpha_1$  ve  $\alpha_2$  ’nin ortalamasını temsil etmektedir.

$$\alpha_m = \frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2} * [\lambda_1 \quad \lambda_2] * \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{bmatrix} \quad (4)$$

İkinci parametre, H (entropi), saçılmanın heterojenliğini temsil etmektedir (5). H, saf bir hedef (örneğin, bir köşe reflektörü gibi bir dominant saçıcı biri gösteren, 0 ile, dağılım mekanizmalarının (orman alanları) rastgele bir karışımını temsil eden 1 arasındadır.

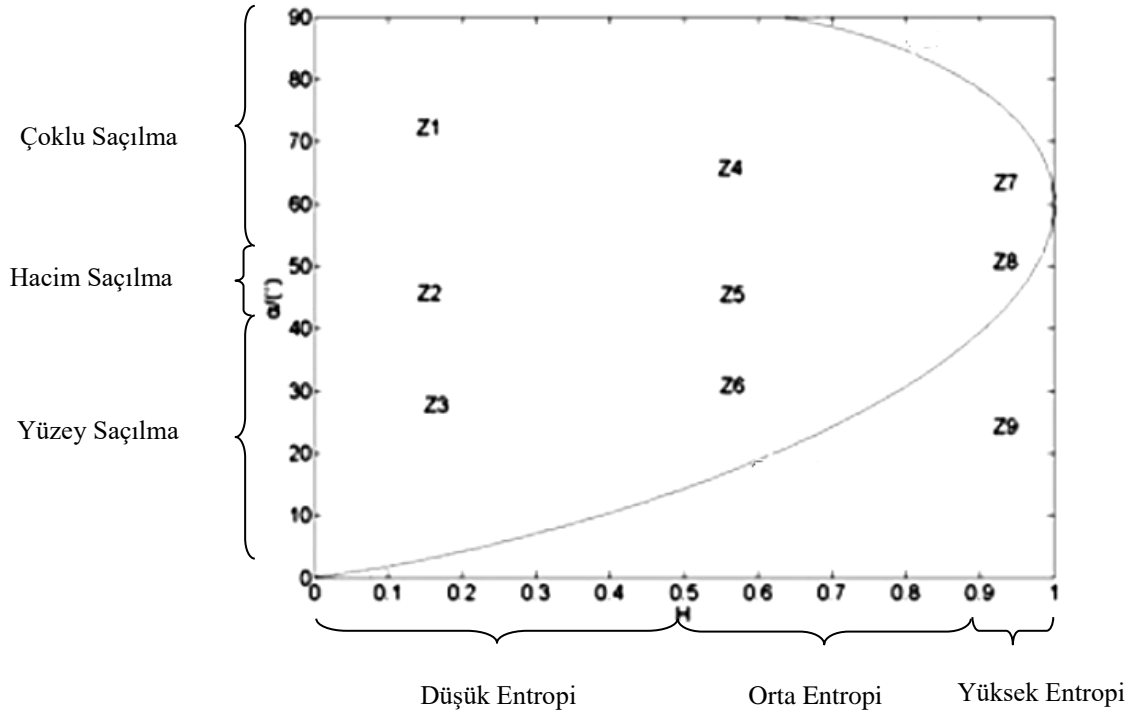
$$H = \frac{-1}{\lambda_1 + \lambda_2} * [\lambda_1 \quad \lambda_2] * \log_2 \left( \frac{1}{\lambda_1 + \lambda_2} * \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \end{bmatrix} \right) \quad (5)$$

Bu iki sınır arasındaki değerler, bazı difüzyon olaylarının gerçekleştiğini göstermektedir. Okyanuslar ve yüzeyler hafif pürüzlüyse, saçılma yüzeyi baskın olmaktadır ve H sıfıra yaklaşmaktadır. Bitki örtüsüne sahip yüzeyler için çoklu dağılım mekanizmaları nedeniyle H değeri yüksektir.

Alfa açısı parametresi ise 0° ile 90° arasında değişir ve saçılma türünü tanımlamaktadır (6). A=0° ise, saçılma düzlem yüzey düzlemi ile ilişkilidir. A=45° için, sonuç saçılma özelliklerinin bir dipol olduğunu göstermektedir.

$$A_{çift} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (6)$$

Alfa ve entropi tarafından oluşturulan parametre alanı, saçılmanın niteliğine göre 9 bölgeye ayrılmaktadır. Her iki parametre de hedef ortalama koherens matrisinin özdeğerleri ve özvektörleri kullanılarak hesaplanır. Bir H parametresi kullanıldığında, her bir pikselin bir entropi ve alfa açısı değerleri ile karakterize edildiği ve bir saçılma türünü bildirdiği iki boyutlu bir alan oluşturulmaktadır. Polarimetrik radar görüntülerindeki nesnelere tanımlamak için bu parametreler, PolSAR verilerinin sınıflandırılması için kullanılmaktadır.



Şekil 2.4. H-alfa düzlemi bölge planı

Şekil 2.4'de gösterilen H-alfa bölge bazlı grafiklerde, sınıflar genel olarak çift sıçrama, hacim saçılma ve yüzey dağılımı olarak kategorize edilmektedir. Bölgesel olarak ise, Z1 bölgesi izole edilmiş dielektrik ve dihedral saçıcılar tarafından sağlanan düşük entropi ve çift sıçrama durumlarına karşılık gelen bölgedir. Z2 düşük entropi dipol saçılması, anizotropik saçılma elemanlarının yoğun korelasyonlu yönelimi ile izole dipol saçıcı veya bitki örtüsünden saçılma durumlarını kapsamaktadır. Z3 bölgesi düşük entropi bragg yüzey saçılımı bölgesidir.



Örneğin; L ve P bandlarda su, L-bandında deniz, buzul ve düzgün arazi yüzeyleri gibi durumlar bu bölgede gösterilmektedir. Z4 orta entropi çoklu saçılım, orta entropi ile dihedral saçılma bölgesidir. Örnekle, P ve L bantlarında bir ormanın gölge yoluyla çift sıçrama ve yayılmalar bu bölgede yer almaktadır. Z5 orta entropi bitki örtüsü saçılması, anizotropik saçılımcılar ile bitkisel yüzeylerden saçılma ve orta derecede korelasyonlu saçılma yönelimlerini kapsamaktadır. Z6 orta entropi yüzey saçılması, yüzey pürüzlülüğü ve kanopi yayılımı nedeniyle artan entropi bölgesidir. Z7 yüksek entropi çoklu saçılım, iyi gelişmiş bir dal ve taç yapısına sahip bitki örtüsünden saçılma bölgesidir. Z8 yüksek entropi bitki örtüsü saçılımı, orman kanopilerinden saçılma ve bitkisel yüzeylerden rastgele yüksek oranda anizotropik saçılma elemanı ile saçılmaları gösteren bölgedir. Z9 bölgesi H - alfa uzayındaki uygun bölgenin bir parçası değildir, yani yüzey saçılımını entropi  $H > 0.9$  ile ayırt edilememektedir. Çalışmada ön işlem adımları gerçekleştirilen 2014 ve 2018 yılları ikili polarimetrik SAR görüntülerinde kentsel alanların ve arazi alanlarının yoğunlukta olduğu iki farklı karakterde bölge seçilerek, ayrı ayrı H-alfa ikili polarimetrik ayrışma algoritması uygulanmıştır.

#### 2.4. Zamana Bağlı Sınıflandırma

Çok zamanlı verilerin kullanılması, arazi örtü sınıflarının değişimini izlemek için önemli bir yöntemdir. Tek tarihli görüntülerde, sınıf histogramları çakışırsa, ayrılabilirlik zayıftır ve benzer tepki düzenine sahip sınıflar arasındaki karışıklık yaygındır. Sentinel-1'in çok tarihli yetenekleri, arazi örtüsü sınıflandırma doğruluğunu geliştirme potansiyeline sahiptir (Balzter H. 2015). Doğru arazi kullanımı ve arazi örtüsü (LULC) haritalaması tek başına çok zamanlı SAR görüntüleri kullanılarak elde edilebilmektedir. McNairn ve arkadaşları, 2014'te arazi kullanımı ve arazi örtüsü tanımlaması için tek bir SAR (VV, VH) görüntüsü kullanmış ve sınıflandırma doğruluğunun % 80'den az olduğunu bulmuşlardır.

Ancak başka bir çalışmada ise, dört farklı ve çok zamanlı polarimetrik Sentinel-1A uydu verileri kullanılarak % 85'den daha iyi bir sınıflandırma doğruluğu ortaya koyulmuştur (Zhou T. ve ark., 2017). Bu nedenle, çok zamanlı Sentinel-1A verileri arazi kullanımı ve arazi örtüsü tanımlamak için oldukça etkilidir. Bir çalışmaya çok zamanlı bakış açısı getirmek, sınıflar arasındaki örtüşmeyi gösteren değişim katsayısının niceliğinin incelenmesinden önce polarimetrik verileri anlamlandırmaya yönelik önveri analizini mümkün kılar (Erasmı ve Twele, 2009). Tek tarihli görüntü, arazi örtüsü sınıflandırmaları için sıklıkla kullanılır, ancak bazı sınırlamalar oluşturabilir. Bitki örtüsü sınıflarının ayırt edilmesi zor olabilir, bu da yalnızca tek bir tarih görüntüsüyle daha da zorlaşmaktadır. Çoklu zamansal bir yaklaşım, tek zaman dilimindeki görüntü analizinde bazı sınırlamaların üstesinden gelmeye yardımcı olacağı ve her bir arazi örtüsünün ayrımı için en uygun zamanda haritalanmasını sağlayabileceği için faydalıdır (McNairn ve ark., 2009). Bu özellikle SAR verisi kullanıldığında geçerlidir, çünkü sinyal bitki örtüsü büyümesinin başlangıcında maruz kalan toprağın varlığından etkilenmektedir. Özellikle VH geri saçılımında (dikey olarak iletilen ve yatay olarak alınan polarize radar sinyali) bitki örtüsü türleri arasındaki farklar, daha sonra büyüme mevsiminde daha belirgindir ve böylece sınıfların daha iyi ayırt edilmesine yarar sağlamaktadır (McNairn ve ark., 2009).

Çalışmada VV+VH polarizasyonlu 2014 ve 2018 yıllarına ait birleştirilmiş çok zamanlı görüntüler için, görüntü ön işleme adımından sonra H-alfa ikili polarimetrik ayrışma ile H-alfa düzleminde bölgesel ayrışmalar gerçekleştirilmiştir. Yine ön işlem sonrası elde edilen görüntüler için kontrolsüz polarimetrik H-alfa Wishart sınıflandırması gerçekleştirilmiştir. H, A ve  $\alpha$  polarimetrik ayrıştırma parametrelerine dayanarak, arazi örtüsü durumunu görmek için

kontROLSÜZ bir Wishart sınıflandırması uygulanmıştır. Wishart polarimetrik sınıflandırması, çok değişkenli karmaşık Wishart olasılık yoğunluğu işlevine dayalı bir polarimetrik veri kümesinin maksimum olabilirlik istatistiksel segmentasyonunu yürütmektedir. Farklı kümelerin başlatılması H-alfa segmentasyonunun sonucunu kullanır. Daha sonra, H-alfa çoklu merteye koherens matrisinin Wishart istatistiklerine dayanan Wishart sınıflandırmalarında bir eğitim temeli olarak kullanılmaktadır. Sonuçta ortaya çıkan sınıflar, gözlemlenen görüntü çerçevesinin gelişmiş bir tanımını ve anlamını göstermektedir. H-alfa düzleminde gerçekleştirilen sınıflandırma sonucu yine 9 bölge elde edilmiştir. Bu sınıflara arazi karakteristiğine ve saçılıma dayalı, bölge özelliklerine göre sınıflandırma ataması gerçekleştirilmiştir. Ve görsel çıktı yorumlamaya hazır hale gelmiştir.

Wishart sınıflandırma algoritması incelendiğinde, bir kovaryans matrisi, lineer dönüşüm ile bir tutarlılık matrisine dönüştürülebildiğinden (7), tutarlılık matrisi de karmaşık Wishart dağılımına sahiptir.

$$T = NCN^T$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \quad (7)$$

Sınıflandırmada Cloude ve Pottier algoritmasını birleştirirken hesaplama kolaylığı için, tutarlılık matrisine dayanan H Alfa Wishart sınıflandırması kullanılmıştır.

Tutarlılık matrisi için olasılık yoğunluğu işlevi (8);

$$p_T^{(n)}((T)) = \frac{n^{qn} |T|^{n-q} [-nTr(V^{-1}(T))]^{[-nTr(V^{-1}(T))]} }{K(n,q) |V|^n} \quad (8)$$

$$K(n, q) = \pi^{\left(\frac{1}{2}\right)q(q-1)} T(n) \dots T(n - q + 1)$$

Karşılıklı durum için  $q = 3$  ve bistatik durum için  $q = 4$ , bir matrisin izidir,  $n$  görünüm sayısıdır ve normalleşme faktörüdür.

Tutarlılık matrisi  $T$  ile  $m$  inci sınıfının bir küme ortalaması arasındaki mesafe ölçümü  $V_m$  (9),

$$d((T), V_m) = n[\ln|V_m| + Tr(V_m^{-1}(T))] - \ln[P(m)]$$

Yukarıda,  $P_m$ , sınıf  $m$ 'nin bir önsel olasılığıdır. Sınıf ortalaması,  $m$ n sınıfına ait tüm pikseller için  $T$ 'nin ortalaması olarak tanımlanır veya,

$$V_m = E[(T)|(T) \in \omega_m] \quad (9)$$

$\omega_m$ ,  $m$  inci sınıfına ait piksel kümesidir. Önceden bir olasılık bilgisine sahip olmayan genel uygulamalarda,  $P_m$ 'nin eşit olduğu varsayılır ve bu eşdeğer bir uzaklık ölçüsüdür (10).

$$d((T), V_m) = \ln|V_m| + Tr(V_m^{-1}(T)) \quad (10)$$

Bu mesafe ölçümü, görünüm sayısından bağımsızdır, bu nedenle çok odaklı işlenmiş veya beneklenmiş polarimetrik SAR verisine de uygulanabilmektedir.

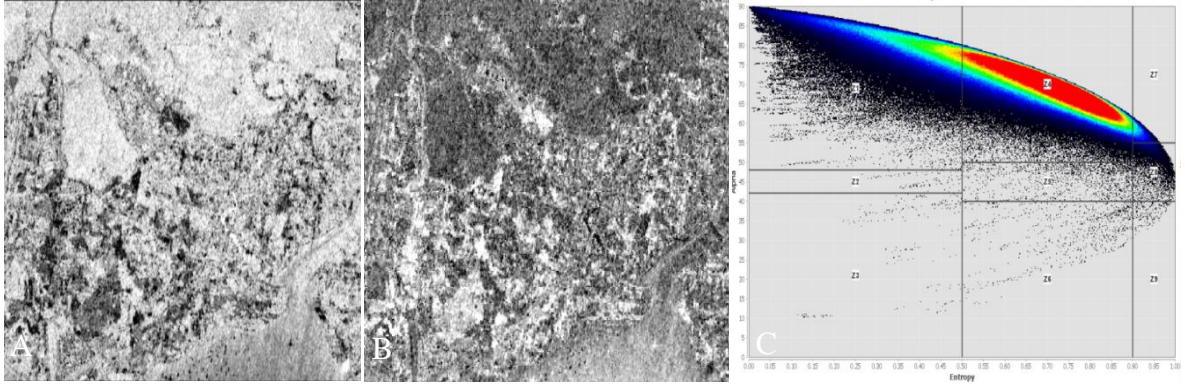
Kontrollü sınıflandırmada ise, eğitim setleri  $V_m$ 'yi hesaplamak için manuel olarak önceden seçilir, ardından minimum mesafeyle matematiksel olarak piksel sınıfa atanır (11).

$$d((T), V_m) \leq d((T), V_j) \text{ hepsi için } \omega_j \neq \omega_m \quad (11)$$

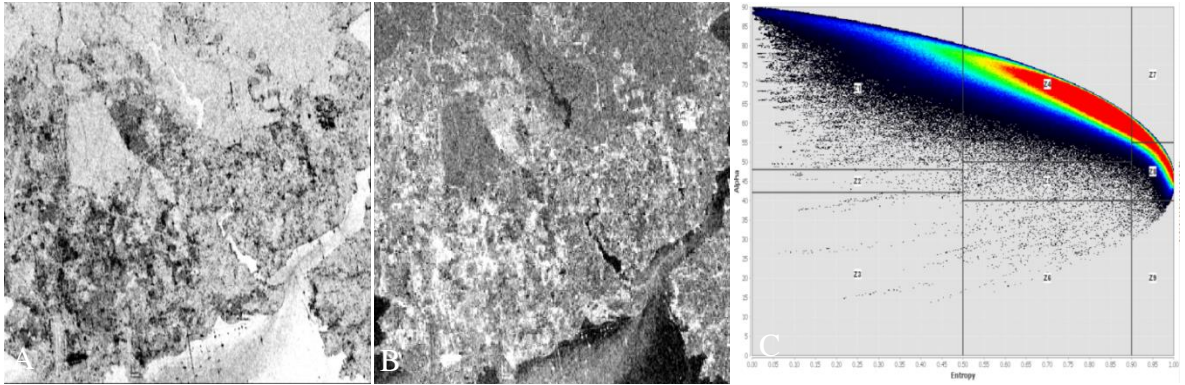
Tutarlılık matrisi ve kovaryans matrisinin lineer olarak ilişkili olması nedeniyle, tutarlılık matrisini kullanan sınıflamanın kovaryans matrisinin kullanılması ile benzer sonuçları vermektedir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Kentsel karakterde seçilen bölge için;



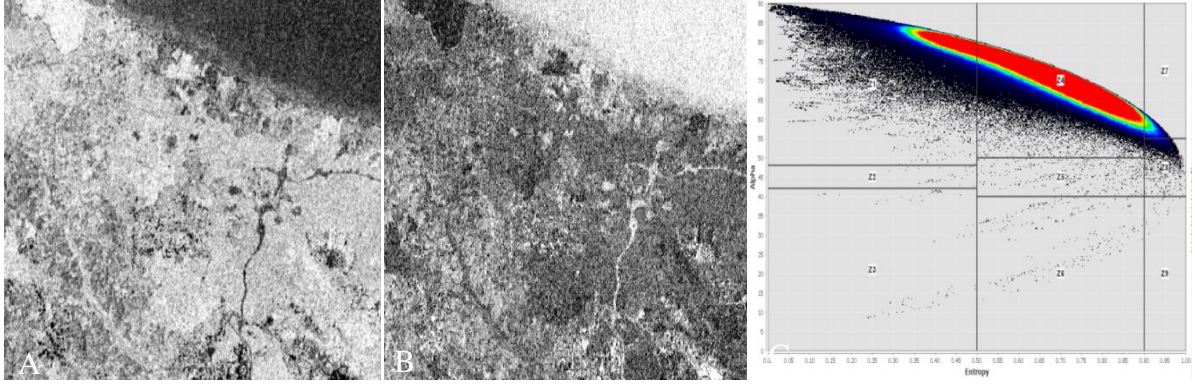
A) Entropi görüntüsü B) Alfa görüntüsü C) H-alfa ayrışma grafiği  
Şekil 3.1. 2014 yılı H-alfa ikili polarimetrik entropi, alfa görüntüsü ve H-alfa ayrışma grafiği



A) Entropi görüntüsü B) Alfa görüntüsü C) H-alfa ayrışma grafiği  
Şekil 3.2. 2018 yılı H-alfa ikili polarimetrik entropi, alfa görüntüsü ve H-alfa ayrışma grafiği

Polarimetrik parametrelerinden H entropi ve alfa polarimetrik saçılım parametrelerine bağlı olarak Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te verilen bölgesel ayrışma grafikleri elde edilmiştir. Entropi görüntülerinde, deniz üzerindeki saçılma düşük rastgelelik derecesi ile ifade edilir. Farklı saçılma mekanizmalarının inşa alanları üzerine karıştırılması, ara entropi değerleriyle sonuçlanır. Ormanlık bölgelerde, saçılma işlemi rastgeledir.  $\alpha$  parametresi, anizotropik ortam üzerinde tek veya çift sıçrama yansımaları ve saçılması gibi, saçılımın doğasını ve türünü tanımlamaktadır. Deniz üzerindeki düşük değerler, yüzeyler için karakteristik olan tek sıçrama yansımalarını göstermektedir. Kentsel alanlar üzerinde çift sıçrama yansımaları, zemin duvarı etkileşimiyle açıklanabilir. Arazi alanları  $\alpha$  hacimsel ortamı gibi ara değerlerle belirtilmektedir. Çok küçük  $\alpha$  değerleri, çözünürlük hücresindeki yüzey dağılımını tek sıçrayan saçılmaları kapsamaktadır. Yüksek alfa değerleri, kentsel alanı veya ağaç gövdelerini gösteren çift sıçrama saçılmalarının baskınlığını temsil etmektedir. Yukarıda belirtilen uçlar arasındaki ( $45^\circ$  üzeri)  $\alpha$  değerleri, yoğun kentsel alanların veya bitki örtüsünün neden olduğu çoklu saçılmaların baskınlığını göstermektedir.

Kırsal karakterde seçilen bölge için;

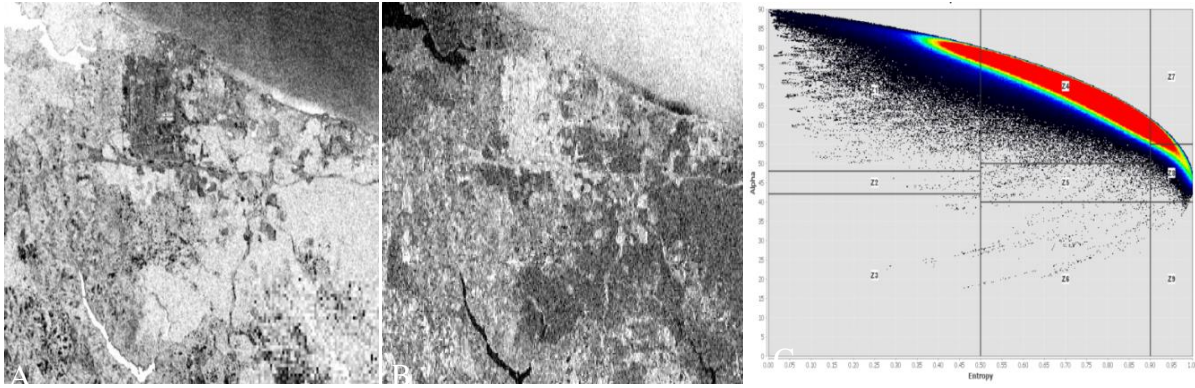


A) Entropi görüntüsü

B) Alfa görüntüsü

C) H-alfa ayrışma grafiği

Şekil 3.3. 2014 yılı H-alfa ikili polarimetrik entropi, alfa görüntüsü ve H-alfa ayrışma grafiği



A) Entropi görüntüsü

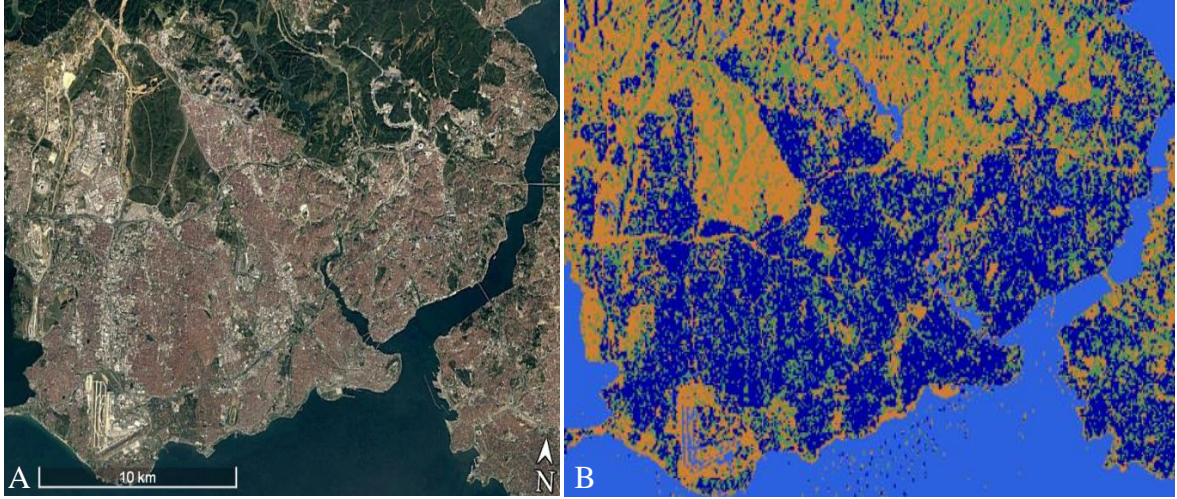
B) Alfa görüntüsü

C) H-alfa ayrışma grafiği

Şekil 3.4. 2018 yılı H-alfa ikili polarimetrik entropi, alfa görüntüsü ve H-alfa ayrışma grafiği

Görsel bulgu ve analizlerde ortaya koyulduğu gibi çok zamanlı aynı dilim görüntülere birleştirme işlemi uygulanması sonucu daha geniş ızgara alan elde edilmiş ve görüntü tamamlanmıştır. Grafiklerdeki birinci bölgeler köşe yansıtıcıları gibi metalik nesnelerin neden olduğu dihedral yansımaların olduğu bölgelerdir. Grafikteki ikinci bölgeler anizotropik saçılma elemanlarının güçlü bir şekilde ilişkili yönlendirmeleri ile, bitki örtüsünden saçılma gibi izole dipol saçılımını temsil etmektedir. Bitki örtüsü içermeyen su yüzeylerinin yansıtıcılığını gösteren bölgeler grafiğe üçüncü bölgede yansımaktadır. Eğitim alanı küme merkezleri, yinelemeler sırasında bölgesel olarak hareket edebilmektedir. Bu nedenle, birkaç iterasyondan sonra, bir küme merkezi bir bölümlenme kısmından komşu bir bölgeye hareket edebilmektedir. Şekil 3.4. C'de de H-alfa düzlem grafiğinde dördüncü bölgeden yedinci bölgeye hareket ettiği görülmektedir. Bu, dördüncü bölgedeki bu iki küme merkezi (orijinal bölge dört ve bir tanesi yedi ile dört) daha sonra sırasıyla orman veya kentsel yapıların neden olduğu iki tip çift sıçramayı temsil etmektedir. Alfa değerini arttırmak, orman gölgesi sekizinci bölge gibi rastgele saçılmalarda bile bitki örtüsüne ve çok yüksek H değerlerine yol açmaktadır. Çok yüksek H ve alfa karmaşık dağılımını, örneğin bir ağacın tepesinde çoklu saçılma ile yedinci bölge temsil etmektedir.

Kentsel karakterde seçilen bölge için;

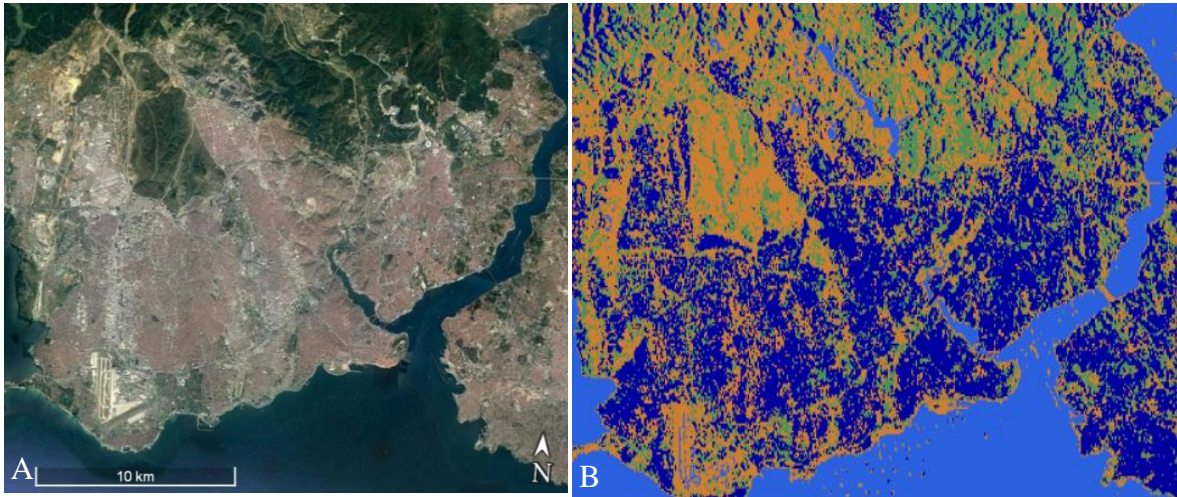


A) Google Earth görüntüsü

B) Kontrolsüz sınıflandırma sonucu

Şekil 3.5. 2014 yılı çalışma alanı ve H-alfa Wishart kontrolsüz sınıflandırma sonucu

Orman  Arazi  Su  Kentsel 



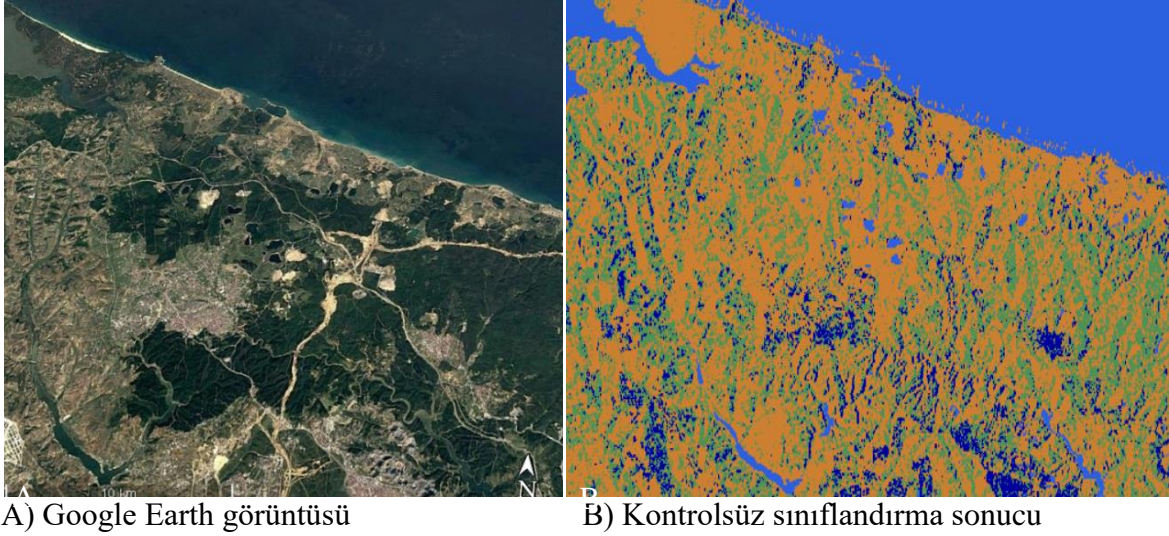
A) Google Earth görüntüsü

B) Kontrolsüz sınıflandırma sonucu

Şekil 3.6. 2018 yılı çalışma alanı ve H-alfa Wishart kontrolsüz sınıflandırma sonucu

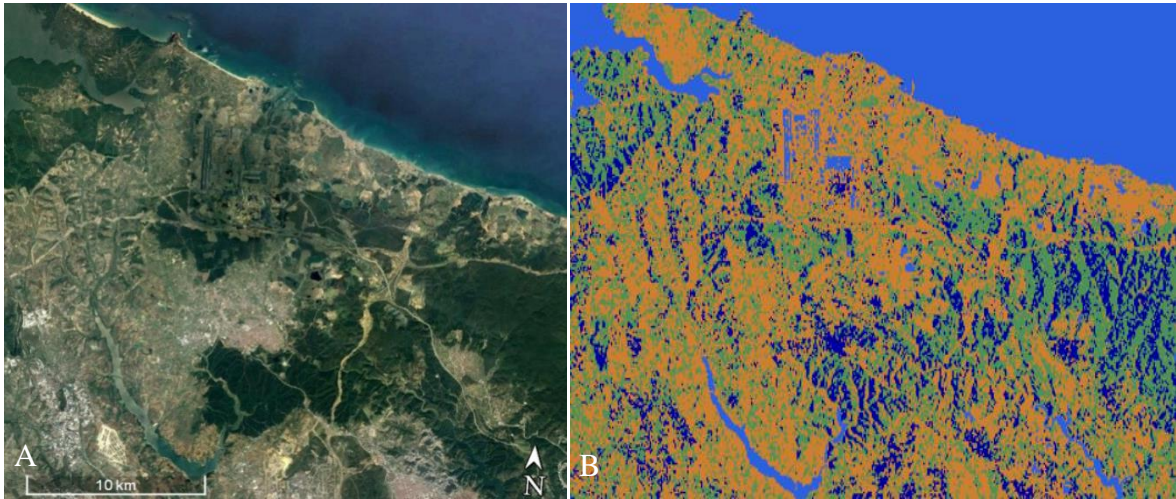
Orman  Arazi  Su  Kentsel 

Kırsal karakterde seçilen bölge için;



Şekil 3.7. 2014 yılı çalışma alanı ve kontrolsüz H-alfa Wishart sınıflandırma sonucu

Orman  Arazi  Su  Kentsel 



A) Google Earth görüntüsü

B) Kontrolsüz sınıflandırma sonucu

Şekil 3.8. 2018 yılı Google Earth görüntüsü ve kontrolsüz H-alfa Wishart sınıflandırma sonucu

Orman  Arazi  Su  Kentsel 

Çizelge 3.1. 2014 yılı kontrolsüz sınıflandırma doğruluk analizi

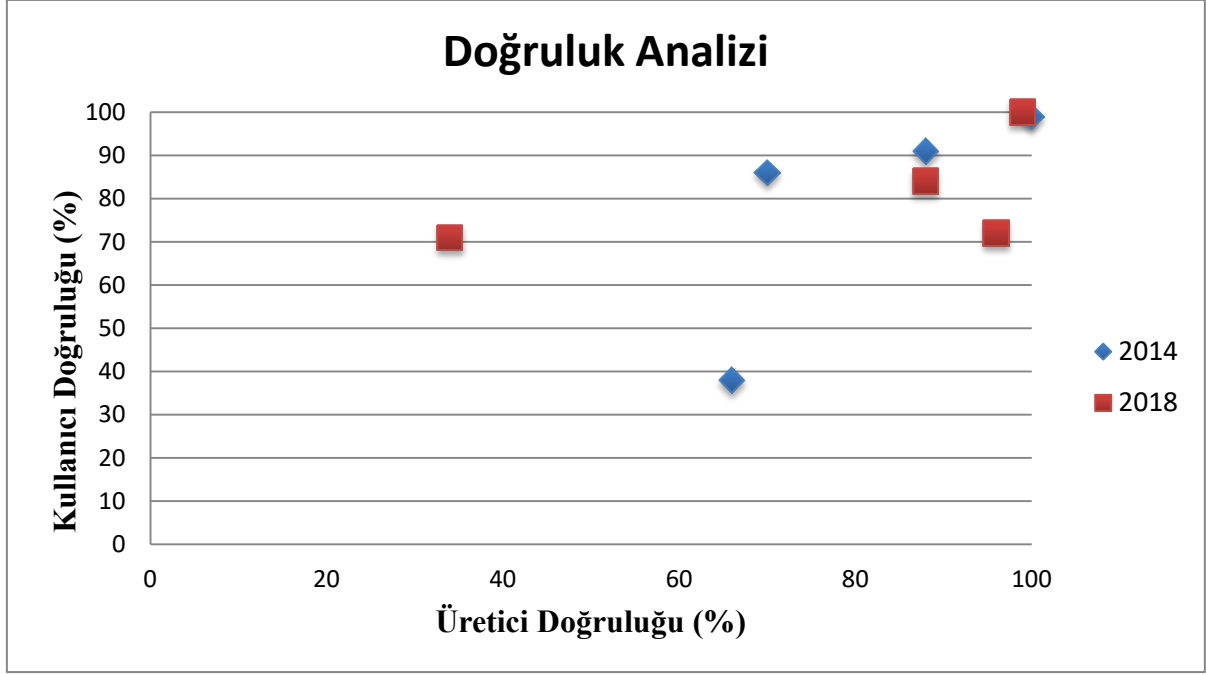
2014	Su	Kentsel	Arazi	Orman	<b>Kullanıcı Doğruluğu</b>
Su	124297	0	0	0	<b>100</b>
Kentsel	98	30246	1627	2468	<b>0.88</b>
Arazi	142	611	39220	16047	<b>0.70</b>
Orman	0	724	4992	11288	<b>0.66</b>
<b>Üretici Doğruluğu</b>	<b>0.99</b>	<b>0.96</b>	<b>0.86</b>	<b>0.38</b>	

Genel Doğruluk= $205.051/231.760=0.8848$

Çizelge 3.2. 2018 yılı kontrolsüz sınıflandırma doğruluk analizi

2018	Su	Kentsel	Arazi	Orman	Kullanıcı Doğruluğu
Su	123589	0	0	0	<b>100</b>
Kentsel	0	28128	911	4561	<b>0.84</b>
Arazi	167	456	41927	15032	<b>0.72</b>
Orman	0	3338	711	10322	<b>0.71</b>
<b>Üretici Doğruluğu</b>	<b>0.99</b>	<b>0.88</b>	<b>0.96</b>	<b>0.34</b>	

Genel Doğruluk $\kappa=203.966/229,142=0.8901$



Şekil 3.9. Üretici ve kullanıcı doğruluk analizi dağılım grafiği

H-alfa Wishart kontrolsüz sınıflandırma sonucuna ait genel doğruluk değerleri Çizelge 3.1’de incelendiğinde 2014 yılı için %88, 2018 yılı için Çizelge 3.2’de incelendiğinde %89 ile sınıflandırmanın yeterli doğrulukta gerçekleştiği görüldü. Sentinel-1A ikili polarimetrik uydu görüntüleri kullanılarak gerçekleştirilen kontrolsüz sınıflandırma sonucunun görsel analizi yapıldığında, kentsel yoğunluk dağılımının yıllara göre arttığı görülmektedir. Seçilen kırsal alanda ise özellikle yapımı devam eden 3. Havalimanı bölgesi ve çevresi, 2014 yılında arazi alanı ve orman dağılımı göstermiştir. 2018 yılı sınıflandırma sonucunda havalimanı çevresinde, kentsel sınıf yoğunluğun görülür düzeyde arttığı gözlemlenmiştir. 2018 yılında havalimanı bölgesi pist alanları polarimetrik saçılım türünden kaynaklı, yüzey saçılımı göstererek sınıflandırma sonucu bazı alanlar su sınıfında sınıflandırılmıştır. Bu gibi yıllar arası arazi kullanımı değişimleri genel sınıflandırma doğruluğunu düşürebilmektedir. Sentinel-1A ikili polarimetrik uydu görüntülerinin farklı karakterdeki çalışma alanlarında, arazi sınıflandırmasında kullanılabilirliği saptanmıştır. Arazi sınıfları incelendiğinde orman sınıfındaki üretici doğruluğunun yetersizliğinin, görüntüdeki çoklu saçılımdan veya yeşil alan arazi sınıfıyla aynı saçılımı gösterebilme olasılığından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

#### 4. Sonuç

Bu çalışma ile inceleme alanına ait çok zamanlı ikili polarimetrik uydu görüntüleri kullanılarak polarimetrik ayrışma ile polarimetrik parametreler yorumlanmıştır. İkili polarimetrik SAR görüntülerinin sınıflandırmada geçerli doğruluk sağladığı görülmüştür. Ayrıca arazi sınıfları tematik olarak dört farklı sınıfta değerlendirilerek ikili polarimetrik uydu görüntülerinin arazi sınıflandırılmasında hangi boyutta ve ne şekillerde kullanılabilirliği tespit edilerek, sonuçlar bir sonraki çalışmanın ileri planlamaları için girdi teşkil etmektedir. Ayrıca sınıflandırmada doğruluğu olumsuz etkileyen etkenler ve genel eksikler göz önüne alındığında arazi sınıflandırma doğruluğunu artırmak için ikili polarimetrik SAR görüntülerinin dörtlü polarimetrik SAR görüntüleri ile desteklenmesi planlanmıştır. Bu doğrultuda da SAR görüntülerinin belirli amaca yönelik kullanıldığında tamamlayıcı rol oynayabileceği saptanmıştır. Geleceğe yönelik arazi örtüsü ve arazi kullanımı değişimi sınıflandırması tespiti için, farklı spektral bantlarda görüntü alımı sağlayan PolSAR ve optik uydu görüntüleri kullanılarak data füzyon yaklaşımı gerçekleştirilmesi planlanmaktadır.



## Kaynakça

- Aschbacher J., Pongsrihadulchai A., Karnchanasutham S., Rodprom C., Paudyal D. R., Le Toan T., 1995. Assessment of ERS-1 SAR data for rice crop mapping and monitoring. In Geoscience and Remote Sensing Symposium, 1995. IGARSS'95. Quantitative Remote Sensing for Science and Applications, International, 3: 2183-2185. IEEE.
- Balzter H., Cole B., Thiel C., Schmullius C., 2015. Mapping CORINE land cover from Sentinel-1A SAR and SRTM digital elevation model data using random forests. *Remote Sensing*, 7(11): 14876-14898.
- Betbeder J., Nabucet J., Pottier E., Baudry J., Corgne S., Hubert-Moy L., 2014. Detection and characterization of hedgerows using TerraSAR-X imagery. *Remote Sensing*, 6(5):3752-3769.
- Chen K. S., Huang W. P., Tsay D. H., Amar F., 1996. Classification of multifrequency polarimetric SAR imagery using a dynamic learning neural network. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 34(3):814-820.
- Cloude S. R., Pottier E., ve Boerner W. M., 2002. Unsupervised image classification using the entropy/alpha/anisotropy method in radar polarimetry. In NASA-JPL, AIRSAR-02 Workshop, 04-06.
- Da Costa Freitas C., de Souza Soler L., Sant'Anna S. J. S., Dutra L. V., Dos Santos J. R., Mura J. C., Correia A. H., 2008. Land use and land cover mapping in the Brazilian Amazon using polarimetric airborne P-band SAR data. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 46(10):2956-2970.
- Dell'Acqua F., Gamba P., Lisini G., 2003. Improvements to urban area characterization using multitemporal and multiangle SAR images. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 41(9): 1996-2004.
- Dickinson C., Siqueira P., Clewley D., Lucas R., 2013. Classification of forest composition using polarimetric decomposition in multiple land scapes. *Remote sensing of environment*, 131:206-214.
- Erasmı S., Twele A., 2009. Regional land cover mapping in the humid tropics using combined optical and SAR satellite data—a case study from Central Sulawesi, Indonesia. *International Journal of Remote Sensing*, 30(10):2465-2478.
- Ferro-Famil L., Pottier E., Lee J. S., 2001. Unsupervised classification of multifrequency and fully polarimetric SAR images based on the H/A/Alpha-Wishart classifier. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 39(11):2332-2342.
- Foucher S., Béné G. B., Boucher J. M., 2001. Multiscale MAP filtering of SAR images. *IEEE Transactions on image processing*, 10(1):49-60.
- Hu G. C., Zhao Q. H., 2017. G0-WISHART Distribution Based Classification from Polarimetric SAR Images. *ISPRS Annals of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences*, 4-451.
- Karjalainen M., Kankare V., Vastaranta M., Holopainen M., Hyypä J., 2012. Prediction of plot-level forest variables using TerraSAR-X stereo SAR data. *Remote Sensing of Environment*, 117:338-347.

- Kumar M. S., Tolpekin V., Raju M. P., 2012. RUCI VERMA March, 2012.
- Lee J. S., Grunes M. R., Ainsworth T. L., Du L. J., Schuler D. L., Cloude, S. R., 1999.
- Lee J. S., Grunes M. R., Schuler D. L., Pottier E., Ferro-Famil L., 2006. Scattering-model-based speckle filtering of polarimetric SAR data. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 44(1):176-187.
- Li G., Lu D., Moran E., Dutra L., Batistella M., 2012. A comparative analysis of ALOS PALSAR L-band and RADARSAT-2 C-band data for land-cover classification in a tropical moist region. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 70:26-38.
- Li X., Yeh A. G. O., 2004. Analyzing spatial restructuring of land use patterns in a fast growing region using remote sensing and GIS. *Landscape and Urban planning*, 69(4):335-354.
- McCandless S. W., Jackson C. R., 2004. Principles of synthetic aperture radar. *SAR Marine User's Manual*, 1-23.
- McNairn H., Champagne C., Shang J., Holmstrom D., Reichert G., 2009. Integration of optical and Synthetic Aperture Radar (SAR) imagery for delivering operational annual crop inventories. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 64(5): 434-449.
- Olivié J. D., 2015. H- $\alpha$  decomposition and unsupervised Wishart classification for dual-polarized polarimetric SAR data. Univ. Autònoma Barcelona.
- Ouarzeddine M., BelhdjAissa A., Souissi B., Belkhider M., Boulahbal S., 2005, May. Polarimetric classification using the Cloude/Pottier decomposition. In *ESA Special Publication*, 586:16.
- Park N. W., Chi K. H., 2008. Integration of multitemporal/polarization C-band SAR data sets for land-cover classification. *International Journal of Remote Sensing*, 29(16): 4667-4688.
- Sakshaug S. E. H., 2013. Evaluation of Polarimetric SAR Decomposition methods for tropical forest analysis, Master's thesis, University of Tromsø.
- Small D., Holecz F., Meier E., Nüesch D., Barmettler A., 1997. Geometric and radiometric calibration of RADARSAT images. Proc. of Geomatics in the Era of RADARSAT, Ottawa, Canada. Unsupervised classification using polarimetric decomposition and the complex Wishart classifier. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 37(5): 2249-2258.
- Zhou T., Pan, J., Zhang P., Wei S., Han T., 2017. Mapping winter wheat with multi-temporal SAR and optical images in an urban agricultural region. *Sensors*, 17(6): 1210.
- Zhu Z., Woodcock C. E., Rogan J., Kellndorfer J., 2012. Assessment of spectral, polarimetric, temporal, and spatial dimensions for urban and peri-urban land cover classification using Landsat and SAR data. *Remote Sensing of Environment*, 117: 72-82.

## Çanakkale Civarından Toplanan *Lissotriton vulgaris* (Linnaeus, 1758) (Amphibia: Urodela) Örneklerinde Mikronukleus Analizi ve Nuklear Anomaliler\*

Bircan TAŞCI<sup>1</sup>, Cemal Varol TOK<sup>2\*</sup>

<sup>1-2</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü

06.08.2018 Geliş/Received, 27.09.2018 Kabul/Accepted

### Özet

Bu çalışmada, Çanakkale'nin iki farklı bölgesinden toplanan [Kalabakbaşı köyü 12 (5♂♂, 7♀♀), Kirazlı köyü 9 (4♂♂, 5♀♀)] *Lissotriton vulgaris* örneklerinden hazırlanan kan preparatlarında genetik materyaldeki hasarın göstergelerinden biri olan mikronukleus (MN) ve nuklear anomaliler (NA) belirlenmiştir. Çalışmada mikronukleusun yanısıra binukleat, tomurcuklu nukleus, loblu nukleus ve çentikli nukleus olmak üzere 4 tip nuklear anomaliye ilaveten sitoplazmik vakuol (SV) ve mikrosit saptanmıştır. İki lokalite arasında sırasıyla çentikli, tomurcuklu ve loblu nuklear anomaliler bakımından istatistiki olarak yüksek düzeyde anlamlı fark bulunmuştur. Nuklear anomali sayıları bakımından Kalabakbaşı ve Kirazlı lokalitelerindeki *L. vulgaris* dişi ve erkek popülasyonları kendi aralarında karşılaştırıldığında, önemli derecede istatistiki fark bulunmuştur. Ayrıca cinsiyet karşılaştırılması yapıldığında iki lokalitede de SV, MN ve NA sayısı bakımından önemli fark bulunmadığı gözlemlenmiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, Kirazlı bölgesindeki altın madeninde yapılan çalışmalardan dolayı genotoksik maddelerin bulunabileceğini ve genotoksik hasarın göstergelerinden biri olan MN oluşumlarının burada bulunan kirleticilerden kaynaklanabileceğini düşündürmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** *Lissotriton vulgaris*, Çanakkale, Urodela, mikronukleus testi, nuklear anomali

### Micronuclei Analysis and Nuclear Abnormalities in *Lissotriton vulgaris* (Linnaeus, 1758) (Amphibia: Urodela) Specimens Collected in Çanakkale

#### Abstract

In this study, *Lissotriton vulgaris* specimens collected from different locations in Çanakkale (Kalabakbaşı; 12 (5♂♂, 7♀♀), Kirazlı; 9 (4♂♂, 5♀♀)) were analyzed. In the blood samples from the specimens, micronuclei (MN) and nuclear abnormalities (NA), an indicator of damage in a genetic material, were identified. Cytoplasmic vacuole (CV) and microcytes too were detected in addition to micronuclei and four types of nucleolar anomalies, i.e.

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Cemal Varol Tok

(e-posta: cvtok@comu.edu.tr)

Bu çalışma ÇOMÜ BAP Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Proje numarası: FYL-2016-763

Bu makale Bircan Taşcı'nın tez konusu kapsamında yazılmıştır.

binucleated, blebbed, lobed, and notched nucleus. A statistically significant difference was found between the two localities in terms of notched, blebbed and lobulated nuclear abnormalities respectively. The between-group comparison of the female and male *L. vulgaris* populations in Kalabakbaşı and Kirazlı localities yielded highly significant differences in the NA number. In addition, the gender-based comparisons revealed no significant difference in the total number of CV, MN, and NA in the two localities. Relying on the obtained results, genotoxic substances may be suggested to occur due to the mining-oriented work in Kirazlı and MN formation, one of the indicators of genotoxic damage, to have resulted from the pollutants therein.

**Keywords:** *Lissotriton vulgaris*, Çanakkale, Urodela, micronucleus test, nuclear abnormalities

## 1. Giriş

Sucul kirleticiler, suda yaşayan canlıların popülasyon, komünite ve ekosistem düzeylerini, popülasyon yoğunluklarını, organlarının fonksiyonlarını, üreme durumlarını, hayatta kalmalarını yani sonuç olarak biyoçeşitliliğini etkiler (Bolognesi ve Hayashi, 2011). Tarımsal, endüstriyel ve madene yönelik çalışmalarda olduğu gibi birçok sebepten dolayı meydana gelen kontaminasyonun, hedef organizmalarla birlikte hedef olmayan organizmalara da etkisi vardır (Pimentel ve ark., 1998).

*Lissotriton vulgaris*, Türkiye'nin özellikle kuzey batısında yaygın dağılış gösteren bir amfibi türüdür (Özeti ve Yılmaz, 1994). Bu tür, üreme dışında karasal olmakla birlikte üreme zamanında suya bağımlı olması sebebiyle oluşabilecek her türlü kimyasal değişimlerden etkilenmektedir (Gürkan ve ark., 2012).

Mikronukleuslar (MN), mitoz bölünme sırasında sitoplazma içerisinde yer alan, ana nukleusdan bağımsız, tam kromozom veya sentromersiz kromozom parçalarından meydana gelen oluşumlardır (Savran, 2010). Micronukleuslar hücre döngüsünün kontrol mekanizmasında bulunan genlerdeki eksikliklerden, iğ iplikçiklerindeki hatalardan, kinetokor veya mitotik aygıtın diğer parçalarından ve kromozomal hasara sebep olan hatalardan dolayı meydana gelmektedir. Anöploidiyi uyaran ajanlar, sentromerlerin hatasız bir şekilde bölünmesini ve iğ iplikçiklerinin işlevini yerine getirmesini engelleyerek; klastojenler ise kromozom kırıkları oluşturarak MN oluşumuna sebep olmaktadır (Zuno ve ark., 1994).

MN testi; kromozom hasarlarına sebep olabilecek fiziksel etkenlerin ve kimyasal maddelerin karsinojenik ve genotoksik etkilerinin belirlenmesinde, ilaçların toksik etkilerinin ve güvenilirliğinin araştırılmasında, kanserden korunmada ve kanserin takip edilmesinde oldukça yaygın kullanılan bir biyoizlem testidir (Şekeroğlu ve Şekeroğlu-Atlı, 2011b).

Genotoksik hasarın belirlenmesi amacıyla bir çok canlı türü üzerine mikronukleus analiz çalışmaları dünya çapında hızla artmaktadır (Feng ve ark., 2004; Saleh ve Sarhan, 2007; Strunjak-Perovic ve ark., 2010; Özparlak ve ark., 2011; Arıkan ve ark., 2012; Çavaş ve ark., 2012; Frossard ve ark., 2013; Davis ve Floyd, 2014).

Amfibi eritrositlerinin nukleus içermesi sebebiyle mikronukleus oluşumlarını MN testi ile belirlemek oldukça pratiktir (Şekeroğlu-Atlı ve Şekeroğlu, 2011a).

Son zamanlarda Kazdağları'nda maden çalışmalarının yoğun bir şekilde yürütüldüğü bilinmektedir (Yavuz ve Bakar, 2013). Çalışmada, Çanakkale'de bulunan Kalabakbaşı köyü ve Kirazlı köyü araştırma alanı olarak seçilmiştir. Bu lokalitelerden Kirazlı köyü, Çanakkale'nin Çan ilçesine bağlı olmakla beraber Çanakkale merkeze yakın olması dolayısıyla, merkezle etkileşimi daha fazla olan bir köydür (Bıçkı, 2011). Ayrıca Ilgar (2008), Kirazlı köyünde altın rezervi bulunduğunu ve altın arama çalışmalarının başlamış olduğunu belirtmiştir. Kalabakbaşı köyü ise Çanakkale'nin Yenice ilçesine bağlı olup (Yaşar ve Örgen-Yaşar, 2010), merkezi yerleşim alanlarına uzak olması ve maden faaliyetlerinin nispeten az olması sebebiyle temiz olduğu düşünülen bölge olarak seçilmiştir.

Daha önce yapılmış olan çalışmalarda, çeşitli sebeplerle meydana gelen kirliliğin canlılar üzerindeki etkisi, hücrelerdeki mikronukleus oluşumu ve nuklear anomalilerle görülmektedir (Ulupınar ve Okumuş, 2002; Çavaş ve Ergene-Gözükara, 2003; Gauthier ve ark., 2004; Kıran ve Şahin, 2005; Huang ve ark., 2007). Bu sebeple, bu çalışmada Çanakkale civarında iki

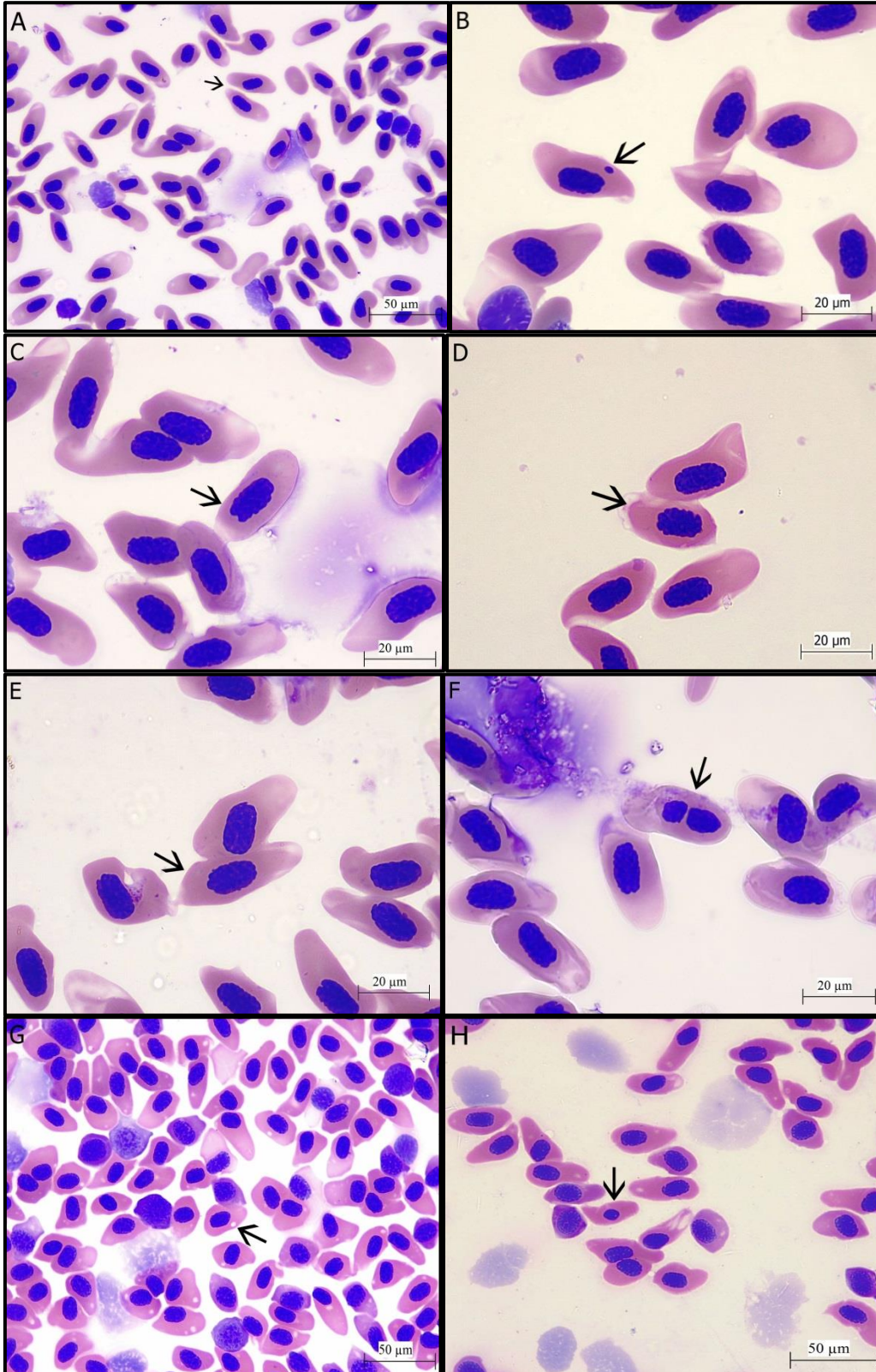
lokaliteden toplanan *L. vulgaris* örnekleri üzerinde, kirlilik belirteci olan mikronukleus ve nuklear anomalilerin mikronukleus testiyle belirlenmesi, buldukları ortamdaki kirlilikten etkilenip etkilenmedikleri ve dolayısıyla çevresel kontaminasyonun genetik bir hasar oluşturup oluşturmadığının araştırılması amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, 2007 yılında Çanakkale civarından yakalanmış toplam 21 adet *Lissotriton vulgaris* örnekleri kullanılmıştır. Kalabakbaşı köyü civarından 12 (5♂♂, 7♀♀), Kirazlı köyü civarından ise 9 (4♂♂, 5♀♀) adet *L. vulgaris* örneği yakalanmıştır. Çalışma, 30.07.2015 tarih, B.30.2.ÇAÜ.0.05.06-050.04-03 sayılı Hayvan Deneyleri Yerel Etik Kurulu iznine uygun olarak yapılmıştır. Eter ile bayıltılmış hayvanların kalbinden kan örnekleri alınmış ve heparinli kılcal tüplere konulmuştur. Hazırlanan yayma preparatlar, oda sıcaklığında kurutulmuştur. Bu preparatlar fikse edilmiş ve May-Grunwald-Giemsa metoduyla boyanmıştır (Lewis ve ark., 2006). Güvenilir sonuçlar elde edebilmek için her bir *L. vulgaris* örneği için 3'er adet preparat hazırlanmıştır. Bu örneklerde MN oluşumları ve diğer nuklear anomaliler (NA) incelenmiştir. Countryman ve Heddle (1976)'e göre, MN'lerin sayılması; MN'nin yuvarlak ve oval olması, MN çapının, ana çekirdeğin 1/3'ü büyüklüğünde veya daha küçük olması, MN'nin ana çekirdekten belirgin bir şekilde ayrı bulunması, boya alma yoğunluğunun ana çekirdek ile aynı olması kriterlerine göre gerçekleştirilmiştir (Demirel ve Zamani, 2002). Mikronukleus ve nuklear anomali frekanslarının belirlenmesi amacıyla her bir preparattan 1000 eritrosit incelenmiş ve görüntüleri, Leica DM-500 marka kameralı binoküler ışık mikroskobu kullanılarak kaydedilmiştir. Bu eritrositlerin içerisindeki MN ve NA taşıyanların sayıları tespit edilerek yüzdeleri çıkarılmıştır. Mikronukleus analizi sonucu elde edilen verilerin istatistiksel değerlendirmelerinin yapılması için IBM SPSS Statistics 22 programı kullanılmıştır. *L. vulgaris* örneklerindeki mikronukleus ve nuklear anomali sayıları arasındaki farkı ortaya koymak ve ayrıca lokalite ve cinsiyete bağlı olarak aralarındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla parametrik olmayan Mann-Whitney U testi kullanılmıştır (Sokal ve Rohlf, 1997). Analizler %95 güven aralığında yapılmış ve değerlendirilmiştir.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada mikronukleus analizi ile mikronukleus ve diğer nuklear anomalilerin belirlenebilmesi için *Lissotriton vulgaris* örneklerinin eritrositleri incelenmiştir. Örneklerden elde edilen yayma preparatlar incelendiğinde mikronukleus, çentikli nukleus, loblu nukleus, tomurcuklu nukleus ve binukleat hücrelerin yanısıra sitoplazmik vakuol ve mikrositler de tespit edilmiştir (Şekil 3.1). Nuklear anomaliler Carrasco ve ark. 1990'na göre sınıflandırılmıştır (Çavaş ve Ergene-Gözükara, 2005).



Şekil 3.1. *L. vulgaris* örneklerinde gözlenen normal nukleus, mikronukleus, nuklear anomaliler, sitoplazmik vakuol ve mikrosit (A: normal eritrosit, B: mikronukleus, C: çentikli nukleus, D: loblu nukleus, E: tomurcuklu nukleus, F: binukleat hücre, G: sitoplazmik vakuol, H: mikrosit)

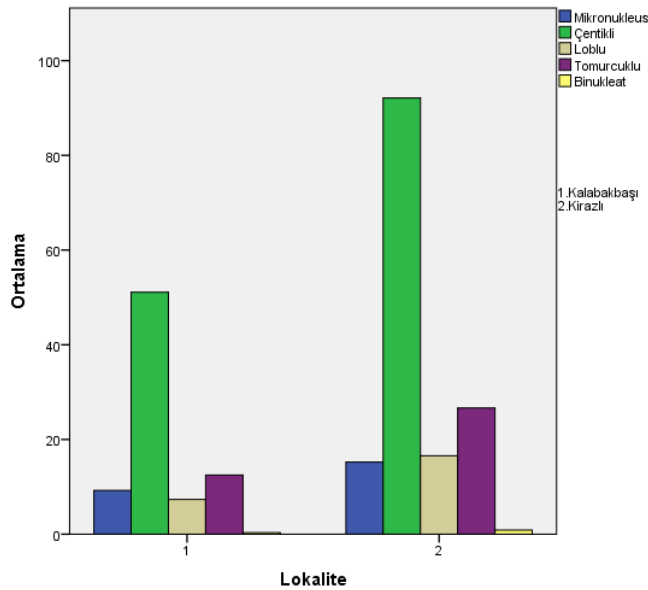
### 3.1. Lokalite ve Cinsiyete Bağlı Olarak Yapılan Ölçümler

Çalışma kapsamında değerlendirilen Çanakkale Kalabakbaşı lokalitesi *L. vulgaris* örneklerinde ortalama MN sayısı  $9.25 \pm 7.02$ , MN frekansı % 0.3, toplam NA sayısı  $71.25 \pm 23.81$ , NA frekansı % 2.37, SV sayısı  $124.08 \pm 106.43$ , SV frekansı % 4.13; Çanakkale Kirazlı lokalitesi *L. vulgaris* örneklerinde ortalama MN sayısı  $15.22 \pm 8.94$ , MN frekansı % 0.5, toplam NA sayısı  $136.22 \pm 39.37$ , NA frekansı % 4.54, SV sayısı  $558.67 \pm 458.00$ , SV frekansı % 18.622 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.1). İstatistiksel analizler neticesinde mikronukleus ( $p=0.101$ ), çentikli ( $p=0.001$ ), loblu ( $p=0.008$ ), tomurcuklu ( $p=0.006$ ), binukleat hücre ( $p=0.409$ ) ve sitoplazmik vakuol ( $p=0.002$ ) olarak hesaplanmıştır. Mann-Whitney U testi sonucuna göre iki lokalite karşılaştırıldığında toplam MN sayısı açısından anlamlı fark bulunmadığı belirlenmiştir. İki lokalite arasında sırasıyla çentikli nukleus, sitoplazmik vakuol, tomurcuklu nukleus ve loblu nukleus bakımından yüksek düzeyde anlamlı fark bulunmuştur ( $p \leq 0.05$ ). Cinsiyet farkı gözlemlenmemiş MN ve NA'lar ayrı ayrı değerlendirilmiş olup iki lokalite arasındaki ilişkisi grafik ile gösterilmiştir (Şekil 3.2).

Çizelge 3.1. Çanakkale Kalabakbaşı ve Kirazlı bölgelerindeki *L. vulgaris* örneklerine ait MN ve toplam NA istatistikleri

Örnek sayısı	Örneklerin toplandığı alan	Analiz edilen eritrosit sayısı	Ortalama±SD (MN)	%MN frekansı	Ortalama±SD (NA)	%NA frekansı
12	Kalabakbaşı	36000	$9.25 \pm 7.02$	0.3	$71.25 \pm 23.81$	2.37
9	Kirazlı	27000	$15.22 \pm 8.94$	0.5	$136.22 \pm 39.37$	4.54

(SD: standart sapma, MN: mikronukleus, NA: nuklear anomali)



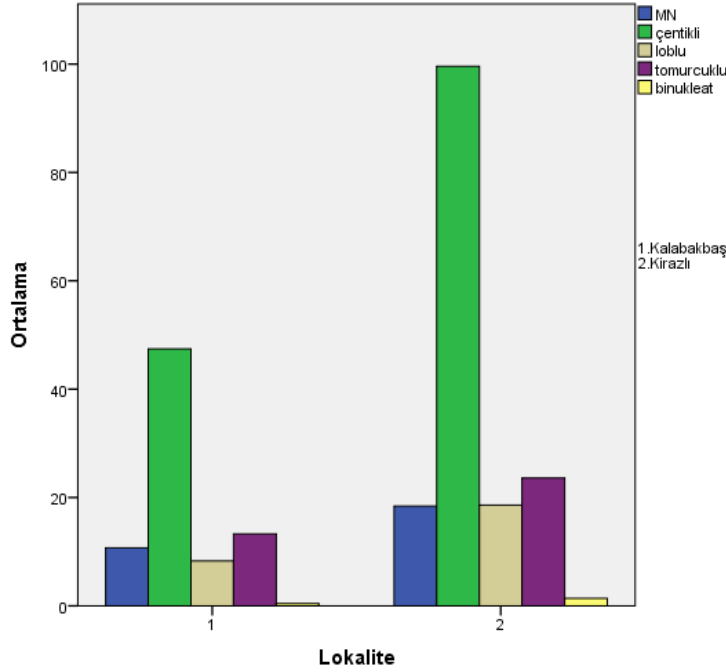
Şekil 3.2. Çanakkale Kalabakbaşı ve Kirazlı'dan toplanan *L. vulgaris* örneklerindeki ortalama mikronukleus ve nuklear anomali sayıları



Çanakkale Kalabakbaşı lokalitesindeki dişi *L. vulgaris* örneklerinde ortalama toplam NA sayısı  $69.29 \pm 26.16$ , NA frekansı % 2.30; Kirazlı lokalitesindeki dişi bireylerde toplam NA sayısı  $143.20 \pm 35.37$ , NA frekansı % 4.77 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.2). Mann-Whitney U testi sonucunda Kalabakbaşı ve Kirazlı örnekleri arasında NA sayıları bakımından fark önemli derecede anlamlı bulunmuştur ( $p=0.007$ ). Dişi bireylerdeki MN ve NA'lar ayrı ayrı değerlendirilmiş olup iki lokalite arasındaki fark Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Çanakkale Kalabakbaşı ve Kirazlı bölgelerindeki *L. vulgaris* dişi örneklerine ait toplam NA istatistikleri

Cinsiyet	Örnek sayısı	Örneklerin toplandığı alan	Analiz edilen eritrosit sayısı	Ortalama±SD (NA)	%NA frekansı
♀	7	Kalabakbaşı	21000	$69.29 \pm 26.16$	2.30
	5	Kirazlı	15000	$143.20 \pm 35.37$	4.77

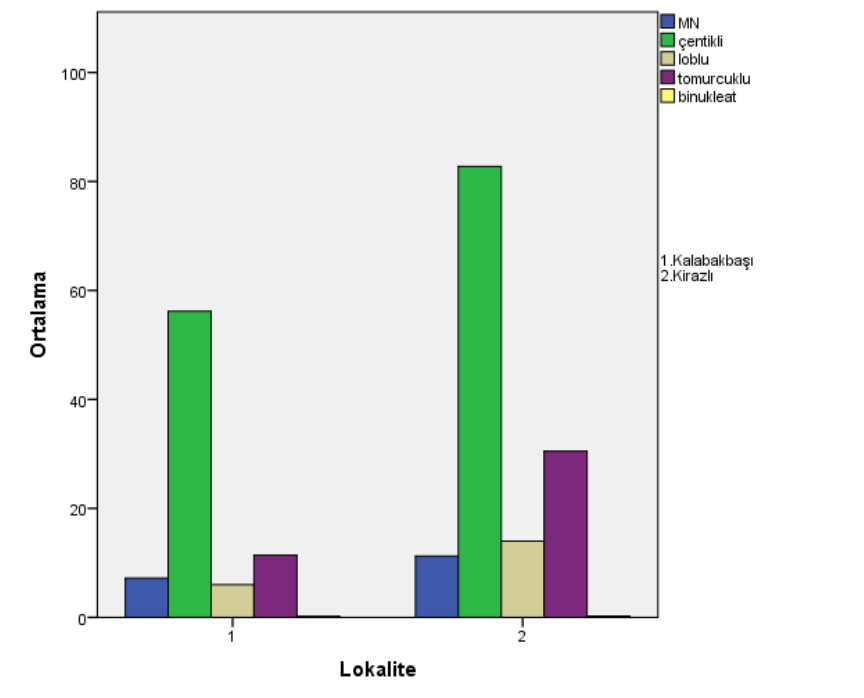


Şekil 3.3. Çanakkale Kalabakbaşı ve Kirazlı'dan toplanan *L. vulgaris* dişi örneklerin ortalama mikronukleus ve nuklear anomali sayıları

Kalabakbaşı lokalitesindeki *L. vulgaris*'e ait erkek örneklerde ortalama toplam NA sayısı  $73.80 \pm 22.81$ , NA frekansı % 2.46; Kirazlı lokalitesindeki erkek *L. vulgaris* örneklerinde toplam NA sayısı  $127.50 \pm 47.78$ , NA frekansı % 4.25 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.3). Bu sonuca göre iki lokalite karşılaştırıldığında toplam NA sayısı açısından fark önemli derecede anlamlı bulunduğu belirlenmiştir ( $p=0.050$ ). Erkek *L. vulgaris* örneklerindeki MN ve NA'lar ayrı ayrı değerlendirilmiş olup, iki lokalite arasındaki ilişki grafik ile gösterilmiştir (Şekil 3.4).

Çizelge 3.3. Çanakkale Kalabakbaşı ve Kirazlı bölgelerindeki *L. vulgaris* erkek örneklerine ait toplam NA istatistikleri

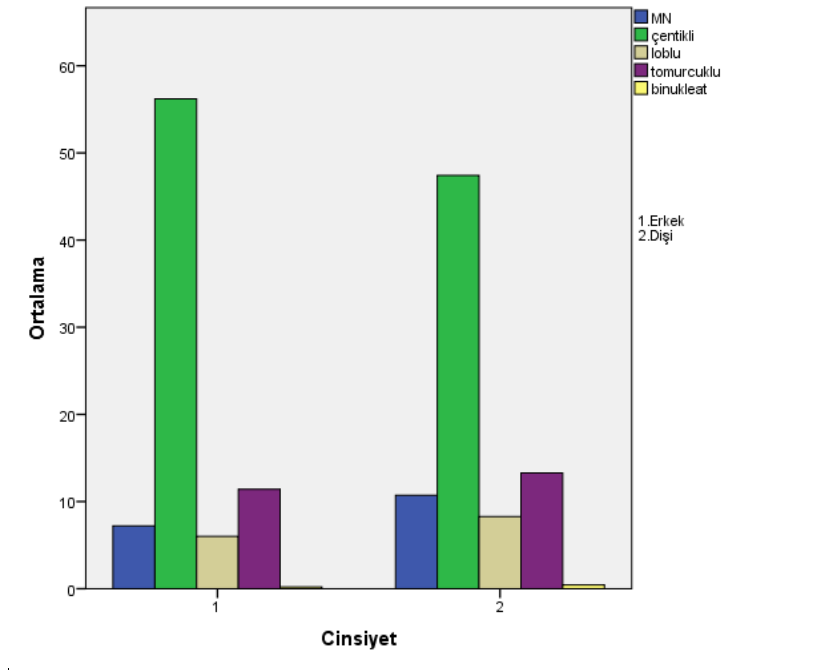
Cinsiyet	Örnek sayısı	Örneklerin toplandığı alan	Analiz edilen eritrosit sayısı	Ortalama±SD (NA)	%NA frekansı
♂♂	5	Kalabakbaşı	15000	73.80±22.81	2.46
	4	Kirazlı	12000	127.50±47.78	4.25

Şekil 3.4. Çanakkale Kalabakbaşı ve Kirazlı'dan toplanan *L. vulgaris* erkek örneklerin ortalama mikronukleus ve nuklear anomali sayıları

Kalabakbaşı lokalitesindeki erkek *L. vulgaris* örneklerinde ortalama MN sayısı  $7.20 \pm 5.71$ , MN frekansı % 0.24, toplam NA sayısı  $73.80 \pm 22.81$ , NA frekansı % 2.46; dişi *L. vulgaris* örneklerinde ortalama MN sayısı  $10.71 \pm 7.91$ , MN frekansı % 0.35, toplam NA sayısı  $69.29 \pm 26.16$ , NA frekansı % 2.30 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.4). Mann-Whitney U testi sonuçlarına göre cinsiyetler arasında toplam MN ( $p=0.514$ ;  $U=13.500$ ) ve NA ( $p=0.684$ ;  $U=15.000$ ) sayısı açısından anlamlı fark bulunmadığı tespit edilmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Kalabakbaşı lokalitesindeki *L. vulgaris* popülasyonuna ait MN ve NA'lar ayrı ayrı değerlendirilmiş olup cinsiyetler arasındaki ilişki Şekil 3.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Çanakkale Kalabakbaşı bölgesindeki *L. vulgaris* erkek ve dişi örneklerle ait MN ve toplam NA istatistikleri

Örnek sayısı	Örneklerin toplandığı alan	Analiz edilen eritrosit sayısı	Ortalama±SD (MN)	%MN Frekansı	Ortalama±SD (NA)	%NA Frekansı
5♂♂	Kalabakbaşı	15000	7.20±5.71	0.24	73.80±22.81	2.46
7♀♀		21000	10.71±7.91	0.35	69.29±26.16	2.30

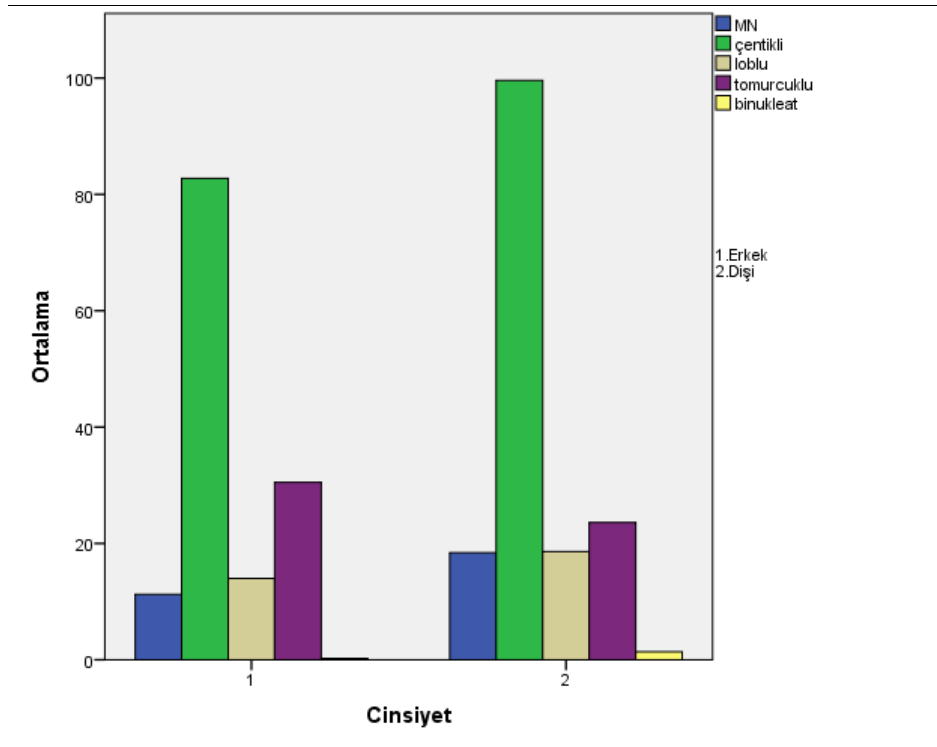


Şekil 3.5. Çanakkale Kalabakbaşı'ndan toplanan *L. vulgaris* dişi ve erkek örneklerin ortalama mikronukleus ve nuklear anomali sayıları

Kirazlı lokalitesindeki erkek *L. vulgaris* örneklerinde ortalama MN sayısı 11.25±8.65, MN frekansı % 0.37, toplam NA sayısı 127.50±47.78, NA frekansı % 4.25; dişi *L. vulgaris* örneklerinde ortalama MN sayısı 18.40±8.67, MN frekansı % 0.61, toplam NA sayısı 143.20±35.37, NA frekansı % 4.77 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.5). Mann-Whitney U testi sonuçlarına göre cinsiyetler arasında toplam MN ( $p=0.221$ ;  $U=5.000$ ) ve NA ( $p=0.624$ ;  $U=8.000$ ) sayısı açısından anlamlı fark bulunmadığı tespit edilmiştir ( $p \leq 0.05$ ). Kirazlı lokalitesindeki *L. vulgaris* popülasyonuna ait MN ve NA'lar ayrı ayrı değerlendirilmiş olup cinsiyetler arasındaki ilişki Şekil 3.6'da sunulmuştur.

Çizelge 3.5. Çanakkale Kirazlı bölgesindeki erkek ve dişi *L. vulgaris* örneklerine ait MN ve toplam NA istatistikleri

Örnek sayısı	Örneklerin toplandığı alan	Analiz edilen eritrosit sayısı	Ortalama±SD (MN)	%MN Frekansı	Ortalama±SD (NA)	%NA Frekansı
4♂♂	Kirazlı	12000	11.25±8.65	0.37	127.50±47.78	4.25
5♀♀		15000	18.40±8.67	0.61	143.20±35.37	4.77

Şekil 3.6. Çanakkale Kirazlı'dan toplanan *L. vulgaris* dişi ve erkek örneklerin ortalama mikronukleus ve nuklear anomali sayıları

Bu çalışmadaki Kalabakbaşı ve Kirazlı lokalitelerinde dağılışı gösteren *Lissotriton vulgaris* örneklerinde, çevresel kirleticilere bağlı olduğu düşünülen mikronukleus ve diğer nuklear anomalilerin oluşumu ortaya konulmuştur. *L. vulgaris* örneklerinde tespit edilen MN ve NA'ların lokalite ve cinsiyetler bakımından karşılaştırılması yapılmıştır. Mikronukleus ve nuklear anomalilerin çevresel kirlilikle olan ilişkileri araştırılmış ve kirliliğin genotoksik hasara sebep olabileceği düşünülmüştür. Örnekler, altın madeni çalışmalarının yürütüldüğü Çanakkale Kirazlı köyü civarıyla, maden faaliyetlerinin nispeten daha az yürütüldüğü Çanakkale Kalabakbaşı köyünden toplanmıştır. Maden faaliyetlerinin daha yoğun olduğu bölgeyle daha az yoğun olduğu bölgedeki örneklerde mikronukleus analizi bu sebeple yapılmıştır.

Gürkan ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada, pestisit kontaminasyonu bakımından kirli olduğu düşünülen Vize'den (Kırklareli) ve Kazdağı'ndan (Yenice, Çanakkale) toplanan *Pelophylax*

*ridibundus* (Ova Kurbağası) örneklerinde ortalama MN sayısı ve frekansını hesaplamışlardır. Mann-Whitney U testi sonuçlarına göre; lokaliteler karşılaştırıldığında mikronukleus sayısı bakımından anlamlı düzeyde fark bulunduğunu belirtmişlerdir ( $p \leq 0.05$ ). Bizim çalışmamızda ise MN sayısı Kirazlı'da Kalabakbaşı örneklerine göre daha fazla bulunmuş olup istatistiksel bir farklılık tespit edilememiştir. Gürkan ve ark. (2012)'ı çalışmaları sonucu binukleat, çentikli nukleus, tomurcuklu nukleus ve loblu nukleus olmak üzere 4 tip nuklear anomali tespit etmiş olup iki lokalite karşılaştırıldığında toplam NA sayısı açısından önemli derecede anlamlı fark bulunmadığını bildirmişlerdir. Yapılmış olan çalışmadaki 4 tip nuklear anomaliye ilaveten bizim çalışmamızda sitoplazmik vakuol ve mikrositlere de rastlanmıştır. İki lokalite arasında sırasıyla çentikli, tomurcuklu ve loblu nukleus bakımından yüksek düzeyde anlamlı fark bulunmuştur.

Ratko (2014), yaptığı çalışmada lokalite ve cinsiyete bağlı MN analizi yapmıştır. Sonuçlara göre antropojenik etkinin fazla olduğu lokalitede yüksek oranda MN ve çift nukleuslu eritrositlerle birlikte nuklear ve sitoplazmik vakuolizasyonun yüksek olduğunu bildirmiştir. Çevresel strese karşı cinsiyetler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark oluşmadığını belirtmiştir. Bizim çalışmamızda bu çalışmaya benzer şekilde sitoplazmik vakuol sayısının yüksek düzeyde anlamlı olduğu görülmüştür. Ayrıca cinsiyet karşılaştırılması yapıldığında iki lokalitede de toplam SV, MN ve NA sayısı bakımından önemli fark bulunmadığı gözlemlenmiştir.

#### 4. Sonuç

Sitoplazmik vakuolizasyon, membran fonksiyonundaki bozuklukların bir sonucu olarak ortaya çıkan toksisite etkisini gösterebilmektedir ve bu, kimyasalların etkilerinden dolayı hücre içine büyük miktarda su akışına neden olmaktadır. Hücresel şişme, sitoplazmik dejenerasyona yol açan lizozomal hidrolitik enzimlerin sızıntısıyla gerçekleşmektedir (Abdelhalim, 2011). Çalışmada tespit edilen sitoplazmik vakuolizasyon, seçici geçirgen membran yapısının bozulduğunun göstergesidir. Diğer bulgular ile birlikte değerlendirildiğinde bu durumun yüksek olasılıkla çevresel kirleticilerin toksik etkisinden kaynaklı olabileceği düşünülebilir.

Şişman ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada nehrin yüzey suyu örneklerinde ağır metallerin konsantrasyonlarının yüksek olduğunu tespit etmiştir (Cd, Al, As, Pb ve Mn). Nehrin kirlenmiş olması ile *Pelophylax ridibundus* örneklerinin eritrositlerindeki MN ve NA'lerin artışı arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu belirtmiştir. Yapılan bu çalışma ile yüksek ağır metal seviyelerinin toksisiteye yol açtığı düşünülebilir. Tespit edilen genotoksisite ise bizim çalışmamızda madene yönelik aktivitelerle ilgili olabileceği gibi endüstriyel, tarımsal ve evsel aktivitelerle ilgili olabileceğini göstermektedir.

Benzer şekilde Aymak (2010) yaptığı çalışmada *Rana ridibunda* örneklerinin kas ve karaciğer dokularında kirliliğin etkilerini araştırmak amacıyla yaşadığı ortamın su ve sedimentteki ağır metal (krom, kurşun, mangan, bakır, arsenik, çinko, kadmiyum) birikimlerini lokalite ve mevsimlere bağlı olarak incelemiştir. Elde edilen sonuçlar ağır metallerin sulak alanları kirlittiğini ve amfibiler dahil pek çok canlı türünü doğrudan ya da dolaylı olarak etkilediğini göstermektedir.

Pollo ve ark. (2017), Orta Arjantin'de bir florit madeni ile ilişkili doğal ve yapay çevrelerde yaşayan Güney Amerika kurbağası *Rhinella arenarum* MN, NA, mitoz ve olgunlaşmamış eritrosit frekanslarını hesaplamışlardır. Pollo ve ark. (2017)'nin florit madenine yönelik olarak

yapmış olduğu çalışmada belli dönemlerini suda geçiren amfibiler üzerinde florit madenine yönelik çalışmaların olumsuz sonuçlara yol açabileceği ortaya konmuştur. Bizim çalışmamızda ise iki lokalite karşılaştırıldığında, altın rezervinin bulunduğu ve altın arama çalışmalarının devam ettiği Kirazlı yöresinde bulunan örneklerin ortalama MN sayılarında artış olduğu tespit edilmekle birlikte istatistiksel fark bulunmamıştır. Ortalama NA sayıları ve frekanslarında ise anlamlı bir fark bulunmuştur. Bu sonuçlara sebep olan en büyük faktörlerden birinin çevresel faktörler olduğu ve bu faktörlerin içerisinde de Kirazlı bölgesinde madene yönelik yapılan çalışmaların etkili olduğu düşünülmektedir.

İstatistiksel olarak anlamlı bir artış bulunmamasına rağmen Kirazlı lokalitesinde bulunan örneklerin ortalama MN sayılarında test sonucuna göre artış olduğu tespit edilmiştir. Kirazlı bölgesindeki örneklerin ortalama NA sayılarında ise önemli derecede artış gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, Kirazlı bölgesindeki çevresel kirliliğin *L. vulgaris* örneklerinde genetik hasara daha fazla yol açtığını göstermektedir. Bu da bu bölgede yürütülen yoğun maden çalışmalarının olası olumsuz etkilerinden kaynaklanabileceğini düşündürmektedir.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar, Kirazlı bölgesinde madene yönelik yapılan çalışmalardan dolayı genotoksik maddelerin bulunabileceğini ve genotoksik hasarın göstergelerinden biri olan MN oluşumlarının burada bulunan kirleticilerden kaynaklanabileceğini düşündürmektedir. Diğer NA oluşumlarının nedeni ve mekanizmaları hakkında net bir sonuç elde edilememesine rağmen NA artışının maden çalışmaları sırasında kurbağaların su ve topraktaki kimyasallara maruz kalması nedeniyle meydana gelen genotoksisiteye bağlı olabileceği düşüncesini akla getirmektedir.

Nükleer anomali oluşumları ve mekanizması hakkında kesin bir çözüm getirebilmek için türe ait eritrositlerin kromozomal anormalliklerinin belirlenmesi, değerlendirilmesi ve buna göre yorumlanmasının önemli olduğu kanısındayız.

Ayrıca *L. vulgaris* türü ile yapılacak olan MN çalışmalarında su ve sediment örneklerinde ortaya çıkabilecek ağır metallerin analizlerinin yapılması oluşabilecek genotoksik etkilerin daha net bir şekilde ortaya koyulmasına katkı sağlayacaktır.

### **Teşekkür**

Bu çalışma bir Yüksek Lisans Tezi olup, FYL-2016-763 nolu proje ile Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

## Kaynakça

- Abdelhalim MAK., 2011. Gold nanoparticles administration induced disarray of heart muscle, hemorrhagic, chronic inflammatory cells infiltrated by small lymphocytes, cytoplasmic vacuolization and congested and dilated blood vessels. *Abdelhalim Lipids in Health and Disease*. 10:233-242. doi: <https://doi.org/10.1186/1476-511X-10-233>
- Arıkan Ş., Gülten T., Yakut T., 2012. Benzalkonyum klorürün insan lenfositleri üzerindeki genotoksik etkisinin araştırılması. *Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi*. 38(1):13-18. [in Turkish]
- Aymak C., 2010. Mersin bölgesinde yaşayan *Rana ridibunda* Pallas, 1771 (Ranidae, Amphibia)'nın mikronükleus test yöntemi ile genotoksik etkilerinin ve ağır metal kirliliğinin tespit edilmesi. [Doktora Tezi]. Mersin Üniversitesi, Türkiye. 90 p. [in Turkish]
- Bıçkıcı D., 2011. Geleceğin kentte inşası: Çanakkale kırsalında göç eğilimleri. *Süleyman Demirel Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*. 16(3):149-169. [in Turkish]
- Bolognesi C., Hayashi M., 2011. Micronucleus assay in aquatic animals. *Mutagenesis*. 26(1):205-213. doi: [10.1093/mutage/geq073](https://doi.org/10.1093/mutage/geq073)
- Carrasco K., Tilbury K.L., Myers M.S., 1990. Assessment of the piscine micronucleus test as an in situ biological indicator of chemical contaminant effects. *Can J Fish Aquat Sci*. 47:2123-2136. doi: <http://dx.doi.org/10.1139/f90-237>
- Countryman P.I., Heddle J.A., 1976. The production of micronuclei from chromosome aberration in irradiated cultures of human lymphocytes. *Mutat Res*. 19:109-17. doi: [10.1016/0027-5107\(76\)90105-6](https://doi.org/10.1016/0027-5107(76)90105-6).
- Çavaş T., Çinkılıç N., Vatan Ö., Yılmaz D., Coşkun M., 2012. In vitro genotoxicity evaluation of acetamiprid in CaCo-2 cells using the micronucleus, comet and  $\gamma$ H2AX foci assays. *Pesticide Biochemistry and Physiology*. 104:212-217. doi: [10.1016/S1383-5718\(03\)00091-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5718(03)00091-3)
- Çavaş T., Ergene-Gözükara S., 2003. Micronuclei, nuclear lesions and interphase silver-stained nucleolar organizer regions (AgNORs) as cyto-genotoxicity indicators in *Oreochromis niloticus* exposed to textile mill effluent. *Mutation Research*. 538:81-91. doi: [https://doi.org/10.1016/S1383-5718\(03\)00091-3](https://doi.org/10.1016/S1383-5718(03)00091-3)
- Çavaş T., Ergene-Gözükara S., 2005. Induction of micronuclei and nuclear abnormalities in *Oreochromis niloticus* following exposure to petroleum refinery and chromium processing plant effluents. *Aquatic Toxicology*. 74:264-271. doi: [10.1016/j.aquatox.2005.06.001](https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.06.001)
- Davis A.K., Floyd T.M., 2014. Evaluating levels of genotoxic stress in eastern hellbenders (*Cryptobranchus alleganiensis alleganiensis*) using the erythrocyte micronucleus assay. *Comp Clin Pathol*. 23:1189-1193. doi: [10.1007/s00580-013-1761-1](https://doi.org/10.1007/s00580-013-1761-1).
- Demirel S., ve Zamani A.G., 2002. Mikronükleus tekniği ve kullanım alanları. *Genel Tıp Derg*. 12(3):123-127. [in Turkish]

- Feng S., Kong Z., Wang X., Zhao L., Peng P., 2004. Acute toxicity and genotoxicity of two novel pesticides on amphibian, *Rana N. Hallowell*. *Chemosphere*. 56:457–463. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.02.010.
- Frossard A., Ferreira P.D., Carneiro M.T.W.D., Heringer O.A., Endringer D.C., Gomes L.C., 2013. Effect of dietary cadmium on fitness, growth, genotoxicity and accumulation in the yellow-spotted river turtle, *Podocnemis unifilis*. *Aquatic Toxicology*. 140-141:239-241. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.06.002>
- Gauthier L., Tardy E., Mouchet F., Marty J., 2004. Biomonitoring of the genotoxic potential (micronucleus assay) and detoxifying activity (EROD induction) in the river Dadou (France), using the amphibian *Xenopus laevis*. *Science of the Total Environment*. 323:47-61. doi: 10.1016/j.scitotenv.2003.10.014
- Gürkan M., Hayrettaş S., Yakın B.Y., Tok C.V., 2012. A preliminary study on micronucleus analysis and nuclear anomalies in *Pelophylax ridibundus* (Pallas, 1771) (Amphibia: Anura) specimens collected around Vize (Kırklareli) and Ida Mountains (Çanakkale, Turkey). *Ege J Fish Aqua Sci*. 29(3):133-136. doi: <http://dx.doi.org/10.12714/egejfas.2012.29.3.05>
- Huang D., Zhang Y., Wang Y., Ji W., 2007. Assessment of the genotoxicity in toad *Bufo raddei* exposed to petrochemical contaminants in Lanzhou region, China. *Mutation Research*. 629:81-88. doi: 10.1016/j.mrgentox.2007.01.007
- İlgar R., 2008. Kaz Dağı'nın üstü "Altın"dan kıymetli mi?. *Uluslararası Sosyal Araştırmalar Dergisi*. 1(2):170-182. [in Turkish]
- Kıran Y., Şahin A., 2005. The effects of the lead on the seed germination, root growth and root tip cell mitotic divisions of *Lens culinaris* Medik. *G U J Sci*. 18(1):17-25.
- Lewis S.M., Bain B.J., Bates I., Dacie J.V., 2006. Dacie and Lewis practical haematology (10th ed.). Churchill Livingstone, Edinburgh. 653 p.
- Özeti N., Yılmaz İ., 1994. Türkiye amfibileri (2. Baskı). Bornova, İzmir: Ege Üniversitesi Basımevi 221 p. [in Turkish]
- Özparlak H., Arslan A., Güler G.Ö., 2011. Organik insektisit Fipronil'in genotoksik etkilerinin civciv mikronukleus test sisteminde belirlenmesi. *S Ü Fen Fak Fen Derg*. 37:1-8. [in Turkish]
- Pimentel D., Greiner A., Bashore T., 1998. Economic and environmental costs of pesticide use. In: Rose, J. (Ed.), *Environmental Toxicology: Current Developments*. Gordon and Breach Science Publishers, UK, pp. 121–187. doi: <http://dx.doi.org/10.2307/1311994>
- Pollo F.E., Grenat P.R., Salinas Z.A., Otero M.A., Salas N.E., Martino A.L., 2017. Evaluation in situ of genotoxicity and stress in South American common toad *Rhinella arenarum* in environments related to fluorite mine. *Environ Sci Pollut Res*. 24:18179-18187. doi: 10.1007/s11356-017-9479-2
- Ratko M., 2014. Morfologija eritrocita te učestalost pojave jezgrinih nepravilnosti u blavora (*Pseudopus apodus* Pallas, 1775). [Master's Thesis] / [PhD Thesis]. University of Zagreb, Croatia. 66 p. [in Croatian]



- Saleh K., Sarhan M.A.A., 2007. Clastogenic analysis of chicken farms using micronucleus test in peripheral blood. *Journal of Applied Sciences Research*. 3(12):1646-1649.
- Savran L., 2010. Kanser riskinin belirlenmesi ve oral malignensilerin tanısında mikronükleus testinin değerlendirilmesi. Bitirme Tezi. Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye. 44 p. [in Turkish]
- Sokal R.R., Rohlf F.J., 1997. *Biometry. The Principles and Practice of Statistics in Biological Research* (3th ed.). New York: W.H. Freeman & Company. p. 427-431.
- Strunjak-Perovic I., Lisicic D., Coz-Rakovac R., Popovic N.T., Jadan M., Benkovic V., Tadic Z., 2010. Evaluation of micronucleus and erythrocytic nuclear abnormalities in Balkan whip snake *Hierophis gemonensis*. *Ecotoxicology*. 19:1460-1465. doi: 10.1007/s10646-010-0531-y
- Şekeroğlu-Atlı Z., Şekeroğlu V., 2011a. Genetik toksisite testleri. *TÜBAV Bilim Dergisi*. 4(3):221-229. [in Turkish]
- Şekeroğlu V., Şekeroğlu-Atlı Z., 2011b. Micronucleus test for determining genotoxic damage. *Türk Hij Den Biyol Derg*. 68(4):241-252. doi: 10.5505/TurkHijyen.2011.06977
- Şişman T., Aşkın H., Türkez H., Özkan H., İncekara Ü., Çolak S., 2015. Determination of nuclear abnormalities in peripheral erythrocytes of the frog *Pelophylax ridibundus* (Anura: Ranidae) sampled from Karasu river basin (Turkey) for pollution impacts. *Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research*. 1(2):75-81. doi: 10.17216/LimnoFish-5000115825
- Ulupınar M., Okumuş İ., 2002. Detection of mutagenic-carcinogenic pollutants in aquatic systems using cytogenetic methods in fish. *Türk J Zool*. 26:141-148.
- Yaşar O., Öрге-Yaşar F., 2010. Ayvacık, Bayramiç, Çan, Ezine ve Yenice (Çanakkale ili) ilçelerinde köy adlarının kaynakları. *Uluslararası Sosyal Araştırmalar Dergisi*. 3(11):599-611. [in Turkish]
- Yavuz İ.C., Bakar C., 2013. Türk Tabipleri Birliği Kazdağları ve Çanakkale yöresi madencilik girişimleri raporu (1. Baskı). Ankara, 160 s. [in Turkish]
- Zuno A., Marcon F., Leopardi P., Salvatore G., Carere A., Crebelli R., 1994. An assessment of the in vivo clastogenicity of erythrosine. *Fd Chem Toxic*. 32(2):159-163. doi: <http://dx.doi.org/10.2307/1311994>.

Araştırma / Research

## Yara Kaplama Malzemesi olarak Kollajen Esaslı Hidrojel Filmleri

Mehtap Şahiner<sup>1</sup>, Selin Sağbaş<sup>2</sup>, Abdullah Turan<sup>3</sup>, Hüseyin Erduğan<sup>4</sup>, Nurettin Şahiner<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Uygulamalı Bilimler Yüksek Okulu, Moda Tasarımı Bölümü

<sup>2</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

<sup>3</sup>Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Fakültesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü

<sup>4</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü

14.10.2018 Geliş/Received, 05.11.2018 Kabul/Accepted

### Özet

Yara kaplama malzemesi olarak kullanılacak kollajen/kitosan (koll/kitosan) ve kollajen/kitosan/poli(N-izopropil akrilamid) (koll/kitosan/p(NIPAm)) iç içe geçmiş ağ yapılı (IPN) hidrojelleri glutraldehit ve poli(etilenglikol)diakrilat çapraz bağlayıcıları kullanılarak film şeklinde sentezlenmiştir. Hazırlanan hidrojellerin morfolojik karakterizasyonu optik mikroskop ile yapılmış ve hidrojel yüzeylerinde 1-20 µm boyutunda mikro gözenekler içerdiği belirlenmiştir. Hidrojellerin yapısal ve termal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ve termal gravimetrik analiz (TGA) ölçümleri ile belirlenmiştir. Koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin pH 5,4, 7,4 ve 9,0 da denge şişme kapasiteleri belirlenmiş ve koll/kitosan/p(NIPAm) hidrojeli en yüksek pH 5,4 değerinde % 428±97 oranında şiştiği belirlenmiştir. Ayrıca hidrojellerin 25-50 °C aralığındaki denge şişme değerleri ölçülmüş ve koll/kitosan hidrojellerinin yaklaşık % 200 şişme değeri ile neredeyse bütün sıcaklıklarda aynı şişme derecesine sahip olduğu gözlemlenirken koll/kitosan/p(NIPAm) hidrojelinin 25 °C sıcaklıkta % 312±14 oranında şişerken, yapısındaki sıcaklık duyarlı p(NIPAM) den dolayı 50 °C ısıtıldığında % 59±2 şişme değeri ile küçüldüğü gözlemlenmiştir. Ayrıca, hazırlanan koll/kitosan esaslı IPN hidrojelleri deksametazon sodyum fosfat ilacının salımında kullanılmış ve koll/kitosan hidrojellerinin 114,6±2,9 mg/g ilacı 15 saatte salarken koll/kitosan/p(NIPAm) aynı sürede yaklaşık 51,3±1,2 mg/g saldığı gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** kollajen, kitosan, NIPAm, hidrojel, yara kaplama, ilaç salımı

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Nurettin Şahiner  
(e-posta: sahinert71@gmail.com)

Bu çalışma ÇOMÜ BAP Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Proje numarası: FBA-2015-525

## Collagen based Hydrogel Films as Wound Dressing Materials

### Abstract

Collagen/chitosan (coll/chitosan) and collagen/chitosan/poly(N-isopropylacrylamide) (coll/chitosan/p(NIPAm)) interpenetrating network (IPN) hydrogels were synthesized in film form using glutaraldehyde and poly(ethylene glycol)diacrylate as crosslinkers for the purpose of wound dressing materials. Morphological characterization of the prepared hydrogels were done by optic microscope images and it was found that the surface of the hydrogels possess microporous structure with the pore size of 1-20  $\mu\text{m}$ . The structural and thermal characterizations of the hydrogels were evaluated by using FT-IR spectroscopy and thermal gravimetric analysis (TGA). The equilibrium swelling capacity of collagen/chitosan and collagen/chitosan/p(NIPAm) IPN hydrogels were measured at pH 5.4, 7.4 and 9.0 values and collagen/chitosan/p(NIPAm) hydrogels was found to have the highest equilibrium swelling capacity was found at pH 5.4 with  $428\pm 97$  % swelling ratio. In addition, the equilibrium swelling properties of the hydrogels between 25 and 50  $^{\circ}\text{C}$  were measured and observed that collagen/chitosan hydrogels have the almost same swelling capacity for all temperatures with nearly 200 % swelling ratio whereas collagen/chitosan/p(NIPAm) hydrogels have the swelling ratio of  $312\pm 14$  % at 25  $^{\circ}\text{C}$  and shrunk to  $59\pm 2$  % at 50  $^{\circ}\text{C}$  due to the thermo responsive p(NIPAm) in the structure. Moreover, the prepared collagen/chitosan based IPN hydrogels were used in release of drug and it was observed that collagen/chitosan hydrogels were released  $114.06\pm 2.9$  mg/g dexamethasone drug within 15 hours whereas coll/chitosan/p(NIPAm) were released about  $51.3\pm 1.2$  mg/g at the same time.

**Keywords:** collagen, chitosan, NIPAm, hydrogel, wound dressing, drug delivery

## 1. Giriş

Kollajen (koll), çok hücreli hayvanların deri, kıkırdak, tendon, kan damarları, kornea ve diş gibi yapılarında bulunan doğal bir polimerdir (Zhang ve ark., 2016). Hidroksiprolin amino asidi sadece kollajene has bir amino asittir ve yirmisekiz çeşit kollajen çeşidi vardır. Karboksil, hidroksil, amino, guanidil, sülfür ve imidazol olmak üzere altı tane fonksiyonel gruba sahiptir (Reich, 2007; Sahiner, 2015). Kollajen insan dokularındaki ekstrasellüler matrikste en yaygın bulunan proteindir (Sahiner, 2015) ve vücuttaki toplam proteinin % 25'i kollajenden oluşur. Aynı zamanda hücreler ile etkileşir ve hücrelerin sabitlenmesi, çoğalması, farklılaşması ve yaşamasını düzenlemeye yardımcı olur (Moura ve ark., 2013). Kollajen, biyobozunur, biyoyumlu, hemostatik (kan durdurucu) ve düşük antijenik özelliklere sahiptir ve hatta yara kaplama malzemelerinde kullanıldığında eksudayı çok iyi absorbladığı bilinmektedir (Sahiner ve ark., 2014; Sun ve ark., 2017).

Polisakkarit yapısındaki kitin, kabuklular, eklem bacaklılar ve çeşitli mantarların hücre duvarı kabuklarının ana yapısal bileşenidir ve deasetilasyonu ile 1→4 glukozamin ve N-asetil glukozamin birimlerinden oluşan kitosan formuna dönüştürülebilir (Elgadir ve ark., 2015; Kamat ve ark., 2015). Kitosan, biyobozunur, biyoyumlu, antibakteriyel (Costa ve ark., 2012), antifungal (Alburquenque ve ark., 2010), antioksidan (Zhang ve ark., 2018) ve hatta muko-yapışkanlık özelliklerine sahip doğal bir malzemedir. Hemostaz epidermal hücre büyümesini desteklemesi ve hatta geçirgenlik özelliklerini arttırmasından dolayı kitosan esaslı malzemeler ilaç taşıma sistemleri ve özellikle yara kaplama veya tedavi edici malzeme olarak tıbbi ve farmasötik alanda kullanım potansiyelleri oldukça yüksektir (Seon ve ark., 2018; Prabakaran, 2015; Zubareva ve ark., 2017).

Hidrojelcer üç boyutlu ağ yapısına sahip çapraz bağlı polimerik ağ yapılarıdır ve yapısındaki fonksiyonel gruplara bağlı olarak uygun bir çözücü ortamında ağırlıklarının 1000 katına kadar şişebilmektedirler. Esnek, yumuşak, su ve nem tutma kapasitesi yüksek malzemeler olmalarından dolayı kontrollü ilaç taşınımı, yara kaplama malzemeleri ve hatta yapay deri olarak kullanım potansiyelleri oldukça yüksektir (Sahiner ve ark., 2017). Hidrojeller kollajen, kitosan gibi doğal moleküllerden sentezlenebileceği gibi, sentetik monomerlerden de hazırlanarak biyomedikal alanda farklı malzemeler hazırlanabilmektedir. Yapıya katılan bazı moleküller sayesinde sıcaklık, pH, iyonik kuvvet, elektrik ve manyetik alan duyarlı akıllı hidrojeller sentezlenebilir (Suner ve ark., 2018). Literatürde bilinen en yaygın sıcaklık duyarlı polimerik yapı N-izopropil akrilamid den hazırlanan poli(N-izopropil akrilamid) ((p(NIPAm))) esaslı hidrojellerdir. P(NIPAm) yaklaşık 32-34 °C sıcaklıkta hacim faz geçişine (LCST) sahip olarak düşük sıcaklıklarda hidrofilik özellik göstererek şişmekte, LCST üzerindeki sıcaklıklarda hidrofobik özellik göstererek büzülmemektedir (Shao ve ark., 2018). Kronik yaraların tedavisinde kullanılacak potansiyel yara kaplama malzemelerin antimikrobiyal, antioksidan ve anti-enflamatuar özellikler taşımanın yanı sıra, biyolojik olarak bozunabilir, su ve oksijen geçirgenliğine sahip, uygun nem tutma ve sızıntı emme kapasitesine sahip olmaları istenmektedir (Altıok ve ark., 2010; Harkins ve ark., 2014; Nyo ve Kim, 2014). Kronik yaralarda iyileşme süreci aylarca sürdüğü için pH değişimi yara kaplama malzemeleri için önemli bir parametredir (Schneider ve ark., 2007; Panzarasa ve ark., 2017). Yara kaplama malzemelerinin, yara ortamındaki sıvıyı absorblayarak şişebilmesi ve yüksek nem içeriğine sahip olması aranan önemli özelliklerdendir. Yara kaplama malzemelerinin yara sıvısını ve eksudayı absorblamasıyla yarada oluşan iltihaplar etkili bir şekilde uzaklaştırılabilecek ve yarayı nemli tutarak iyileşme sürecini hızlandıracaktır (Mohamad ve ark., 2014).

Bu çalışmada çapraz bağlı koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojelleri sentezlenerek yara kaplama malzemesi olarak kullanım potansiyelleri araştırılmıştır. Hazırlanan koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin karakterizasyonu optik mikroskop, FT-IR ve TGA ile yapılmış ve farklı pH ortamlarında ve sıcaklıklardaki şişme davranışları incelenmiştir. Ayrıca, koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerine deksametazon sodyum fosfat ilacı yüklenerek, pH 7,4 ve 37,5 °C olan fizyolojik koşullarda *in vitro* salımı araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyaller

Kollajen (bovin achilles tendonlarından elde edilmiştir, Sigma), kitosan (düşük molekül ağırlıklı 50000-190000 Da, % 75-85 deasetil derecesine sahip, Aldrich), N-izopropil akrilamid (NIPAm, % 97, Alfa Aesar), glutraldehit (% 50'lik sulu çözelti, Sigma-Aldrich), poli(etilen glikol)diakrilat (p(EGDA), Mn:700, Aldrich), amonyum persülfat (APS, 98%, Sigma Aldrich) ve asetik asit (%100, Sigma-Aldrich), kimyasalları hidrojellerin sentezinde kullanılmıştır. Model ilaç olarak kullanılan deksametazon sodyum fosfat yerli bir ilaç firmasından (Abdi İbrahim) temin edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan saf su iki kere distile edilmiş Millipore direct-Q3 UV (18,2 MΩ.cm) ultra saf su cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

### 2.2. Koll/kitosan ve Koll/kitosan/p(NIPAm) IPN Hidrojellerinin Sentezi

Koll/kitosan IPN hidrojelleri glutraldehit çapraz bağlayıcısı kullanılarak sentezlenmiştir. Kollajeni süspanse etmek için 0,4 g kollajen 40 mL saf su içerisine eklenmiştir. Hazırlanan kollajen çözeltisi yaklaşık 80 °C sıcaklıktaki su banyosu içerisinde konularak homojenizatör ile homojen bir karışım elde edene kadar 12000 rpm hızında 30 dk karıştırılmıştır. Ardından denatüre olmuş kollajen karışımına sırasıyla hacimce % 1'lik 0,4 mL asetik asit ve 0,4 g kitosan eklenerek 1000 rpm'de kitosan çözünene kadar karıştırılmıştır. Koll/kitosan çözeltisinden 6 mL alınarak üzerine 100 µL glutraldehit çapraz bağlayıcısı eklenerek hızlıca karıştırılmış ve karışım 2 mm yükseklik 17 cm çapındaki kaba dökülerek 12 saat reaksiyona bırakılmıştır. Koll ve kitosan zaten polimer oldukları için çapraz bağlanma reaksiyonunda başlatıcı kullanılmamıştır.

Koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin sentezinde ise koll/kitosan çözeltisinden 3 mL alınarak üzerine 1 M 2,7 mL su içerisinde çözünmüş NIPAm çözeltisi eklenerek 1000 rpm'de 10 dk karıştırılmıştır. Ardından karışıma kollajen ve kitosan'ı çapraz bağlamak için 50 µL glutraldehit, NIPAm'i çapraz bağlamak için monomere göre molce %2'lik yani 44 µL p(EGDA) çapraz bağlayıcısı eklenerek hızlıca karıştırılmış. Ortama hızlıca 6 mg amonyum persülfat (APS) başlatıcısı içeren 300 µL sulu çözeltiden eklenip karıştırılmıştır. Karışım 2 mm yükseklik 17 cm çapındaki kaba dökülerek 12 saat reaksiyona bırakılmıştır.

Reaksiyon sonunda çapraz bağlı koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojelleri 5 mm çapında olacak şekilde küresel kesilip, saf su içerisine konularak 1 saat sürekli suyu değiştirilerek yıkanmıştır. Yıkanan hidrojel 50 °C sıcaklıktaki etüv içerisinde konularak kurutulmuştur. Kuru hidrojel kapalı kaplar içerisine konularak saklanmıştır.

### 2.3. Koll/kitosan ve Koll/kitosan/p(NIPAm) IPN Hidrojellerinin Karakterizasyonu

Hidrojellerin morfolojik yapıları optik mikroskop (Olympus BX-53) ile 4-20x objektif ile belirlenmiştir. Hidrojellerin fonksiyonel gruplarını belirlemek için FT-IR spektroskopisi

(Thermo Fisher Scientific NICOLET iS10) kullanılarak 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  aralığında 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) tekniği kullanılarak yapılmıştır. Hidrojellerin termal bozunmaları termogravimetrik analizör (TGA, SII TG/DTA 6300) ile 100 mL/dk akış hızındaki azot atmosferinde 10  $^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$  sıcaklık artışıyla 50-1000  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığında yapılmıştır.

#### 2.4. Koll/kitosan ve Koll/kitosan/p(NIPAm) IPN Hidrojellerinin Karakterizasyonu

Hidrojellerin farklı pH koşullarında şişme davranışlarını incelemek için kütlesi bilinen bir parça hidrojel pH 5,4, pH 7,4 ve pH 9,0 değerlerindeki 0,01 M fosfat tampon çözeltileri içerisinde, oda sıcaklığında 12 saat şişirilmiştir. Şişmiş hidrojeller çözelti ortamından alınarak, filtre kağıdı ile yüzeyindeki fazla suyu alındıktan sonra tekrar tartılmıştır. Hidrojellerin farklı sıcaklık koşullarındaki şişme kapasitelerini belirlemek için kütlesi bilinen bir parça hidrojel 25  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki saf su içerisinde 12 saat şişirilmiştir ve şişmiş hidrojelin kütlesi tartılmıştır. Ardından çözelti ortamı sırasıyla 30, 35, 40, 45, 50  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklara ısıtılarak her bir sıcaklık değerinde ortam sıcaklığı sabitlendikten 1 saat sonra hidrojellerin kütleleri ölçülmüştür. Hidrojellerin yüzde (%) şişme ve nem kapasiteleri eşitlik 1 ve 2'ye göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Şişme} = [(M_{\text{şişmiş}} - M_{\text{kuru}}) / M_{\text{kuru}}] \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ Nem} = [(M_{\text{şişmiş}} - M_{\text{kuru}}) / M_{\text{şişmiş}}] \times 100 \quad (2)$$

$M_{\text{şişmiş}}$  ve  $M_{\text{kuru}}$  sırasıyla şişmiş ve kuru hidrojellerin kütleleridir. Bütün şişme deneyleri üç tekrarlı olarak yapılarak ortalama değerler standart sapmaları hesaplanarak verilmiştir.

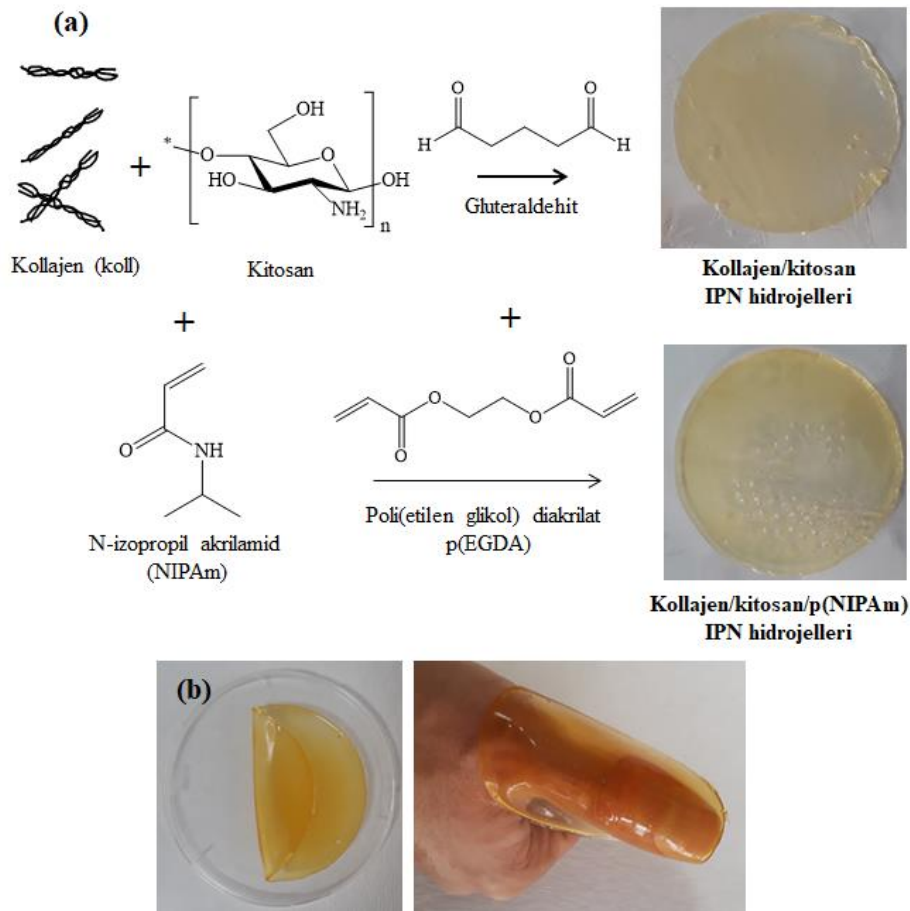
#### 2.5. Koll/kitosan ve Koll/kitosan/p(NIPAm) IPN Hidrojellerine İlaç Yüklenmesi ve Salımı

Koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin ilaç salım sistemi olarak kullanım potansiyellerini araştırmak için hidrojellere model ilaç olarak deksametazon sodyum fosfat yüklenmiştir. Yaklaşık 0,2 g koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojelleri 1000 ppm 20 mL sulu deksametazon sodyum fosfat çözeltisine konularak 12 saat 250 rpm karışma hızında oda sıcaklığında karıştırılmıştır. İlaç yüklü hidrojeller 50  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki etüv içerisinde konularak kurutulmuştur. İlaç yüklü kuru hidrojellerden yaklaşık 0,02 g tartılarak 20 mL pH 7,4 olan fosfat tampon çözeltisi (PBS) içerisinde konularak 37,5  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki çalkalamalı su banyosu içerisinde konulmuştur. Zamana karşı ilaç salım miktarı 242 nm dalga boyunda UV-Vis spektrofotometresinde ilacın önceden hazırlanan kalibrasyonu kullanılarak belirlenmiştir. İlaç salım çalışmaları üç tekrarlı olarak yapılmış ve sonuçlar standart sapmaları hesaplanarak verilmiştir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Kollajen, insan derisinde dermis tabakasında bulunan en önemli fibriler proteindir ve üç polipeptit zincirinin birbiri etrafında sarılmasıyla oluşmuş lif yapısındadır. Bu lif fizyolojik ortamda çok kuvvetli bir mekanik mukavemet sağlamaktadır. Kollajen esaslı koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) iç içe geçmiş ağ yapılı (IPN) hidrojeller sentezlenerek, yapay deri veya yara kaplama malzemesi olarak kullanılma potansiyelleri incelenmiştir. Çapraz bağlı koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojel sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Şekilde gösterildiği gibi, amino asitlerden oluşan üçlü makromolekül zincirlerinin heliks yapısında bağlanmasından oluşan kollajen, 80  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta homojenizatör ile

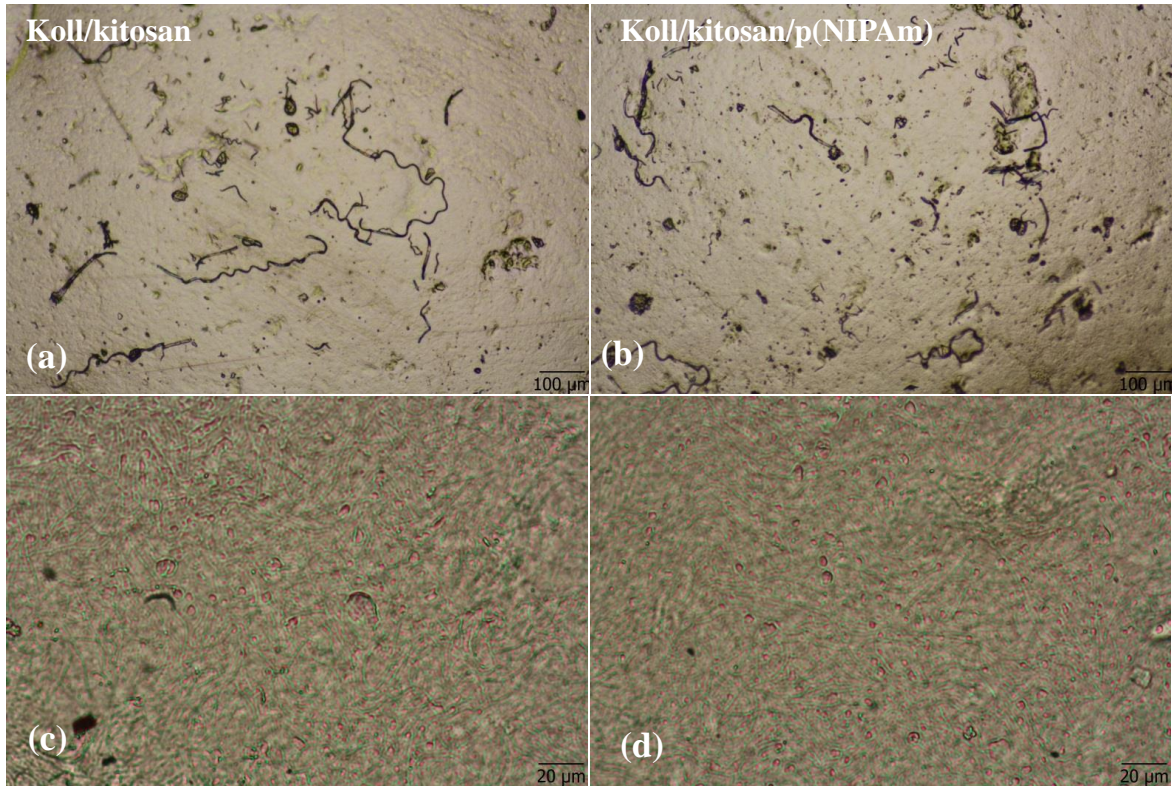
karıştırılarak denatüre edilmiş ve %1'lik asetik asit içerisinde çözülmüş kitosan ile karıştırılmıştır. Ortama eklenen gluteraldehit çapraz bağlayıcısı ile hem kollajen hem de kitosan birimlerini bağlanarak, iç içe geçmiş ağ yapısına sahip kollajen/kitosan IPN hidrojelleri hazırlanmıştır. Böylece p(NIPAm)'den kaynaklanan sıcaklık duyarlı, mekanik dayanımı kuvvetli ve esnek yapısı artırılmış koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojelleri hazırlanmıştır. Koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojelleri sentezlenirken, denatüre edilmiş kollajen ve %1'lik asetik asit içerisinde çözülmüş kitosan karışımına NIPAm eklenmiş ve ardından ortama doğal polimerlerin çapraz bağlayıcı olarak gluteraldehit ve NIPAm'ın çapraz bağlayıcısı olarak p(EGDA) eklenmesi ile koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojelleri sentezlenmiştir. Yara kaplama malzemesi olarak hazırlanan kollajen esaslı hidrojeller 7,5 cm çapında 1 mm kalınlığında olacak şekilde hazırlanmış ve hidrojellerin dijital kamera görüntüleri Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. (a) Koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin hazırlanmasının şematik gösterimi ve dijital kamera görüntüleri ve (b) koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin dijital kamera görüntüleri

P(NIPAm) içeren koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojelleri koll/kitosan hidrojellerine kıyasla mekanik olarak daha dayanıklı ve yumuşak yapıdadır. Şekil 3.1(b)'de gösterildiği gibi, suda şişmiş koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojelleri yumuşak yapıda, yaranın ve cildin görülebilmesi için şeffaf ve üzerine konuldukları bölgenin şeklini alabilen ve esnek bükülebilen bir yapıdadır. İçeriğindeki kitosandan dolayı muko-yapışkanlık özelliği göstermesi ile cilt üzerine kolayca yapışabilmektedir. Ayrıca hidrojel yapısından dolayı cilde

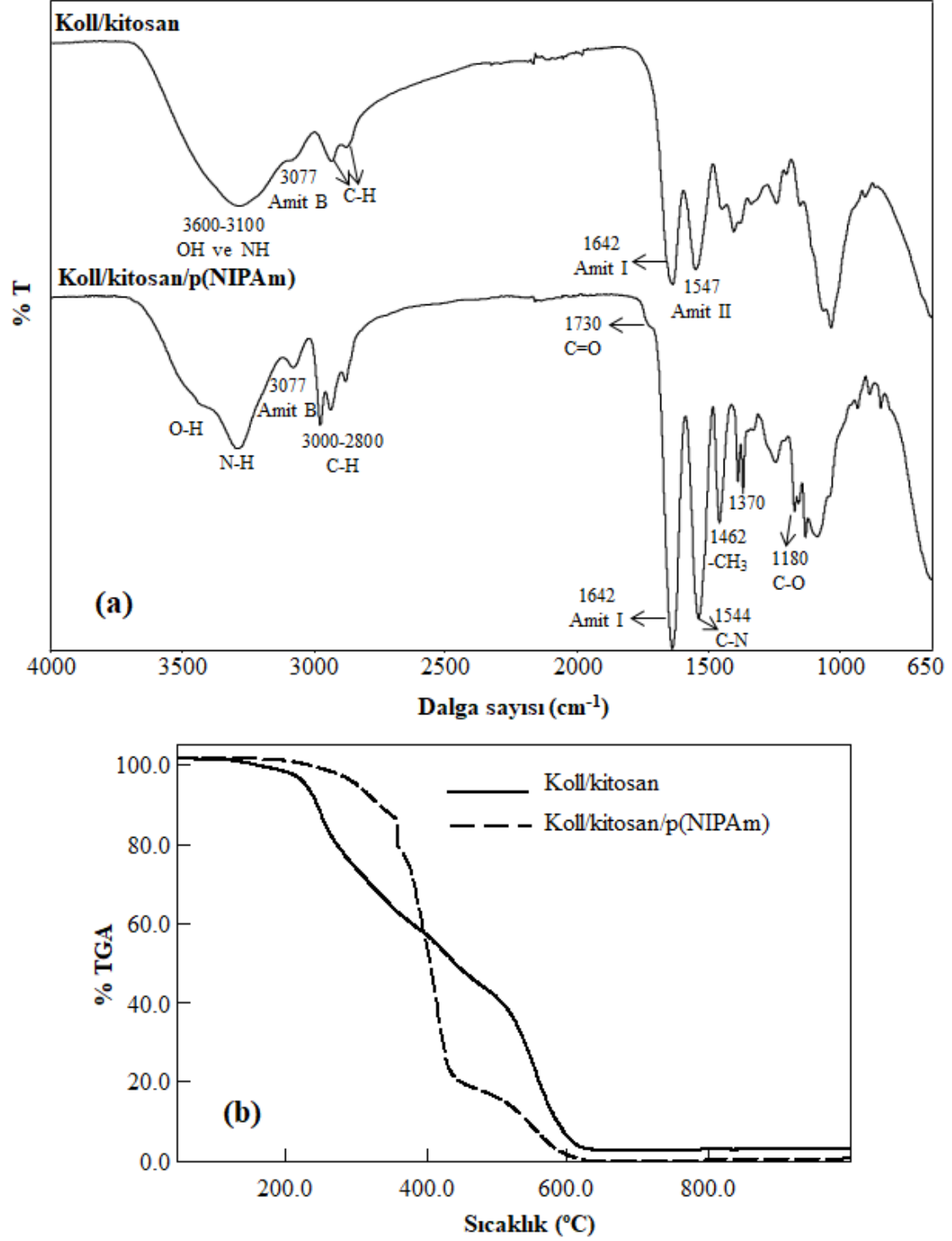
oksijen giriş çıkışına olanak verebilecek yapıda ve yüksek su tutma özelliklerinden dolayı yaranın su ihtiyacını karşılayabilmektedir. Hazırlanan koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin kuru ve suda şişmiş optik mikroskop görüntüleri Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, her iki hidrojelin yapısındaki fibriler kollajenler belirgin olarak görülmektedir. Şekil 3.2(c,d)’de gösterilen şişmiş hidrojel yüzeylerinde 1-20 µm boyutlarında küresel yapıda gözenek yapısına sahip oldukları gözlemlenmiştir.



Şekil 3.2. Koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin (a,b) kuru ve (c,d) suda şişmiş formdaki optik mikroskop görüntüleri

Sentezlenen koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin FT-IR spektrumları Şekil 3.3(a)’da verilmiştir. Koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde,  $3600-3100\text{ cm}^{-1}$  geniş gerilme bandının kollajen, kitosan ve NIPAm moleküllerinin yapısındaki O-H ve N-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır.





Şekil 3.3. Koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin (a) FT-IR spektrumları ve (b) termogravimetrik analizleri (TGA)

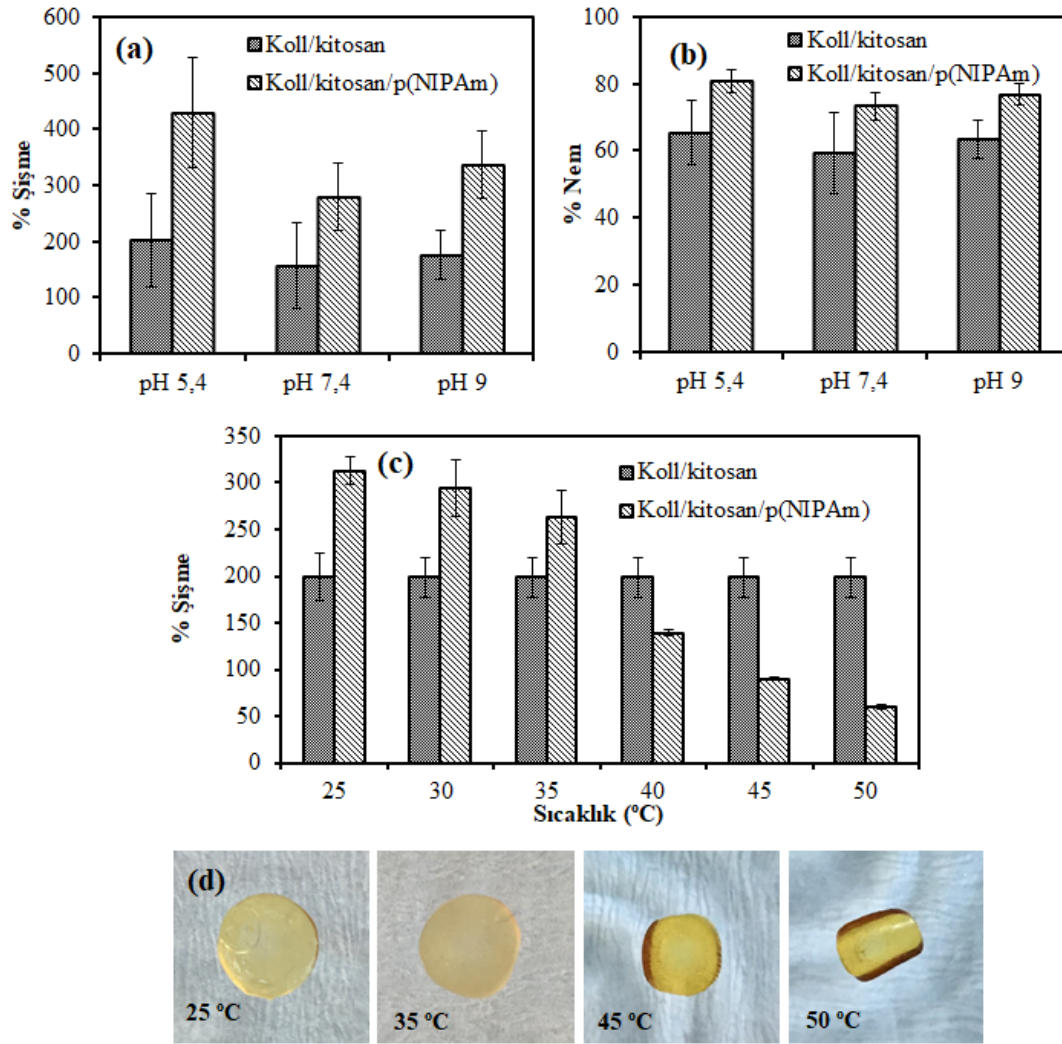
Yine iki malzemede de bulunan  $3077\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik kollajen ve NIPAm'de bulunan amit B bağlarından gelen N-H gerilmelerinden,  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki spesifik piklerin C-H gerilme titreşimlerine aittir. Hidrojel yapısındaki kollajen, kitosan ve NIPAm moleküllerindeki C=O, N-H ve C-N gerilim titreşimlerinden gelen Amit I bandı  $1642\text{ cm}^{-1}$  görülmüştür. Ayrıca, koll/kitosan hidrojellerinde N-H ve C-N gerilimlerinin oluşturduğu Amit II bandı  $1547\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Ayrıca, koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin yapıya katılan çapraz bağlı NIPAm'den dolayı  $1730\text{ cm}^{-1}$ 'de C=O gerilmesi,  $1544\text{ cm}^{-1}$ 'de C-N

gerilmesi, 1394 ve 1370  $\text{cm}^{-1}$ 'de ise  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  grubundan gelen C-H düzlem içi eğilmesi görülmüştür. NIPAm'i çapraz bağlamak için kullanılan p(EGDA)'nın spesifik pikleri ise  $-\text{CH}_3$  ve C-O gruplarından gelen 1462 ve 1180  $\text{cm}^{-1}$ 'deki gerilmelerinde görülmektedir. Dolayısı ile koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin başarılı bir şekilde hazırlandığı görülmektedir.

Hazırlanan koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin termal bozunma davranışları incelenmiş ve bunlara ait termogramlar Şekil 3.3(b)'de verilmiştir. Koll/kitosan IPN hidrojelinin termal bozunması incelendiğinde, hidrojel yapısındaki bağlı sudan kaynaklı % 2'lik ilk bozunmanın yaklaşık 200 °C başladığı ve 240-400 °C'de % 40, 420-610 °C aralığında ise % 97 bozunma ile iki basamakta bozunduğu görülmüştür. Buna karşın koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojelleri 200-400 °C sıcaklık aralığında % 20 bozunurken, 440-610 °C sıcaklık aralığında % 99'u bozunmuştur. TGA sonuçlarından da görüldüğü gibi koll/kitosan IPN hidrojellerinin koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin her ikisinde daha farklı termal bozunma profillerine sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

Yara kaplama malzemelerinin su ve nem tutma kapasitelerinin bilinmesi ve cilt pH değeri üzerine etkisi önemli birer parametredir. İnsan cildinin pH değeri yaklaşık pH 5,4 değerindedir. Bu değer açık yaraların iyileşme sürecinde ise 5,4 ile pH 9,0 arasında değişkenlik göstermektedir (Ono ve ark., 2015; Panzarasa ve ark., 2017). Yara kaplama malzemesi olarak kullanımı araştırılan koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin farklı pH tamponlarında ve sıcaklıklardaki denge şişme davranışları belirlenmiştir ve sonuçlar Şekil 3.4'te verilmiştir. Koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerinin pH 5,4, pH 7,4 ve pH 9,0 değerlerindeki % şişme ve % nem kapasiteleri Şekil 3.4(a) ve 3.4(b)'de verilmiştir. Sonuçlara göre, pH 5,4 değerinde koll/kitosan hidrojelleri %  $201 \pm 84$  şişme ve %  $65,5 \pm 9,6$  nem tutma kapasitesine sahipken, koll/kitosan/p(NIPAm) hidrojelleri  $428 \pm 97$  şişme ve %  $80,7 \pm 3,5$  nem tutma kapasitelerine sahiptir. Ayrıca, koll/kitosan/p(NIPAm) hidrojelleri pH 5,4, pH 7,4 ve pH 9,0 değerlerinde sırasıyla %  $428 \pm 97$ , %  $279 \pm 59$  ve %  $336 \pm 59$  şişme kapasitesine sahiptir. Böylece koll/kitosan/p(NIPAm) hidrojellerinin, koll/kitosan hidrojellerine oranla yaklaşık iki kat daha fazla şiştiği ve daha fazla nem tutma kapasitesine sahip olduğu ve bu hidrojellerin en çok pH 5,4 olan cilt pH değerinde şiştiği bulunmuştur.

Hazırlanan hidrojellerin farklı sıcaklık koşullarındaki denge şişme davranışları incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3.4(c) ve 3.4(d) verilmiştir. Sonuçlara göre koll/kitosan hidrojellerinin şişme özellikleri sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik göstermez iken, sıcaklık duyarlı olarak bilinen p(NIPAm) içeren koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojelleri 25, 35, 45 ve 50 °C sıcaklıklarda sırasıyla %  $312 \pm 14$ , %  $262 \pm 28$ , %  $89 \pm 1$  ve %  $59 \pm 2$  şişme kapasitelerine sahiptir. Şekil 3.4(c) ve 3.4(d)'den de açıkça anlaşılacağı gibi, koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojelleri 25 °C gibi düşük sıcaklık değerlerinde şişerken, sıcaklık arttıkça büzüşmektedir. Bu sonuçlarda yapıya p(NIPAm) katılmasıyla yapısının sıcaklık duyarlı olduğunu göstermektedir.



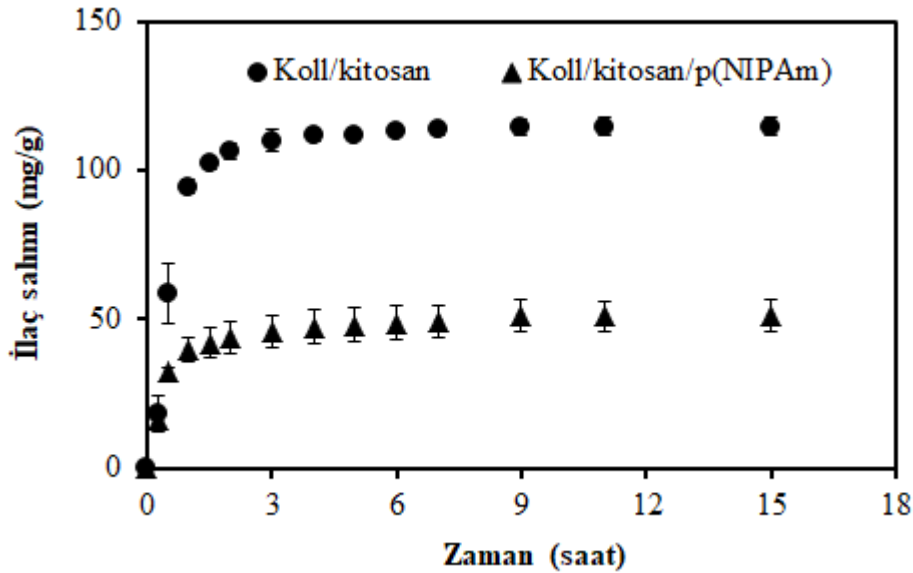
Şekil 3.4. Koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojenlerinin (a) farklı pH değerlerindeki % Şişme ve (b) % Nem kapasiteleri ve (c) farklı sıcaklıklardaki % Şişme kapasiteleri. (d) Farklı sıcaklıklarda şişmiş koll/kitosan/NIPAm IPN hidrojenlerinin dijital kamera görüntüleri.

Koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojenlerinin yara kaplama malzemesi olarak kullanım potansiyelini araştırmak için bu hidrojenlere deksametazon sodyum fosfat model ilacı yükleyerek, kontrollü ilaç salımında kullanılmıştır. Çizelge 3.1’de koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojenlerinin ilaç yükleme ve salma miktarları verilmiştir. Koll/kitosan hidrojeni yaklaşık 124,5 mg/g ilaç yüklerken, koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojenleri 60,1 mg/g ilaç yüklemiştir. İlaç yüklü hidrojenlerin pH 7,4 ve 37,5 °C olan fizyolojik koşullarda salım profili Şekil 3.5’te verilmiştir.

Çizelge 3.1. Koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojjellerinin deksametazon sodyum fosfat ilacını yükleme ve salma miktarları

Hidrojjeller	Yüklenen ilaç (mg/g)	Salınan ilaç (mg/g)	Salınan ilaç (%)
Koll/kitosan	124,5	114,6±2,9	92,0±2,29
Koll/kitosan/p(NIPAm)	60,1	51,3±5,1	85,3±8,48

İlaç salım grafiği incelendiğinde, koll/kitosan hidrojjellerinin 109±3 mg/g ilacı yaklaşık 3 saat gibi kısa bir sürede saldı ve yaklaşık 5 saatte 114,6±2,9 mg/g ilacı saldı bulunmuştur. Buna karşın koll/kitosan/p(NIPAm) hidrojjellerinin 51,3±5,1 mg/g ilacı benzer şekilde saldı görülmektedir.



Şekil 3.5. Deksametazon sodyum fosfat ilacı yüklü koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojjellerinin pH 7,4 ve 37,5 °C fizyolojik koşullarda salımı

Sonuçlara göre koll/kitosan hidrojjellerinin yapısındaki fonksiyonel gruplarından dolayı p(NIPAm) içeren hidrojele kıyasla yaklaşık iki katı fazla deksametazon sodyum fosfat yüklediği ve saldı bulunmuştur.

#### 4. Sonuç

Doğal polimerik hidrojjeller, ekstra selüler matriks benzeri yapılar olmalarından dolayı doku mühendisliği alanında geniş kullanım alanına sahiptirler. Bu çalışma ile doku mühendisliğinde de kullanılabilecek iç içe geçmiş ağ yapısındaki (IPN) koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAM) hidrojjelleri sentezlenmiş ve bunların yara kaplama malzemesi olarak kullanım potansiyelleri araştırılmıştır. Doğal bir polisakkarit olan kitosanın antimikrobiyal, mukozal yüzeylere iyi yapışma ve epidermal hücre büyümesini destekleyici (Grenha, 2012) özelliklerinden dolayı kollajen ile birlikte çapraz bağlanarak koll/kitosan hidrojjelleri hazırlanmıştır. Ayrıca koll/kitosan/p(NIPAm) hidrojjellerinin hazırlanması ile yapıdaki

p(NIPAm) sayesinde sıcaklık duyarlı bir yara örtü materyali hazırlanmıştır. Sonuç olarak kollajen ve kitosanın gluteraldehit çapraz bağlayıcısı ile NIPAm ise p(EGDA) çapraz bağlayıcısı ile başarılı bir şekilde bağlanarak, koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojelleri sentezlenmiştir. Hazırlanan koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) hidrojellerinin şişmesi, dokulara ya da deriye kolayca yapışabilmesi, yenilenen dokulara zarar vermeden kolayca çıkarılabilmesi ve şekil verilebilir yapıda olması ile bir yara kaplama malzemelerinde aranan bütün önemli fiziksel özelliklere sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) hidrojellerinin optik mikroskop, FT-IR ve TGA analizleri ile karakterizasyonları yapılarak, hidrojellerin başarılı bir şekilde sentezlendiği gösterilmiştir. Optik mikroskop sonuçlarına göre denatüre olmuş koll fibrilleri hidrojel matriksinde açıkça gösterilerek, hidrojellerin yüzeyinin mikro gözenekli yapıda olduğu gösterilmiştir. Böylece bu malzemelerin yara örtü materyali olarak kullanıldıklarında gözenekli yapıları sayesinde yaraya hızlı ve kolay difüzyon, oksijen ve su buharı geçirgenliği sağlayabileceği öngörülmüştür.

Hazırlanan koll/kitosan hidrojellerinin pH 5,4-9,0 arasındaki değerlerde yaklaşık % 200 şişme kapasitesi ve % 60 nem tutma kapasitesi ile potansiyel bir yara örtü materyali hazırlandığı gösterilmiştir. Koll/kitosan/p(NIPAm) hidrojellerinin hazırlanması ile ise sıcaklık duyarlı hidrojeller sentezlenmiş ve böylece soğukta şişerek ortamdaki sıvıyı absorbe eden, sıcakta ise büzülerek içerisindeki sıvıyı bırakabilecek bir malzeme hazırlanmıştır. Ayrıca koll/kitosan ve koll/kitosan/p(NIPAm) IPN hidrojellerine deksametazon sodyum fosfat ilacı 25 °C oda sıcaklığında yüklenerek, pH 7,4 ve 37,5 °C olan fizyolojik koşullarda salımı incelenmiştir. Soğukta şişerek deksametazon sodyum fosfat ilacı yükleyen koll/kitosan/p(NIPAm) hidrojelleri, sıcak ortama konulduğunda büzülerek yapısındaki bu ilacı salmış ve 51,3±5,1 mg/g ilaç 15 saatte içinde ortama salmıştır.

Sonuç olarak kollajen esaslı iki farklı hidrojeller yapıya 1) kitosan ve 2) kitosan/p(NIPAm) katılarak IPN yapısında esnek ve yaralara yapışabilecek ve hatta sıcaklı duyarlı olan ve yara kaplama potansiyeli bulunan hidrojel film hazırlanmıştır.

### **Teşekkür**

Bu araştırma ÇOMÜ BAP Birimi tarafından FBA-2015-525 Nolu proje ile desteklenmiştir. Bu nedenle adı geçen kuruma teşekkür ederiz.

## Kaynakça

- Alburquenque C., Bucarey S.A., Neira-Carrillo A., Urzúa B., Hermosilla G., Tapia C.V., 2010. Antifungal activity of low molecular weight chitosan against clinical isolates of *Candida* spp. *Medical Mycology* 48: 1018–1023.
- Altıok D., Altıok E., Tihminlioglu F., 2010. Physical, antibacterial and antioxidant properties of chitosan films incorporated with thyme oil for potential wound healing applications. *Journal of Material Science Material in Medicine* 21: 2227-2236.
- Costa E.M., Silva S., Pina C., Tavaría F.K., Pintado M.M., 2012. Evaluation and insights into chitosan antimicrobial activity against anaerobic oral pathogens. *Anaerobe* 18: 305–309.
- Grenha A., 2012. Chitosan nanoparticles: a survey of preparation methods. *Journal of Targeting* 20: 291–300.
- Elgadir M.A., Uddin M.S., Ferdosh S., Adam A., Chowdhury A.J.K., Sarker M.Z.I., 2015. Impact of chitosan composites and chitosan nanoparticle composites on various drug delivery systems: a review. *Journal of Food and Drug Analysis* 23: 619–629.
- Harkins A.L., Duri S., Kloth L.C., Tran C. D., 2014. Chitosan- cellulose composite for wound dressing material. Part 2. Antimicrobial activity, blood absorption ability, and biocompatibility. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials* 102(6): 1199-1206.
- Kamat V., Marathe I., Ghormade V., Bodas D., Paknikar K., 2015. Synthesis of monodisperse chitosan nanoparticles and in situ drug loading using active microreactor. *ACS Applied Materials and Interfaces* 7: 22839–22847.
- Mohamad N., Amin M.C.I.M., Pandey M., Ahmad N., Rajab N.F. 2014. Bacterial cellulose/acrylic acid hydrogel synthesized via electron beam irradiation: Accelerated burn wound healing in an animal model. *Carbohydrate Polymers* 114: 312–320.
- Moura L.I.F., Dias A.M.A., Carvalho E., de Sousa H. C., 2013. Review Recent advances on the Development of Wound Dressings for Diabetic Foot Ulcer Treatment—A review. *Acta Biomaterialia* 9: 7093–7114.
- Nyo D.H., Kim S.K., 2014. Antioxidant effects of chitin, chitosan, and their derivatives. *Advances in Food and Nutrition Research* 73:15-31.
- Ono S., Imai R., Ida Y., Shibata D., Komiya T., Matsumura H., 2015 Increased Wound pH as an Indicator of Local Wound Infection in Second Degree Burns. *Burns* 41: 820-824.
- Panzarasa G., Osypovaa A., Toncelli C., Buhmann M.T., Rottmar M., Ren Q., Maniura-Weber K., Rossi R.M., Boesel L.F., 2017. The Pyranine-Benzalkonium Ion Pair: A Promising Fluorescent System for the Ratiometric Detection of Wound pH. *Sensors and Actuators B* 249 : 156–160.
- Prabaharan M., 2015. Chitosan-based nanoparticles for tumor-targeted drug delivery. *International Journal of Biological Macromolecules* 72: 1313–1322.
- Reich G., 2007. From Collagen To Leather-The Theoretical Background, Basf, (Ludwigshafen) 329.

- Sahiner M., Alparslan D., Bitlisli B.O., 2014. Collagen-Based Hydrogel Films As Drug-Delivery Devices With Antimicrobial Properties. *Polymer Bulletin* 71: 3017–3033.
- Sahiner M., 2015. Kollajen Esaslı Polimerik Kompozit Malzeme Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyomalzeme olarak Değerlendirilebilirliği. FBE, Ege Üniversitesi, Bornova, Türkiye (Doktora Tezi).
- Sahiner N., Sagbasa S., Sahiner M., Silan C, Aktas N., Turk M., 2017. Agar/Chitosan IPN Thin Hydrogel Films with Antimicrobial and Antioxidant Properties for Potential Dressing Applications Current. *Applied Polymer Science* 1: 52-62.
- Schneider L.A., Korber A., Grabbe S., Dissemond J. 2007. Influence of pH on wound-healing: a new perspective for wound-therapy. *Archives of Dermatological Research* 298: 413-420.
- Seon G. M., Lee M. H., Kwon B.-J., Kim M.S., Koo M.-A., Seomun Y., Kim J.-T., Kim T. H., Park J.-C., 2018. Recombinant Batroxobin-Coated Nonwoven Chitosan as Hemostatic Dressing for initial Hemorrhage Control. *International Journal of Biological Macromolecules* 113: 757–763.
- Shao L., Cao Y., Li Z., Hu W., Li S., Lu L., 2018. Dual Responsive Aerogel Made From Thermo/Ph Sensitive Graft Copolymer Alginate-G-P(NIPAM-co-NHMAM) For Drug Controlled Release. *International Journal of Biological Macromolecules* 114: 1338–1344.
- Sun L., Li B., Song W., Si L., Hou H., 2017. Characterization of Pacific cod (*Gadus macrocephalus*) Skin Collagen and Fabrication of Collagen Sponge as a Good Biocompatible Biomedical Material. *Process Biochemistry* 63: 229–235.
- Suner S. S., Sahiner M., Sengel S.B., Ress D.J., Redd W. F., Sahiner N., 2018. Chapter 17: Responsive Biopolymer-Based Microgels/Nanogels for Drug Delivery Applications. In: Makhoulf A.S.H., Abu-Thabit N.Y. Ed. *Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications*. Woodhead Elsevier 453-500.
- Ward M.A., Georgiou T.K., 2011. Georgiou, Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications, *Polymers* 3: 1215.
- Zhang Q., Wang Q., Lv S., Lu J., Jiang S., Regenstein J.M., Lin L., 2016. Comparison of Collagen and Gelatin Extracted from the Skins of Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) and Channel Catfish (*Ictalurus punctatus*). *Food Bioscience*. 13: 41–48.
- Zhang J., Tan W., Wang G., Yin X., Li Q., Dong F. Guo Z., 2018. Synthesis, characterization, and the antioxidant activity of N,N,N-trimethyl chitosan salts. *International Journal of Biological Macromolecules* 118: 9–14.
- Zubareva A., Shagdarova B., Varlamova V., Kashirina E., Svirshchevskaya E., 2017. Penetration and toxicity of chitosan and its derivatives. *European Polymer Journal* 93: 743–749.

## Kesir Dereceli PID Kontrolör İle Yenilenebilir Enerji Sistemlerinde Harmonik Analizi

Alparslan TÜFEKÇİ<sup>1\*</sup>, Onur Özdal MENGİ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Giresun Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü

<sup>2</sup>Giresun Üniversitesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü

08.05.2018 Geliş/Received, 05.11.2018 Kabul/Accepted

### Özet

Harmoniğin ortaya çıkmasının başlıca sebebi elektrik ve manyetik devrelerdeki lineersizliktir. Elektrik enerjisi üretimini ve dağıtımında enerji kalitesi tüketiciler açısından son derece önemli bir unsurdur. Bu sebeple harmoniksiz enerji üretimi yapmak veya tasarlamak yeni ve gelişen teknoloji ile mümkündür. Yenilenebilir enerji kaynakları ile yapılan enerji üretiminde bazı sıkıntılar yaşanabilmektedir (Güneş enerji sistemlerinde güneş ışınlarının sürekli olmayışı ve ortam sıcaklığı vs.). Yenilenebilir enerji sistemlerinde denetim sisteminin cevabının gecikmesi, bozuk ve harmonikli enerji üretimi gibi sorunlar bu çalışmada giderilmeye çalışılmıştır. Öncelikle güneş enerji sisteminden elektrik enerjisi üretilmiş ve bu enerjinin şebeke gerilimine cevap süresi minimize edilmiştir. Üretilen bu enerji filtreler yardımıyla harmonik seviyeleri düşürülmüş kabul edilebilir seviyelerde (<%3 ) tutulmuştur. Ayrıca sistemin çıkışından yaklaşık 50kW seviyesinde enerji çekilebilmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** harmonik, güç kalitesi, kesirli PID ve filtre

## Harmonic Analysis In Renewable Energy Systems With Fractional PID Controllers

### Abstract

The main reason for the appearance of harmonics is the lack of linearity in electric and magnetic circuits. The quality of energy in the production and distribution of electricity is a crucial factor regarding consumers. For this reason, it is possible to do energy production without harmonics or to design with new and developing technology. Some problems can be experienced in energy production made with renewable energy sources (The lack of continuous solar radiation in solar energy systems and ambient temperature, etc.). Problems such as delayed response of the control system in the renewable energy systems, distorted and harmonic energy production have been tried to be solved in this work. First, electricity from the solar energy system is generated and the response time of this energy to the grid voltage is minimized. With the help of these filters produced, the harmonic levels of the energy

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Alparslan Tüfekçi

(e-posta: alparslan.tufekci@giresun.edu.tr

Bu çalışma Giresun Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Proje numarası: FEN-BAP-C-200515-16



produced, are reduced to acceptable levels ( $<3\%$ ). Also, about 50kW of energy can be drawn from the output of the system.

**Keywords:** harmonic , power quality, fractional PID and filter

## 1. Giriş

Elektrik şebeke sistemlerinde kaliteli enerjinin tanımı, şebekeden çekilen akımdaki dalga şeklindeki bozulmalar ile şebekenin gerilim ve frekansındaki değişimler olarak verilebilir. Son zamanlarda yaygınlaşan doğrusal olmayan (non-linear) yükler yüzünden güç kalitesi problemleri de artmıştır. Bu doğrusal olmayan yükler, şebekede nominal frekansın (örneğin 50 Hz) dışında frekanslarda akım veya gerilim bileşenlerinde harmoniklerin oluşmasına yol açmaktadır. Harmonikler, standartların belirlediği değerlerin üstüne çıkması durumunda nominal frekansa göre tasarlanmış devre elemanlarına ve elektriksel ekipmanlara zarar vermekte, verimi düşürmekte ayrıca ek kayıplara yol açmaktadır. Besleme gerilimindeki kesinti ya da değişimler kısa veya uzun süreli olması durumunda tüketici açısından sıkıntı oluşturacağından enerji üreten firma ya da kişilerin sürekli ve kesintisiz enerji üretimine, üretilen enerjinin de harmoniksiz bir enerji olmasına dikkat etmeleri gerekmektedir.

Bu konuda yapılan araştırmalardan bazıları şunlardır: Wen ve arkadaşları (1994), yeni bir güç harmoniği ölçümü önermiştir. 4-aşamalı Blackman Harris penceresi, örnek verilerinin pencerelenmesi için kullanılır. Böylece spektral sızıntı hataları büyük ölçüde azalır ve daha sonra, harmonik parametreleri elde etmek için ikili enterpolasyonlar kullanılır.

Lin ve Lee (2001), çevrimiçi harmonik analiz için uygun ve kısa verilerle iyi performans gösteren geliştirilmiş bir parametrik algoritma geliştirmişlerdir. Bu algoritma, diğer Hızlı Fourier dönüşümü ve Kalman filtre tabanlı algoritmalarından farklıdır, tam sayı ve tamsayı olmayan (alt) harmonikler arasındaki eş varyasyonların az sayıda yineleme adımıyla eşzamanlı olarak izlenmesini sağlamaktadır.

Huang ve arkadaşları (2005), Dikdörtgen Kendiliğinden Evrimleşme Penceresi (RSCW) olarak adlandırılan yeni bir pencere kullanmışlardır. M-sıralı RSCW, m dikdörtgen sekansları ve genlik-frekans karakteristiğinin sıfır noktasında yer değiştirerek geliştirilmiştir, m-1 mertebeden türevlerin değeri sıfırdır. Bu karakterin bir sonucu olarak, spektrum kaçağı nedeniyle harmonikler arasındaki etkileşimler, RSCW uygulanarak en az seviyeye indirilebilir, dolayısıyla harmonik kestiriminin kesinliği artmaktadır.

Qian ve arkadaşları (2007), interpolasyon FFT algoritmasına dayanan bir ara harmonik tahmin metodu önermişlerdir. Blackman – Harris penceresi, Rife – Vincent penceresi ve Rife – Vincent penceresine dayalı ara harmonik parametrelerini tahmin etmek için bir algoritma verilmiştir. Benzetim sonuçları, senkronize olmayan örnek dizisi analizi için önerilen algoritmayı kullanarak, tahmini ara harmonik frekansı, genlik ve fazın oldukça doğru olduğunu göstermektedir.

Jiang ve arkadaşları (2010), frekans kaçağından doğan sorunları azaltmak ve ara harmonik analizinin doğruluğunu geliştirmek için poli-kosinüs penceresi ve çift enterpolasyonlu Fourier dönüşümü algoritmasını sundu. Pencere Fourier dönüşümü, uygun bir pencere işlevini seçerek örnekleme sinyaline uygulanır. Ardından çift enterpolasyon algoritması kullanılarak harmonik analiz sonuçlarında bir geliştirme yapılmıştır.

Abdelsalam ve arkadaşları (2017), voltaj stabilizasyonu, güç faktörü düzeltilmesi ve harmonik bozulmaların azaltılması için yeni bir düşük maliyetli güç filtresi / kompanseör cihazı geliştirmişlerdir. Darbe genişlik modülasyonunu modüle etmek için kullanılan PID kontrol cihazı, bir çift döngü geleneksel kontrolörden üretilen bir hata sinyali tarafından yönlendirilir. Sonuçlar, güç filtresi / kompanseör cihazının güç faktörünü geliştirdiğini ve voltaj profilini geliştirdiğini göstermektedir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Güneş Pilleri

Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisini diğer enerji türlerine göre doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebildikleri için fotovoltaik güneş pilleri alternatif bir elektrik üretim metodu olarak gittikçe yaygınlaşmakta ve daha da önem kazanmaktadır.

Güneş pilleri genel yapı itibarıyla yüzeylerine belli bir açı ile gelen güneş ışınlarını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken maddelerdir. Yüzey yapıları şekil olarak daire, dikdörtgen, kare şeklinde olup ortalama alanları 100 cm<sup>2</sup> civarında, kalınlıkları ise 0.2 – 0.4 mm arasındadır.

Güneş pillerinin çalışma ilkesi fotovoltaik ilkesine dayanır, yani panelin üzerine ışık düştüğü zaman panelin uçlarında elektrik enerjisi meydana gelir. Pillerin verdiği elektrik enerjisinin miktarı, yüzeyine gelen güneş enerjisine bağlıdır. Deniz seviyesinde, parlak bulutsuz bir havadaki ışığın şiddeti m<sup>2</sup> başına yaklaşık 1kW/m<sup>2</sup> civarındadır. Bölgeye ve hava koşullarına bağlı olarak 1m<sup>2</sup>'ye düşen güneş enerjisi miktarı yılda yaklaşık 800-2600 kWh arasında olabilmektedir. Bu enerji, güneş pilinin yapısına da bağlı olarak değişir ve yüksek bir verimle (%5 - %40) elektrik enerjisine çevrilebilir (Uyarel ve Öz, 1987).

Fotovoltaik paneller güneşten gelen ışınları toplar ve bu ışınları elektrik enerjisine dönüştürür. Panelin üzerine gelen fotonlar, N tipi silisyum yarı iletkenlerin yüzeyinden elektron koparır. Yörüngeden kopan bu serbest elektronlar her panelde yaklaşık 0,5V civarında elektriksel bir alan oluşturmaktadır (Dugan ve ark., 1996).

### 2.2. Harmonik

Alternatif akım tesislerinde elektrik enerjisinin üretilmesi, iletilmesi ve dağıtılmasında gerilimin ve akımın 50 Hz'de tam dalga sinüs şeklinde olması istenir. Fakat bazı yan etkiler ve bozucu olaylar yüzünden gerilimin ve akımın dalga şekli bozulur ve sinüs şeklinden ayrılır veya farklı şekillere dönüşür. Gerilim ve akımın sinüs şeklinde olmaması birçok zararlı etkilere yol açar (Arillaga ve ark., 1985).

Genel olarak bilindiği gibi, sinüs şeklinde olmayan herhangi periyodik bir fonksiyon, Fourier serisine göre, sonsuz sayıda harmoniklerin toplamına eşittir. Buna göre sinüs şeklinde olmayan periyodik bir gerilim

$$u(t) = U_0 + \sum_{k=1}^{\infty} U_k \sin(k\omega t + \varphi_k) \quad (1)$$

veya

$$u(t) = A_0 + \sum_{k=1}^{\infty} A_k \sin(k\omega t + \varphi_k) + \sum_{k=1}^{\infty} B_k \cos(k\omega t) \quad (2)$$

eşitlikleri ile ifade edilir. Eşitlik (2)'de k harmonik mertebesidir.  $U_k$  ve  $\varphi_k$  ise, sırasıyla k'inci harmonik geriliminin tepe değeri ve faz açılan olup;

$$U_k = \sqrt{A_k^2 + B_k^2} \quad (3)$$

ve

$$\tan\varphi_k = \frac{B_k}{A_k} \quad (4)$$

dır. Sinüsoidal olmayan periyodik bir akım da yine aynı şekilde bir Fourier serisi ile gösterilebilir, k = 1 için temel gerilim dalga değeri elde edilir.  $\omega$  temel dalganın açısal frekansı olup, f şebeke frekansı ve T periyot olmak üzere

$$\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T} \quad (5)$$

dir. Harmoniğin mertebesi yükseldikçe genellikle harmoniğin tepe değeri de küçülür.

Eşitlik (2) deki katsayılar

$$A_0 = \frac{1}{T} \int_0^T u(t) dt \quad (6a)$$

$$A_k = \frac{2}{T} \int_0^T u(t) \sin(k\omega t) dt \quad (6b)$$

$$B_k = \frac{2}{T} \int_0^T u(t) \cos(k\omega t) dt \quad (6c)$$

ile hesaplanır. Eşitlik (1) de ki  $U_0$  ve Eşitlik (2) de ki  $A_0$ , gerilimin doğru bileşenidir. Çoğunlukla rastlanan periyodik alternatif akım büyüklüklerinde pozitif ve negatif yarı dalganın yüzeyleri birbirine eşit olduğundan, doğru gerilim bileşeni bu gibi hallerde sıfıra eşittir.

Eğer Eşitlik (2) deki fonksiyonda  $u(t) = u(-t)$  ise buna çift simetrik fonksiyon denir, ve bu durumda  $A_k = 0$  dır ve fonksiyon sadece cosinüslü terimlerden oluşur. Eğer  $u(t) = -u(-t)$  ise buna tek simetrik fonksiyon denir ve bu takdirde  $B_k = 0$  ve fonksiyon sadece sinüslü terimlerden oluşur.  $u(t) = -u(t+\pi)$  ise, yani fonksiyon 0 - noktasına göre simetrik ise, bu durumda  $A_k$  ve  $B_k$ 'nin yalnız tek sayılı terimleri mevcuttur, yani harmonik mertebesi k = 1, 3, 5, 7, 9... gibi sayılar alır. Eğer aynı zamanda  $u(t) = -u(\pi-t)$  ise, yani eğrinin bir yan periyottaki bölümü,  $\pi$  kadar kaydırıldığında ikinci yan periyottaki bölümüne t eksenine göre simetrik ve eşit ise, bu durumda tek mertebeli sinüs fonksiyonlarından oluşur.

Elektrik enerji sistemlerinde gerilimin ve akımın mümkün olduğu kadar sinüs şeklinde olması istenir. Alman yönetmeliği VDE 0104' e göre sinüs şeklinin bozulması bakımından kabul edilen tolerans; sinüs şeklinden herhangi bir andaki  $u(t)$  değeri ile aynı anda temel harmoniğin  $U_1 \cos(\omega t + \varphi_1)$  değeri arasındaki farkın, temel dalganın  $U_1$  tepe değeri ile oranı %5' den küçük, yani Eşitlik (7)' e göre

$$\frac{u(t) - U_1 \cos(\omega t + \varphi_1)}{U_1} 100 \leq \%5 \quad (7)$$

ise bu gerilimin (veya akımın) pratik olarak sinüsoidal olduğu kabul edilir.

Bir dalgayı yada dalga şeklini tek bir birimle ifade etmek istenirse Toplam Harmonik Bozulması (THD) hesaplamak yeterlidir. Burada dalganın akım veya gerilim THD değerini aşağıdaki gibi hesaplayarak bozulma miktarını belirlemiş oluruz (Ferrero ve ark., 1990).

$$THD = \frac{\sqrt{\sum_{k=2}^{k_{\max}} M_k^2}}{M_1} \quad (11)$$

Burada  $M_k$ , efektif değeri  $M$  olan bir birimin  $k$ . harmonik bileşenini göstermektedir.  $M_1$  ise temel bileşenin efektif değeridir.

Efektif değer aşağıdaki formülde THD' e bağlı olarak hesaplanabilir:

$$\text{Efektif Değer} = \sqrt{\sum_{k=1}^{k_{\max}} M_k^2} = M_1 \cdot \sqrt{1 + THD^2} \quad (12)$$

Toplam Harmonik Bozulması (THD) elektrik devreleri için çok önemli bir parametre olup sonuçlarına göre kayıp gücü belirlemek ve önlemek için fayda sağlayacaktır. Omik bir yükün üzerine uygulanan bozulmuş bir gerilim dalgasının, yükte ne kadar ısınma yaratacağını hesaplarken THD, olumlu bir sonuç verebilir.

Harmoniklerin oluşturduğu zararlı etkileri engelleyebilmek için filtre tasarımı yapmak veya filtre koymak yeterli olmayabilir. Filtre tasarımı haricinde harmonik akımlarını da engellemek başka bir çözüm yoludur. Bunun için sisteme ilave edilmesi gereken R-L-C elemanlarıyla seri ya da paralel bağlayarak da harmonik akımlarını en aza indirmek mümkündür. Harmonik filtrelerinin amacı çift yada tek mertebeden harmoniklerin seviyesini indirgeyerek etkisini azaltmaktır (Ferrero ve ark., 1990).

### 2.3. Kesir Dereceli Sistemler

Kesirli Matematik üzerine yapılan araştırmalar son yüzyılda oldukça artmıştır ve popülerliği daha da artmaktadır. Matematiksel tarihi eski yalnız uygulama alanı yeni olan bu çalışmalar, türev ve integral kavramlarının tam sayı olmayan kompleks, irrasyonel ve reel sayılarda işlem yapılabilme olanağı sağlamasıdır. Bu sayede doğadaki sistemleri daha gerçekçi bir modelleme olanağı sağlamasıdır (Das ve ark., 2008). Literatürde bu sistemlerin hesaplanması için birçok farklı yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden en çok kullanılanları Riemann- Liouville,

Grünwald-Letnikov ve Caputo tanımlarıdır (Monje ve ark., 2010).

### 2.3.1. Riemann-Liouville tanımı

Riemann-Liouville tanımına göre integral ifadesi Eşitlik (13)'de ifade edilmektedir.

$${}_a D_x^\alpha f(x) = \frac{1}{-\alpha} \int_a^x (x - \tau)^{-\alpha-1} f(\tau) d(\tau), \quad \alpha < 0 \quad (13)$$

${}_a D_x^\alpha$  : Kesir Dereceli PID Operatörü,  $\tau$ : zaman sabiti;  $\alpha$ : Kesir derecesi  
( $n - 1 \leq \alpha < n$  olmak kaydıyla Eşitlik (14) nin  $n$ . dereceden türevi alınırsa;

$${}_a D_x^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \frac{d^n}{dx^n} \int_a^x (x - \tau)^{n-\alpha-1} f(\tau) d\tau, \quad n > 0 \quad (14)$$

elde edilmiş olur. Eşitlik (14) ile  $f(x)$  fonksiyonunun ( $n - \alpha$ )'ncü dereceden kesir dereceli türevi ifade edilmektedir.

### 2.3.2. Grünwald-Letnikov tanımı

Grünwald-Letnikov tanımında ise,  $\alpha$  reel sayı dereceli sistemi (15) Eşitliğinde vermektedir.

$${}_a D_x^\alpha f(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{1}{h^\alpha} \sum_{j=0}^{\frac{(x-\alpha)}{h}} (-1)^j \binom{\alpha}{j} f(x - jh) \quad (15)$$

Eşitlik (16)'de  $h$  adım sayısını göstermektedir. Eşitlik (15)'de yer alan toplam ifadesi ise

$$\sum_{j=0}^r (-1)^j \binom{\alpha}{j} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{\Gamma(r+1-\alpha)}{\Gamma(r+1)} \quad (16)$$

olarak verilmektedir.

Eşitlik (16)'te kullanılan ve  $\Gamma(x)$  ile ifade edilen Euler-Gama fonksiyonu

$$x^\alpha = \underbrace{x \cdot x \cdot x \cdot x \cdot x \dots \dots \dots x}_\alpha, \quad \alpha \text{ Tamsayı} \quad (17)$$

$$x^\alpha = e^{\alpha \ln x} \quad (18)$$

$$\alpha! = 1.2.3 \dots (\alpha - 1). \alpha, \quad \alpha \text{ Tamsayı} \quad (19)$$

$$\alpha! = \Gamma(\alpha + 1), \quad \alpha \text{ Reel Sayı} \quad (20)$$

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty e^{-t} t^{x-1} dt \quad (21)$$

$\Gamma$ : Euler Gama Fonksiyonu

formülasyonu ile elde edilir. Eşitlik (22)'de,  $x \geq 0$  olup bir tamsayıdır. Eşitlik (22)'de,  $\binom{\alpha}{j}$  binom katsayısını göstermektedir. Binom katsayısı

$$\binom{\alpha}{j} = \frac{\alpha(\alpha-1)(\alpha-2)\dots(\alpha-j+1)}{j!} \quad (22)$$

ile ifade edilir.

### 2.3.3. Caputo Tanımı

Caputo tanımı Eşitlik (23) ile ifade edilir. Bu eşitlikte,  $n$  tamsayı,  $\alpha$  ise reel sayı olarak verilmiştir.

$${}_a D_x^\alpha f(x) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)} \int_a^x \frac{f^{(n)}(\tau)}{(x-\tau)^{\alpha+1-n}} d\tau, \quad (n-1) \leq \alpha < n \quad (23)$$

[www.fomcon.net](http://www.fomcon.net) adresinden indirilebilen Fractional Order Modeling and Control (FOMCON) arayüzüdür. MATLAB tabanlı arayüz ile kesir dereceli sistemler için PID kontrolör tasarlamak mümkündür.

## 2.4. Filtreler

Harmoniklerin oluşturduğu zararlı etkileri engelleyebilmek için filtre tasarımı yapmak veya filtre koymak yeterli olmayabilir. Filtre tasarımı haricinde harmonik akımlarını da engellemek başka bir çözüm yoludur. Bunun için sisteme ilave edilmesi gereken R-L-C elemanlarıyla seri ya da paralel bağlayarak da harmonik akımlarını en aza indirmek mümkündür (Ay,1996).

### 2.4.1. Paralel (Şönt) Pasif Filtreler

Paralel (şönt) pasif filtreler, kaynak ile yük arasına direnç (R), bobin (L) ve kondansatörün (C) paralel olarak bağlanmasıyla oluşturulan devrelerdir.

Paralel pasif filtrelerde amaç, düşük bir şönt empedans üzerinden akım geçişini filtre üzerinden yapmaktır. Sönümlenmek istediğimiz harmonik frekansını rezonans frekansına eşit şekilde getirmek için L ve C değerlerini ayarlayarak devreye bağlamaktır. Bunun için ayrı ayrı rezonans kolları oluşturup güç devresine bağlayarak genlik değeri en yüksek olan harmonik frekanslarına uygulayarak daha etkin bir çözüm yolu elde edilmiş olunur (Argın, 2000).

Bu filtrenin tek dezavantajı bobin ve kondansatör kullanıldığından güç sistemiyle paralel rezonansa girmesidir. Bu nedenden dolayı paralel filtre tasarımı yapılırken birçok değer yanında sistemin rezonans frekansı iyi hesaplanmalı ve ayrıntılı analizler yapılmalıdır. Şönt filtreler kendi arasında da dört kısımda incelenir.

- 1) Bant geçiren filtreler,
- 2) Çift ayarlı filtreler,
- 3) Otomatik ayarlı filtreler,
- 4) Yüksek geçiren sönümlü filtreler.

#### 2.4.1.1. Bant Geçiren Filtreler

Bant geçiren filtreler, kısa devre veya düşük empedans oluşturularak ayarlanan frekansın harmonik akımlarının bastırılmasını sağlar (Argın, 2000). Tek ayarlı filtreler seri *Direnç-*

*Bobin-Kondansatör* devresinden meydana gelir.

#### 2.4.1.2. Çift Ayarlı Filtreler

İki adet bant geçiren filtrenin eşdeğer empedansının toplamı çift ayarlı filtrenin eşdeğer empedansına eşittir. Birden fazla harmonik bulunana devrelerde çift ayarlı filtre kullanarak harmoniği yok edilebilir. Bant geçiren filtreden en büyük farkı temel frekanstaki güç kaybının az olmasıdır. Bu filtreler iki farklı harmoniği elimine ettiğinden iki farklı rezonans frekansı meydana gelmektedir (Argın, 2000).

#### 2.4.1.3. Yüksek Geçiren Sönümlü Filtreler

Yüksek mertebeli harmoniklerin süzülmesinde ve belirli frekanstan sonra düşük empedans değeri gösteren filtrelerdir. Bu filtreleri bant geçiren filtreler ile birlikte kullanılması uygundur. Bunun sebebi bant geçiren filtreler yüksek genlik değerine sahiptir ve düşük harmonik frekanslarını her harmonik için farklı paralel kollarla süzerler. Yüksek geçiren filtrelerin ise genlik değeri oldukça düşüktür. Bu sebepten yüksek harmonik frekanslarını tek bir paralel kol yardımı ile süzerler.

Birinci dereceden yüksek geçiren sönümlü filtre; kondansatör değerinin büyük olması gerekir ve bu sebeple temel frekansta aşırı kayıplara sebep olur. Bu nedenle çok yaygın olarak kullanılmazlar.

İkinci dereceden yüksek geçiren sönümlü filtre; filtreleme performansı en iyi olan filtredir. Yalnız üçüncü derece ile karşılaştırıldığında zaman performansı çok iyi değildir. Bunun sebebi ise yüksek temel frekanslar kayıpları gösterir.

Üçüncü dereceden yüksek geçiren sönümlü filtre; devrede bulunan  $C_2$  kondansatörü sayesinde temel frekansta empedansının artmasından dolayı temel frekans kayıplarına neden olur. Bu özelliğinden dolayı ikinci derece filtreye göre daha avantajlıdır.

C tipi yüksek geçiren sönümlü filtre; bu filtre ikinci filtreden daha iyi üçüncü filtreden daha kötü performansa sahip filtredir. Temel avantajı,  $C_2$  ve  $L$  seri olarak bağlandığından temel frekansta kayıplarının düşük olmasıdır. Ayrıca bu filtreler, temel frekanstaki sapmalar ve elemanların değerlerinin zamanla değişmelerine karşı oldukça hassastır.

### 2.5. Eviriciler

Eviricinin temel görevi, bir DC gerilimi AC gerilime çevirmektir. Bu dönüşümü yaparken simetrik bir sinüs dalga, eşit genlik ve frekans ile dönüştürmelidir. Ayrıca çıkış geriliminin düşük bir harmonik ile elde edilmesi istenir. Çıkış gerilimi ayarlı olabileceği gibi sabit bir değerde de olabilir. Bunun için frekans değerleri sabit veya değişken seçilmektedir. Değişken bir çıkış gerilimi elde etmek için değişken bir de DC giriş gerilimi kullanılır. Bunun için evirici kazancının sabit tutulması gerekmektedir. Diğer bir yol ise eğer DC giriş gerilimi sabit ve ayarlanamazsa değişken bir çıkış gerilimi evirici kazancını değiştirerek elde edilebilir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan evirici modelleri ise anahtarlama stratejisi olarak ise temel frekansta anahtarlama yapan sistemler ya da PWM (Pulse Width Modulation) yani darbe genişlik modülasyonu teknikleri kullanılmaktadır.

İdeal bir eviricinin çıkış geriliminin dalga şekli sinüsoidal olmalıdır. Bu sinüsoidal dalgada harmonik seviyesinin en alt düzeyde bulunması istenilen bir durumdur. Uygulamalarda

harmoniksiz sinüs elde etmek oldukça zordur. Bu harmoniklerin ana sebebi akım kaynaklı ve gerilim kaynaklı harmonikler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Yüksek hızlı yarı iletken güç elemanları kullanılması durumunda harmonik bileşenleri azaltabilir ya da anahtarlama teknikleri uygulayarak düşürebilmektedir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Sistem; güneş enerjisinden akım, gerilim ve güç değerlerini kullanarak 30°C ve 1000W/m<sup>2</sup> ışık şiddetinin olduğu bir ortamda test edilmiştir. Çalışmada Soltech 1STH-215-P model güneş panelleri kullanılmıştır. Her bir kolda 40 güneş paneli seri bağlanmıştır ve 20 paralel kol bulunmaktadır. Toplam 800 adet güneş paneli kullanılmıştır. Çizelge 3.1.'de kullanılan güneş panellerinin teknik özellikleri görülmektedir. Bu çalışma MATLAB/Simulink ortamında yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Soltech 1STH-215-P Elektriksel Teknik Özellikleri

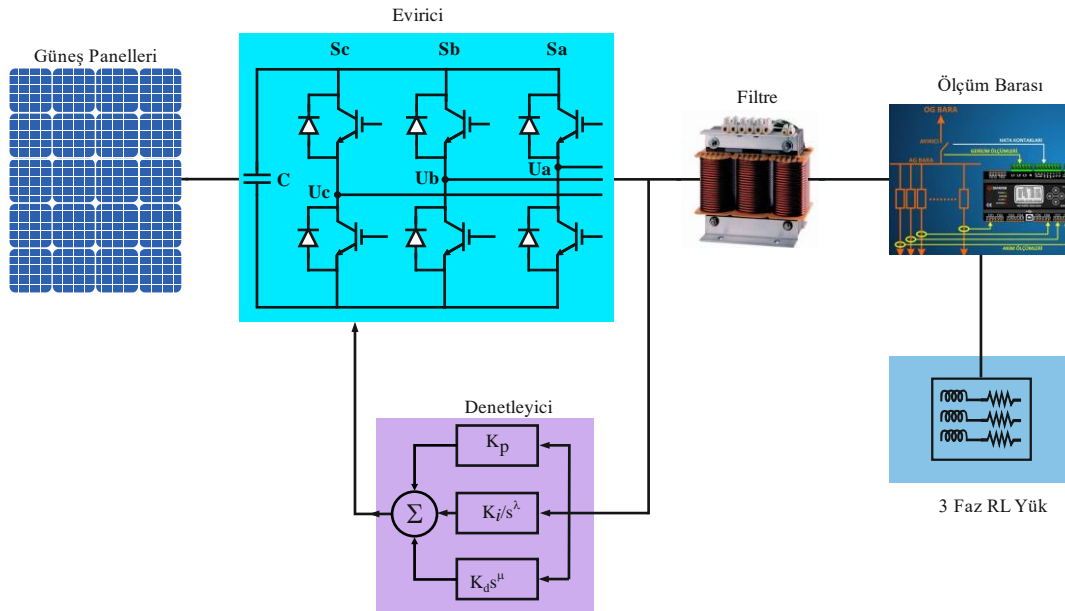
Elektriksel Büyüklük	Değer
Modüldeki Hücre Sayısı (Adet)	60
Güç (W)	215
Maksimum Güçteki Gerilim Değeri (V)	29
Maksimum Güçteki Akım Değeri (A)	7.35
Açık Devre Gerilimi (V)	36.3
Kısa Devre Akımı (A)	7.84
Diyot Sızıntı Akımı (A)	2.9259e <sup>-10</sup>
Diyot İdealleştirme Katsayısı	0.98117
Seri Direnç (Ω)	0.39383
Paralel Direnç (Ω)	313.3991
Nominal Çalışma Hücre Sıcaklığı (°C)	47.4
Açık Devre Gerilimindeki Sıcaklık Etkinlik Değeri (%/°C)	-0.36099
Kısa Devre Akımındaki Sıcaklık Etkinlik Değeri (%/°C)	0.102

Güneş panellerinden elde edilen doğru gerilim bir evirici vasıtasıyla alternatif akıma çevrilmektedir. Çıkışı 380V/50Hz'de sabit tutmaktadır. Kullanılan evirici 2 seviyeli 6 IGBT'den (Insulated Gate Bipolar Transistor (İzole edilmiş kapılı, iki kutuplu transistör)) oluşan standart bir eviricidir. Bu evirici için kesir dereceli PID((P)roportional, (I)ntegral ve (D)erivative) kontrolör kullanılmıştır. Burada yük üzerindeki gerilim ölçülmekte, daha sonra abc-dq0 dönüşümü kullanılarak d ve q bileşenlerine ayrılmaktadır. Bu bileşenler ayrı ayrı kontrol edilmektedir. Bileşenlerden d bileşeni 1 değerine q bileşen ise 0 değerine ayarlanmaya çalışılmaktadır. Kontrolörlerin çıkışında elde edilen sinyaller tekrar dq0-abc dönüşümü ile sinüs dalga şekline çevrilerek PWM'in (Darbe genişlik Modülasyonu) giriş işareti olarak kullanılmaktadır. Darbe Genişlik Modülasyonundaki sinyaller IGBT'lere gönderilerek 6 adet



IGBT sürülmektedir. Kontrolör ayrıca sistemden aldığı frekans değerini faz kilitlemeli çevrim kullanarak 50Hz'de tutmaya çalışmaktadır. Burada d ve q bileşenler kesir dereceli PID kontrolör kullanılarak denetlenmiştir. Ayrıca denetleyicide  $K_p=0.2$ ,  $K_i=150$ ,  $K_D=1.2$ ,  $\lambda=0.3$ ,  $\mu=0.4$  seçilerek kesir dereceli PID tasarlanmıştır. Bu değerler MATLAB/Simulink programında deneme yöntemiyle seçilmiştir. Sistem üzerindeki LC filtrelerinde  $L=1\text{mH}$ ,  $C=22\mu\text{F}$  alınmıştır. Harmonik filtrelerinde ise  $Q_c=20\text{kVar}$  seçilmiştir. Yapılan tüm benzetim çalışmalarında değerler sabit alınmıştır. Sistemde RL yükü kullanılarak harmonik oluşturulmaya çalışılmıştır. Birinci Yük  $45\text{kW}/20\text{kVAr}$  'lık, ikincisi ise  $15\text{kW}$ 'lık bir değere sahiptir. Aşağıdaki grafiklerde örnekleme zamanı  $2\ \mu\text{s}$  için yapılmıştır (Tüfekçi, 2018).

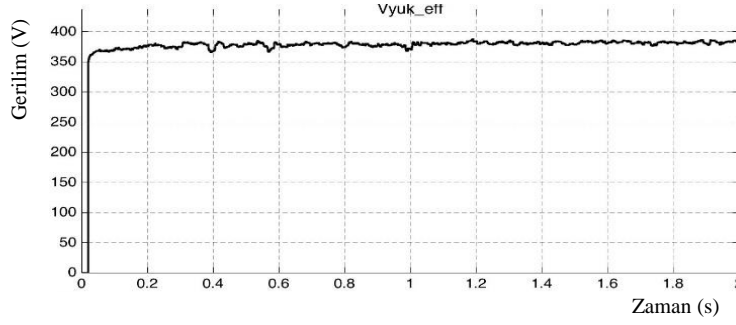
$K_p$  : Oransal Katsayı,  $K_i$  : İntegral Katsayı,  $K_D$  : Türev Katsayı,  $\lambda$  : Integral Derecesi,  
 $\mu$  : Türev derecesi



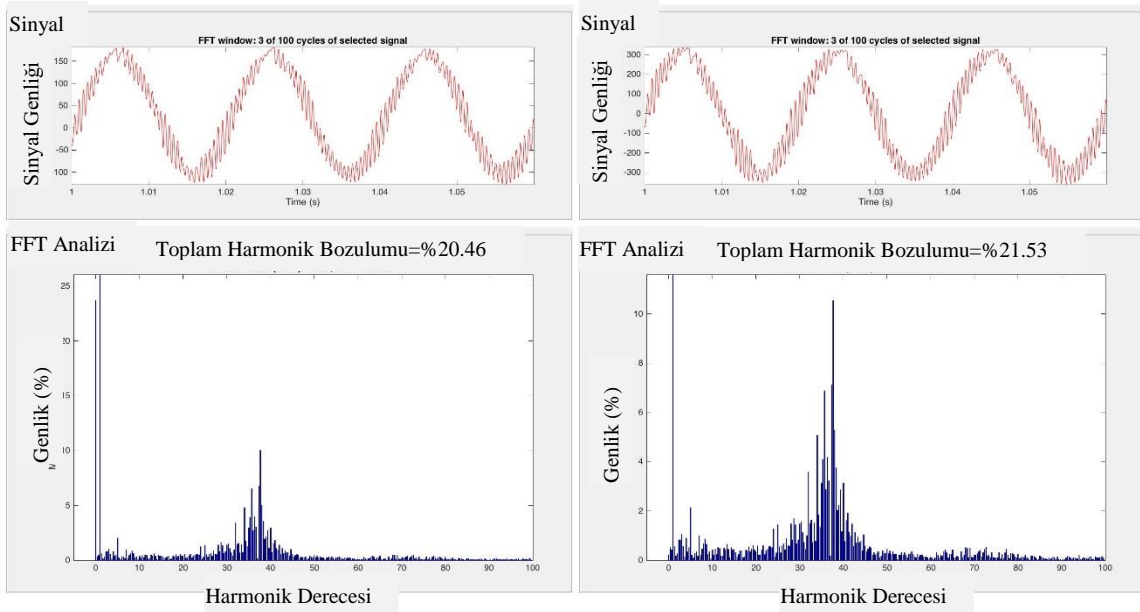
Şekil 3.1. Tek hat diyagramı

### 3.1. Kesir Dereceli PID Kontrolörün LC Filtre Bulunan Devreye Uygulanması

Kesir dereceli PID'nin LC filtreleriyle yapılan çalışmasında yük gerilimlerinin incelenmesinde kesir dereceli PID de  $V_{yük}$  geriliminin çok kısa sürede 380V seviyesine oturduğu yalnız gerilimde çok fazla dalgalanma meydana geldiği gözlemlenmiştir. Ayrıntılı FFT (Fast Fourier Transform – Hızlı Fourier Dönüşümü) analizi yapıldığında akım için THD (Total Harmonic Distortion – Toplam Harmonik Bozulumu) değeri %20,46, gerilim için bu değer %21,53 ile standart değerlerin oldukça üzerindedir. Standart değerler gerilim için %3, akım için %5 olarak alındığında eviricinin kesir dereceli PID kontrolör ile denetlendiğinde ve LC filtre bulunan devrede enerji üretilmesine rağmen harmonik çok yüksek seviyededir. Bu verilere ait grafikler Şekil 3.2 de ve Şekil 3.3 te sırasıyla verilmiştir.



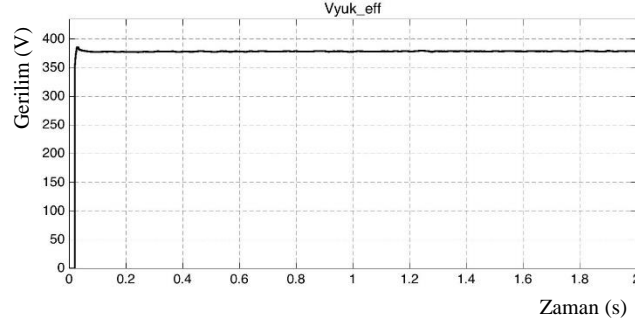
Şekil 3.2. Kesir dereceli PID kontrolörün ve LC filtrenin bulunduğu devrede çıkış yükü



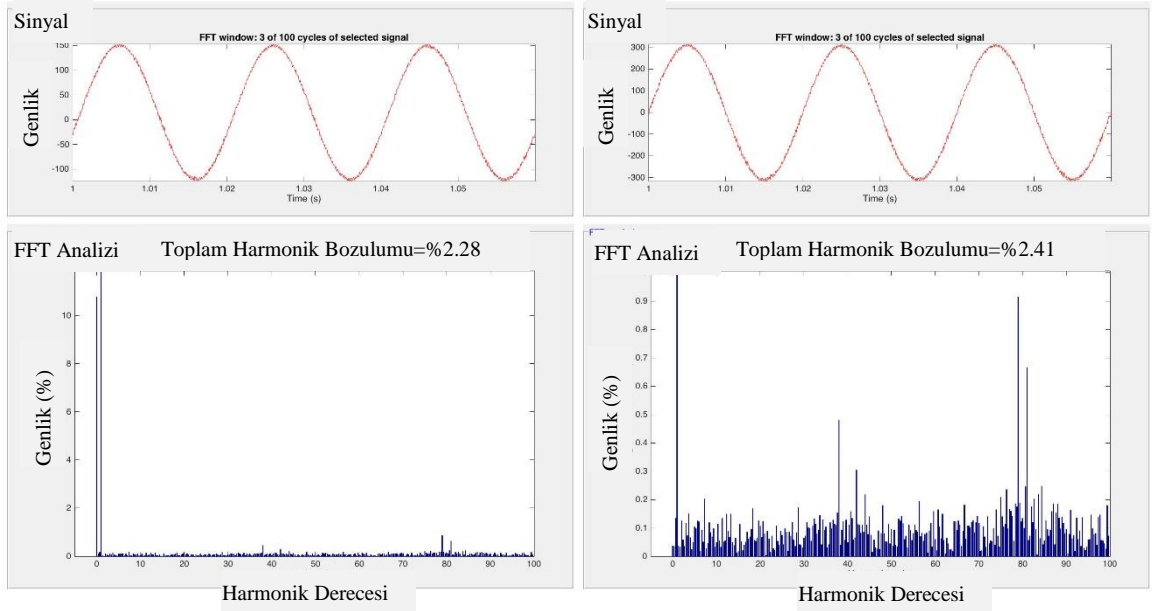
Şekil 3.3. Kesir dereceli PID kontrolörün ve LC filtrenin bulunduğu devrede Akım ve Gerilim için Toplam Harmonik Bozulması

### 3.2. Kesir Dereceli PID Kontrolörün C Tipi Yüksek Geçiren Harmonik Filtre Bulunan Devreye Uygulanması

Kesir dereceli PID'nin C tipi yüksek geçiren harmonik filtreleriyle yapılan çalışmasında, yük geriliminin grafiği incelendiğinde  $V_{yük}$  değerinin çok kısa sürede 380V seviyesine oturduğu yalnız kısa süreli pik yaptığı gözlemlenmiştir. Ayrıntılı FFT (Fast Fourier Transform – Hızlı Fourier Dönüşümü) analizi yapıldığında klasik PID nin THD (Total Harmonic Distortion – Toplam Harmonik Bozulumu) oranının akım için %2.28, gerilim için %2.41 olduğu ve standart değerlerin altında olduğu gözlemlenmiştir. Standart değerlerin altında üretim yapan bu devrede grafikler Şekil 3.4 ve Şekil 3.5'te verilmiştir.



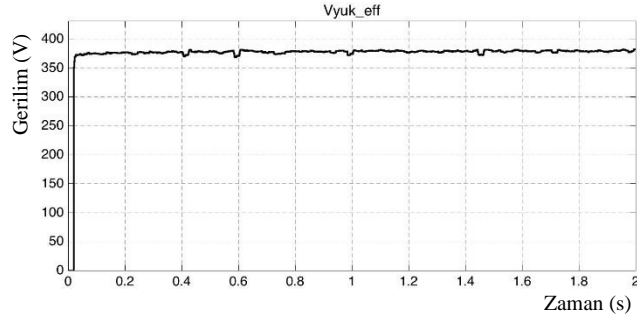
Şekil 3.4. Kesir dereceli PID ve C tipi yüksek geçiren filtre bulunan devrede çıkış yükü grafiği



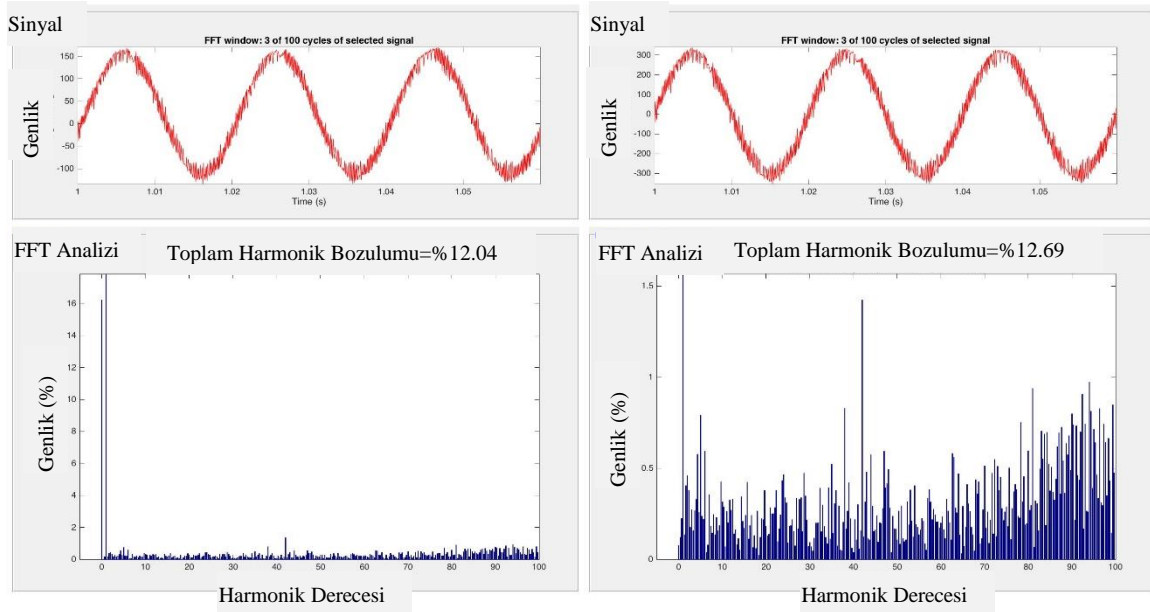
Şekil 3.5. Kesir dereceli PID kontrolörün ve C tipi yüksek geçiren harmonik filtrenin bulunduğu devrede yük akımının ve geriliminin Toplam Harmonik Bozulması

### 3.3. Kesir Dereceli PID Kontrolörün Çift Ayarlı Harmonik Filtre Bulunan Devreye Uygulanması

Kesir dereceli PID'nin çift ayarlı harmonik filtreleriyle yapılan çalışmasında yük gerilimi incelendiğinde, kesir dereceli PID de  $V_{yük}$  çok kısa sürede 380V seviyesine oturduğu yalnız gerilimde çok fazla dalgalanma meydana geldiği gözlemlenmiştir. Ayrıntılı FFT (Fast Fourier Transform – Hızlı Fourier Dönüşümü) analizi yapıldığında akım için THD (Total Harmonic Distortion – Toplam Harmonik Bozulumu) değeri %12.04, gerilim için bu değer %12.69 ile standart değerlerin oldukça üzerindedir. Standart değerler gerilim için %3, akım için %5 olarak alındığında eviricinin kesir dereceli PID kontrolör ile denetlendiğinde ve çift ayarlı harmonik filtre bulunan devrede enerji üretilmesine rağmen harmonik çok yüksek seviyededir. Bu verilere ait grafikler Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de verilmiştir.



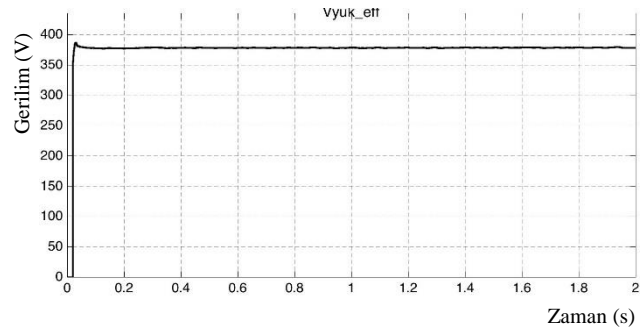
Şekil 3.6. Kesir dereceli PID ve çift ayarlı harmonik filtre bulunan devrede çıkış yükü grafiği



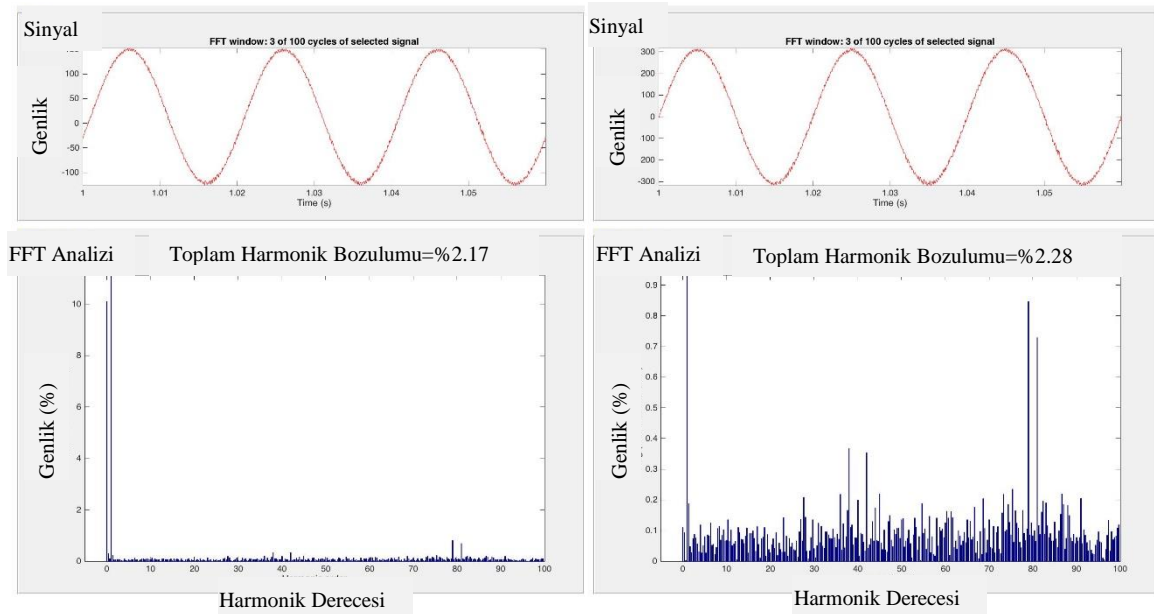
Şekil 3.7. Kesir dereceli PID ve çift ayarlı harmonik filtre bulunan devrede yük akımının ve geriliminin Toplam Harmonik Bozulması

### 3.4. Kesir Dereceli PID Kontrolörün Yüksek Geçiren Harmonik Filtre Bulunan Devreye Uygulanması

Kesir dereceli PID kontrolörün yüksek geçiren harmonik filtreleriyle yapılan çalışmada, yük gerilimde meydana gelen değişim incelendiği zaman  $V_{yük}$  geriliminin çok kısa sürede 380V seviyesine pik yaparak oturduğu ve sonra değişim yapmadan devam ettiği gözlemlenmiştir. Ayrıntılı FFT analizi yapılarak THD değerlerine bakıldığında akım için %2.17, gerilim için %2.28 seviyelerindedir. Hem gerilim hem de akım için yapılan FFT analizinde THD değerlerinin standart değerlerin çok altında yer aldığı hem akım hem de gerilim için uygun değerler olduğu saptanmıştır. Bu verilere ait grafikler Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmiştir.



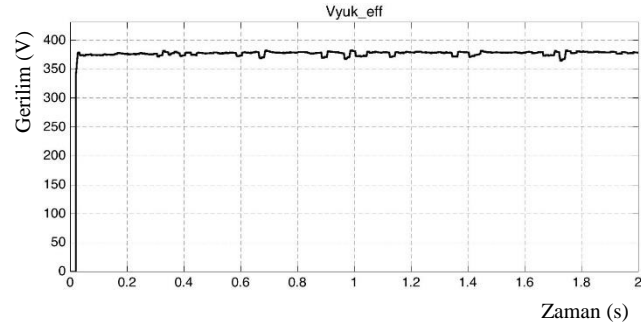
Şekil 3.8. Kesir dereceli PID ve yüksek geçiren harmonik filtre bulunan devrede çıkış yükü grafiği



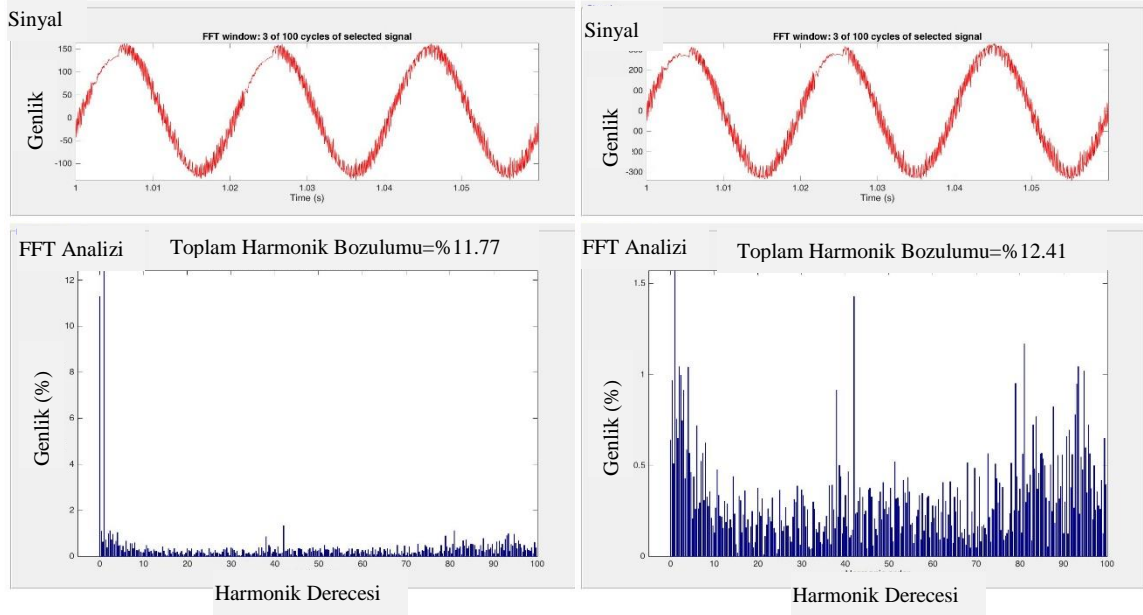
Şekil 3.9. Kesir dereceli PID ve yüksek geçiren harmonik filtre bulunan devrede yük akımının ve geriliminin Toplam Harmonik Bozulması

### 3.5. Kesir Dereceli PID Kontrolörün Tek Ayarlı Harmonik Filtre Bulunan Devreye Uygulanması

Kesir dereceli PID kontrolör ile tek ayarlı harmonik filtreleriyle yapılan çalışmada, yük gerilimindeki değişim incelendiği zaman  $V_{yük}$  geriliminin çok kısa sürede 380V seviyesine oturduğu yalnız gerilimde çok fazla dalgalanma meydana geldiği gözlemlenmiştir. Ayrıntılı FFT analizi yapıldığında akım için THD değeri %11.77, gerilim için THD değeri %12.41 seviyelerindedir. Bu değerler standart değerlerin oldukça üzerinde olup harmonikli bir gerilim üretimi söz konusudur. Bu verilere ilişkin grafikler aşağıda sırasıyla verilmiştir.



Şekil 3.10. Kesir dereceli PID ve tek ayarlı harmonik filtre bulunan devrede çıkış yükü grafiği



Şekil 3.11. Kesir dereceli PID ve tek ayarlı harmonik filtre bulunan devrede yük akımının ve geriliminin Toplam Harmonik Bozulması

Çizelge 3.2. Filtreler ve denetleyiciler devrede iken FFT analiz sonuçları

Denetleyici ve Filtre Türleri	$V_{yük-efektif}$ (V)	$V_{yük}$ faz-faz (V) En düşük-En yüksek gerilim	$I_r$ yük için THD değeri (%)	$V_r$ yük için THD değeri (%)
Kesir Dereceli PID LC Filtre	383,6	540-545	20,46	21,53
Kesir Dereceli PID C Tipi Yüksek Geçiren Harmonik Filtre	378,5	540-550	2,28	2,41
Kesir Dereceli PID Çift Ayarlı Hrm. Filtre	382,3	540-580	12,04	12,69
<b>Kesir Dereceli PID Yüksek Geçiren Harmonik Filtre</b>	<b>380</b>	<b>540-547</b>	<b>2,17</b>	<b>2,28</b>
Kesir Dereceli PID Tek Ayarlı Hrm. Filtre	379	540-580	11,77	12,41

#### 4. Sonuç

Elektrik enerjisinin üretimi iletimi ve dağıtımında karşılaşılan başlıca problemler harmoniklerdir. Harmoniklere bağlı olarak artan kayıplar sistemin yapısına zarar vermekte birlikte hattın güvenliğini de tehlikeye sokmaktadır. Bu çalışmada yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin harmonik seviyesinin düşürülmesi, kullanılan kontrolör sayesinde sisteme cevabı incelenmiştir. Harmonik seviyesini düşürmek için bir adet LC filtre ve dört adet harmonik filtre olmak üzere toplam 5 adet filtre devreye uygulanmış olup bu filtreler arasında en iyi sonuç veren filtre bulunmaya çalışılmıştır. Ayrıca eviriciye bağlanan kesir dereceli PID kontrolör ile yük üzerinden alınan gerilimin oturma zamanı ve gerilimin sürekliliği kontrol edilmiştir. Aşağıdaki çizelgede her bir filtrenin THD (Toplam Harmonik Bozulumu), sinüs dalga şekli, oturma zamanı, v.b. gibi değerler karşılaştırılarak en ideal filtre ve kontrolör devre elemanları belirlenmiştir. Sonuçlar değerlendirilirken tüm filtre ve kontrolör değerleri eşit alınmış kıyaslama bu şekilde yapılmıştır.

Çizelge 3.2 deki verilerden de görüldüğü üzere Kesir dereceli PID kontrolör ile yapılan ve yüksek geçiren harmonik filtrenin bulunduğu devrede gerilim 0,05s gibi kısa bir sürede 380V gerilim değerine ulaşmaktadır.  $V_{yük}$  değerinin dalgalanma değerlerine bakıldığında en düşük tepe değeri 540V, en yüksek tepe değeri 547V seviyelerindedir. Harmonik analizi incelendiğinde FFT analiz sonuçlarına göre en düşük THD değeri %2,17 ile yüksek geçiren harmonik filtre ile gerçekleştirilmiştir. Bu sonuç çıkış akımı üzerinden değerlendirilmiştir. Çıkış gerilimi üzerinden yapılan FFT analizinde THD değeri %2,28 ile yine en düşük seviyededir. Harmonik standardının gerilim için %3, akım için %5 olduğu durumda bu değerler standardın çok altında olup en az harmonikli gerilim üretimi gerçekleştirilmiştir.

#### Teşekkür

2015 yılında başlayan “Yenilenebilir Enerji Kaynaklarında Harmoniklerin İncelenmesi” isimli ve FEN-BAP-C-200515-16 numaralı projeye desteklerinden dolayı Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

## Kaynakça

- Abdelsalam A.A., Abdelaziz A.Y., Gabbar H.A., Gamaa S.N., 2017. Distribution System Performance Enhancement Using Power Filter/Compensator Device, 5th IEEE International Conference on Smart Energy Grid Engineering.
- Argın M., 2000. Güç Sistem Harmonik Filtreleri, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, TÜRKİYE.
- Arillaga J., Bradley D.A., Bodger P. S. 1985. Power System Harmonics, John Wiley & Sons Ltd., NORWICH.
- Ay S., 1996. Alçak Gerilim Tesislerindeki Gerilim Harmonikleri Ve Filtre Tasarımı, Kaynak Elektrik Dergisi, Sayı: 95.
- Das S., 2008, Functional fractional calculus for system identification and controls, Springer, Springer Berlin Heidelberg New York
- Dugan R. C., McGranaghan M.F., Beaty H.W., 1996. Electrical Power Systems Quality, McGraw-Hill Companies, USA
- Ferrero A., Superti-Furga G., 1990. A New Approach to the Definition of Power Components in Three Phase Systems Under Nonsinusoidal Conditions, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, Vol. 40, No. 3, June, 568-577.
- Huang C., Jiang Y. Q., 2005. Improved window and interpolation algorithm for analysis of power system harmonics. In Zhongguo Dianji Gongcheng Xuebao (Proc. Chin. Soc. Electr. Eng.) (Vol. 25, No. 15, pp. 26-32)
- Jiang C. F., Liu M., 2010. Inter-harmonics analysis based on double interpolation FFT algorithm [J]. Power System Protection and Control, 3.
- Lin H.C., Lee C.S., 2001. Enhanced FFT-based parametric algorithm for simultaneous multiple harmonics analysis. IEE proceedings-Generation, Transmission and Distribution, 148(3), 209-214.
- Monje C., Chen Y.Q., Vinagre B.M., Xue D., Feliu V., 2010. Fractional order systems and controls: fundamentals and applications (advances in industrial control). London: Springer-Verlag.
- Qian H., Zhao R., Chen, T., 2007. Interharmonics analysis based on interpolating windowed FFT algorithm. IEEE Transactions on Power Delivery, 22(2), 1064-1069.
- Tüfekçi A., 2018. Yenilenebilir Enerji Sistemlerinde Harmonik Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Giresun, TÜRKİYE
- Uyarel A.Y., Öz E.S., 1987. Güneş Enerjisi ve Uygulamaları, Birsen Yayınevi, ANKARA.
- Wen P., Yushou Q., Zhou E., 1994. Power Harmonics Measurement Based on Windows and Interpolated FFT (I) Study of Windows [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 1.



## Farklı Kalsiyum Dozları ve Azotlu Gübrelerin Domateste Verim ve Verim Özellikleri Üzerine Etkisi

Caner Gelmez<sup>1</sup>, Nuray Mücellâ Müftüoğlu<sup>2\*</sup>

<sup>1-2</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü

06.03.2018 Geliş/Received, 27.09.2018 Kabul/Accepted

### Özet

Çanakkale, özellikle domates üretiminin çok önemli bir parçasıdır. Bu deneme, domates fidelerinin farklı dozlarda kalsiyum (Ca) besin elementi uygulanan ortamlarda yetiştirildikten sonra, farklı azot (N) kaynakları ile gübrelenerek verim ve verim özelliklerini takip etmek amacıyla yürütülmüştür. Denemenin birinci aşamasında, tohum ekim ortamına kalsiyum hidroksit [Ca(OH)<sub>2</sub>] kaynaklı dört farklı Ca dozu (0, 100, 200 ve 300 g Ca/m<sup>2</sup>) uygulanarak fideler elde edilmiştir. Denemenin ikinci aşamasında, saksılara dikilen domates fideleri azot dozları eşit olacak şekilde üst gübre olarak amonyum nitrat (AN), kalsiyum nitrat (KN) ve üre gübreleri uygulanarak yetiştirilmiştir. Fide yetiştirme ortamına Ca(OH)<sub>2</sub> verilerek yetiştirildiği bu denemede, bitkilerin hiçbirinde çiçek burnu çürüklüğüne rastlanmamıştır. Ancak verim parametreleri incelendiğinde, fide yetiştirme ortamına Ca(OH)<sub>2</sub> katılmasının verimde düşüşe neden olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar kelime:** domates, kalsiyum, verim

## Effect of Different Calcium Doses and Nitrogen Fertilizers on Yield and Yield Characteristic in Tomatoes

### Abstract

Çanakkale is a very important part, especially for tomato production. This experiment was carried out with the aim of monitoring the yield and yield characteristics of the tomato seedling which were fertilized with different nitrogen (N) sources after growing with supplied the different doses of calcium (Ca) nutrients in growth media. In the first phase of the experiment; the growth media was treated four level of Ca (0, 100, 200 and 300 g Ca/m<sup>2</sup>) as calcium hydroxide [Ca(OH)<sub>2</sub>], and tomato seedlings were grown this medium. In the second phase of the experiment; tomato seedling was transplanted at the rate of one plant to each pot, and the transplanted tomato seedlings were grown by applying ammonium nitrate (AN), calcium nitrate (KN) and urea fertilizer by prorating doses of nitrogen as top fertilization. In

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Nuray Mücellâ Müftüoğlu  
(e-posta: mucella@comu.edu.tr)

Bu makale Caner Gelmez'in tez konusu kapsamında yazılmıştır. Çanakkale'de 14-15 Aralık 2017 tarihleri arasında yapılan II. Çanakkale Tarımı Sempozyumunda poster, özet bildiri olarak yer almıştır.

this experiment, in which the seedlings were grown by applying  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  to the growth media, no blossom-end root was found in any of the tomatoes. However, when the yield parameters were evaluated, it was determined that the addition of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  to growing medium for seedling resulted in a reduction in yield.

**Keywords:** tomato, calcium, yield

## 1. Giriş

Bitkiler gereksinim duydukları çeşitli bitki besin maddelerini toprak üstü ve toprak altı organları ile toprak ve atmosferden alırlar. Sağlıklı gelişebilmesi için ihtiyaç duyduğu bitki besin maddelerini yeterince alamayan bitkide noksanlık belirtilerinin ortaya çıkması ile ürün miktarı ve kalitesi olumsuz etkilenmektedir (Kacar, 2013). Karaman ve ark. (2012), kalsiyum (Ca) toprakta olsa bile meyveye taşınmamasının önemli derecede verim ve kalite kayıplarına sebep olduğunu ve bu durumun bitkilerin raf ve depo ömürlerini kısaltması nedeniyle ekonomik kayıplara yol açtığını vurgulamışlardır. Bu sorunun çözümü noktasında bazı uygulamalar yapılmasına rağmen bunlardan bir kısmının zor ve zahmetli oluşu bir kısmının da noksanlık görüldüğünde mücadelesi için çok geç kalınmış olması sebebiyle pratikte çok etkin olarak kullanılmadığı ve dolayısı ile çiçek burnu çürüklüğü (ÇBÇ)'nin neden olduğu önemli verim kayıpları yaşanabilmektedir.

Küçükçelik (2013), perlit ve cibre ortamında yetiştirilen domates meyvelerine, %0; 0,25; 0,75 kalsiyum nitrat [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ] çözeltilerinin püskürtülmesinin, ÇBÇ ve çatlak meyve oluşumunu önlemedeki etkisinin önemsiz olduğunu belirtmiştir. Syahren ve ark. (2012), domates bitkilerinde güçlü ve sabit Ca şelatı içeren Camob'un (1 g Ca/L içeren) domates meyve verimini %12 ve ortalama meyve sayısını ise %16 artırdığını belirtmişlerdir. Özkan ve Müftüoğlu (2017), 100 g  $\text{Ca}/\text{m}^2$  uygulanarak yetiştirilen fidenin amonyum nitrat ile gübrenmesi ile domateste en yüksek verimin elde edildiğini, yaprakta en yüksek kalsiyum değerine, fide yetiştirme ortamına 300 g  $\text{Ca}/\text{m}^2$  uygulaması ve üre ile üst gübrenmesi sonucunda ulaşıldığını belirtmişlerdir. Aynı araştırmacılar, meyvede ise en yüksek Ca birikiminin fide yetiştirme ortamına 100 g  $\text{Ca}/\text{m}^2$  uygulaması ve üst gübrelemede ise üre gübresinin kullanılması sonucu elde edildiğini ve meyvedeki Ca miktarının yapraktaki Ca miktarına oranının en yüksek 100 g  $\text{Ca}/\text{m}^2$  uygulanan ortamdan alınan fidenin üre ile üst gübrenmesi sonucunda elde edildiğini belirtmişlerdir. Aynı araştırmacılar, domates yetiştiriciliğinde fide yetiştirilen ortama kalsiyum sülfat ( $\text{CaSO}_4$ ) kökenli 100 g  $\text{Ca}/\text{m}^2$  ilave edilmesi ve üst gübrelemenin de amonyum nitrat gübresiyle yapılmasının verimi olumlu etkilediğini rapor etmişlerdir. Tohum ekim ortamına 0, 50, 100 ve 150 kg  $\text{CaCO}_3/\text{da}$  ve kalsiyum nitrat, amonyum nitrat ve kalsiyum amonyum nitrat uygulamasıyla yetiştirilen domates fidelerinden elde edilen parametrelerin genelinde 100 kg  $\text{CaCO}_3/\text{da}$  uygulamasının olumlu sonuçlar verdiği ve 150 kg  $\text{CaCO}_3/\text{da}$  uygulamasının ise olumsuz etkileri olduğu saptanmıştır (Sungur ve Müftüoğlu, 2004; 2006). Domates yetiştiriciliğinde, fide yetiştirme aşamasında ortama  $\text{CaSO}_4$  ilave edilmesinin  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ilave edilmesine göre meyve ağırlığını, meyve çapını ve meyve boyunu göreceli olarak artırdığı, çiçek açtıktan sonra meyve oluşumunun daha hızlı olduğu, meyve hasat süresinin uzadığı ve bu sürenin uzaması ile elde edilen ürün miktarının daha fazla olduğu ve toplam vejetasyon süresinin uzadığı tespit edilmiştir (Daldal, 2018; Daldal ve Müftüoğlu, 2017; 2018). Aynı araştırmacılar, domates yetiştiriciliğinde, fide yetiştirilen ortama  $\text{CaSO}_4$  uygulanmasının meyve oluşması ile ilk hasadın başlaması arasında geçen süre üzerine etkili olduğunu, ÇBÇ görülme olasılığı olan alanlarda fide yetiştirme ortamına 100 g  $\text{Ca}/\text{m}^2$  dozunda  $\text{CaSO}_4$ 'in ilave edilmesinin uygun olacağını bildirmişlerdir. Örtüaltı yetiştiriciliğinde kalsiyum nitrat [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ] ve amonyum

sülfat [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] gübrelerinin domatesin kalite özellikleri üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada; verim, toplam azot (N), potasyum (K), kalsiyum (Ca) ve magnezyum (Mg) içeriklerinin Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> uygulamasında daha fazla olduğu, fosfor (P) içeriklerinin ise (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uygulamasında daha fazla olduğu rapor edilmiştir (Topçuoğlu ve ark., 1998).

Ülkemiz ekonomisinde çok önemli bir yeri olan domates, yetiştiriciliğinin yapıldığı bölgelerde çiftçilerimizin önemli gelir kaynaklarından birisini oluşturmaktadır (Vural ve ark., 2000). Ülkemizin iklim şartlarının bu sebzenin yetiştirilmesi için çok uygun oluşu, bu sebze için işleyecek bir sanayinin 1970'li yıllardan itibaren hızla kurulmuş bulunması, bu sebze için yönelimi hızlandırmıştır. Türkiye'de 1.806.873 dekar (da) alandan elde edilen 12.870.000 ton domates üretiminin 559.628 tonu Çanakkale'deki 83.979 da alandan üretilmektedir. Çanakkale, toplam sofralık domates üretiminin 348.038 ton ile %3,93 ünü, salçalık domates üretiminin 211.590 ton ile %5,27 sini, toplam domates üretiminin ise %4,35'ini karşılamakta olup, ülkemizde sofralık ve salçalık üretimde 6. sırada bulunmaktadır (Anonim, 2017).

Çanakkale sebze üretiminin çok önemli bir kısmını oluşturan domates üretiminde, Ca eksikliğine bağlı olarak önemli verim kayıpları meydana gelmektedir. Bu çalışma, domates fidelerinin farklı miktarda Ca(OH)<sub>2</sub> kaynaklı Ca uygulanan tohum torfu ortamında yetiştirildikten sonra, toprak ortamına dikilerek farklı azotlu gübreler ile gübrenmesi sonucunda, sağlıklı meyve sayısını mümkün olduğunca artırmaya çalışmak, bitkinin verim ve verim özelliklerini takip etmek amacı ile yürütülmüştür.

## 2. Materyal ve Yöntem

Denemede; bitki materyali olarak sanayi domatesi olan *Lycopersicon esculentum* L., cv. Rio grande, tohum ekim ortamı olarak stender torfu, bitki besin maddesi olarak Ca(OH)<sub>2</sub> ve azotlu gübreler ve dikim ortamı olarak toprak kullanılmıştır. Denemede kullanılmak üzere alınan toprağın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de sunulmuştur. Yeterlilik ve sınıflandırma değerlendirmeleri Müftüoğlu ve ark. (2014)'na göre yapılmıştır.

Çizelge 2. 1. Denemede kullanılan toprağın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Analiz	Değer	Derece/Sınıf	Analiz metodu ve kaynak
Bünye		Kumlu tın	Hidrometre; Bouyoucos, 1951
pH	6,21	Hafif asit	(1:2,5 toprak/su): Richards, 1954
EC (25°C), dS/m	0,146	Tuzsuz	(1:2,5 toprak/su): Richards, 1954
Kireç (CaCO <sub>3</sub> ), %	0,55	Çok az kireçli	Kalsimetrik; Allison ve Moodie, 1965
Organik madde, %	2,74	Orta	Modifiye Dumas; Kirsten, 1983
Toplam N, %	0,004	Çok az	Modifiye Dumas; Kirsten, 1983
Alınabilir P, mg/kg	16	Yeterli	NaHCO <sub>3</sub> ; Olsen ve ark., 1954
Alınabilir K, mg/kg	80	Az	Nötr NH <sub>4</sub> OAc; Jackson, 1958
Alınabilir Ca, mg/kg	837	Az	Nötr NH <sub>4</sub> OAc; Jackson, 1958
Alınabilir Mg, mg/kg	119	Az	Nötr NH <sub>4</sub> OAc; Jackson, 1958
Alınabilir demir (Fe), mg/kg	19,74	Fazla	DTPA; Lindsay ve Norvell, 1978
Alınabilir çinko (Zn), mg/kg	0,37	Az	DTPA; Lindsay ve Norvell, 1978
Alınabilir bakır (Cu), mg/kg	0,99	Yeterli	DTPA; Lindsay ve Norvell, 1978

Deneme iki aşamalı olarak yürütülmüş olup birinci aşama tohum ekiminden fide elde etme ve ikinci aşama ise dikimden itibaren hasat sonuna kadar süren aşamadır. İlk aşamada tohum torfuna Ca(OH)<sub>2</sub> kaynaklı dört farklı doz kalsiyum (0, 100, 200 ve 300 g Ca/m<sup>2</sup>) uygulanmış ve 23.03.2016 tarihinde 5 g/m<sup>2</sup> hesabıyla tohum ekilmiştir. Fideler iki ay sonra 4-5 gerçek

yapraklı hale gelmiştir. İkinci aşama için fidelerin dikileceği verimlilik analizleri yapılmış olan toprağın doldurulduğu saksılara taban gübrelemesi yapılmıştır. Taban gübrelemesi için toprak örneğinin alındığı bölgede yoğun olarak ÇBÇ görüldüğü için (Sungur ve Müftüoğlu, 2006) kalsiyum amonyum nitrat (CAN, %26N) ve bu gübrenin yanı sıra triple süper fosfat (TSP, %43 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ve potasyum sülfat (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, %50 K<sub>2</sub>O) kullanılmıştır. Fidelerin dikim işlemi 17.05.2016 tarihinde yapılmıştır. Taban gübrelemesinden sonra üst gübre olarak amonyum nitrat (AN, %33 N), kalsiyum nitrat (KN, %15,5 N) ve üre (%46 N) kullanılmıştır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. Verilen saf bitki besin maddesi ve gübre miktarları, gübreleme şekli ve zamanı

Besin maddeleri		Gübreler			Gübreleme	
Saf maddeler	Miktar (kg/da)	Adı	Miktar (kg/da)	Şekli	Dönemi	Tarihi
Fosfor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	22	TSP	50	Toprak altı	Dikim öncesi	16.05.2016
Potasyum (K <sub>2</sub> O)	87	PS	174	Toprak altı	Dikim öncesi	16.05.2016
Azot (N)	45	CAN	56	Toprak altı	Dikimle birlikte	17.05.2016
					Çiçeklenme öncesi	06.06.2016
		AN	88	Üst	İlk hasat sonrası	15.07.2016
					Çiçeklenme öncesi	06.06.2016
		KN	188	Üst	İlk hasat sonrası	15.07.2016
					Çiçeklenme öncesi	06.06.2016
Üre	64	Üst	İlk hasat sonrası	15.07.2016		

AN: Amonyum nitrat, CAN: Kalsiyum amonyum nitrat, KN: Kalsiyum nitrat, PS: Potasyum sülfat, TSP: Triple süper fosfat

Deneme süresi boyunca; fide dikimi ile ilk çiçek açma arasındaki süre, çiçek açma ile meyve oluşumu arasındaki süre, meyve oluşumu ile ilk hasat arasındaki süre, hasat süresi, toplam süre, verim, meyve sayısı, meyve ağırlığı, meyve çapı, meyve boyu, bitki boyu ve bitkinin gövde çevresi özellikleri incelenmiştir.

Deneme toplam 48 saksıdan (4 Ca dozu × 3 gübre × 4 tekerrür) oluşmakta ve tesadüf blokları deneme desenine göre kurulmuştur. Deneme süresince ve domates meyveleri hasat edildikten sonra elde edilen veriler MINITAB 16.0 istatistik paket programı kullanılarak varyans analizine tabi tutulmuş ve çoklu karşılaştırmalar asgari önemli fark (LSD) testine göre yapılmıştır (Anonymous, 2014).

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Fide Dikimi ile İlk Çiçek Açma Arasında Geçen Süre

Tohum çimlendirme ortamına Ca(OH)<sub>2</sub> katılarak yetiştirilen fidelerin dikimi ile ilk çiçek açma arasındaki süre üzerine Ca dozlarının etkisinin olmadığı, Ca dozları ve azotlu gübrelerin birlikte etkilerinin %5 düzeyinde ve azotlu gübre uygulamalarının ise istatistiksel olarak %1 düzeyinde etkili olduğu görülmüştür (Çizelge 3.1). Fide dikimi ile ilk çiçek açma arasında geçen en kısa sürenin (23,0 gün) 100 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve AN gübresi ile gübrelenen uygulamada, en uzun sürenin (31,3 gün) ise 200 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve AN gübresi ile gübrelenen uygulamada olduğu saptanmıştır. Artan Ca dozlarıyla yetiştirilen fidelerin AN gübresi ile gübrenmesiyle kontrol uygulamasına göre 100 g Ca/m<sup>2</sup> dozunda fide dikimi ile ilk çiçek açma arasında geçen sürede azalma, 200 ve 300 g Ca/m<sup>2</sup> dozlarında artma belirlenmiş olmasına karşın bu değişimler önemli bulunmamıştır. Aynı zamanda, artan

Ca dozları uygulamaları ve sonrasında KN ve üre gübresiyle gübrelemenin fide dikimi ile ilk çiçek açma arasında geçen sürelerde meydana getirdiği değişimler önemli bulunmamıştır. Bununla birlikte artan Ca dozları dikkate alınmaksızın, AN gübresi uygulamasının çiçek açmayı hızlandırdığı, KN ve üre gübresi uygulamasının ise artırdığı belirlenmiş ve bu değişimler önemli bulunmuştur. Bu durum üre gübresinin etkisinin görülmesinin diğer gübrelere göre daha uzun sürmesi ile açıklanabilir (Karaman ve ark., 2012). Özkan (2017), yetiştirme ortamına CaSO<sub>4</sub> katılarak elde edilen fidelerle yapılan domates yetiştiriciliğinde üst gübre olarak üre gübresi uygulamasının çiçek açmayı geciktirdiğini belirtmiştir.

Çizelge 3.1. Fide gelişim döneminde uygulanan Ca dozlarının ve üst gübre olarak uygulanan azotlu gübrelere domateste fide dikimi ile ilk çiçek açma arasında geçen süreye etkisi (gün)

Doz (g Ca/m <sup>2</sup> )	Gübre			Ortalama
	AN	KN	ÜRE	
0	26,7 ab	27,3 ab	31,0 a	28,3
100	<b>23,0 b</b>	30,0 ab	30,7 a	28,0
200	<b>31,3 a</b>	30,0 ab	30,7 a	30,7
300	28,0 ab	30,7 a	29,0 ab	29,3
Ortalama	27,6 B	29,4 AB	30,5 A	
<i>P</i> değeri	<i>Doz</i> : 0,125 <sup>OD</sup>	<i>Gübre</i> : 0,006 <sup>**</sup>	<i>Doz × Gübre</i> : 0,033 <sup>*</sup>	

Değerler 4 tekerrür ortalamasıdır. Ortalamaları izleyen aynı harfler doz × gübre interaksyonu için farkın önemli olmadığını gösterir. AN: Amonyum Nitrat, KN: Kalsiyum Nitrat; ÖD: Önemli Değil, \*:  $P < 0,05$ , \*\*:  $P < 0,01$

### 3.2. Çiçek Açma ile Meyve Oluşumu Arasındaki Süre

İlk çiçek açma ile ilk meyve oluşumu arasında geçen süre üzerine Ca dozlarının, azotlu gübrelere ve birlikte etkilerinin istatistiksel olarak etkili olmadığı görülmüştür (Çizelge 3.2). Değişimler istatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte, en kısa sürenin (21,0 gün) 300 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve üre gübresi ile gübrelenen ve en uzun sürenin (28,0 gün) ise 200 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve KN gübresi ile gübrelenen uygulamada olduğu görülmüştür. Artan Ca dozları veya azotlu gübrelere ortalamaları dikkate alınarak bir değerlendirme yapıldığında; 300 g Ca/m<sup>2</sup> dozunun (21,5 gün), gübrelere ise üre gübresinin (23,1 gün) meyve oluşumunu hızlandırdığı, buna karşın 200 g Ca/m<sup>2</sup> uygulaması (25,0 gün) ve KN gübresinin (24,3 gün) ise geciktirdiği söylenebilir. Özkan (2017), yetiştirme ortamına CaSO<sub>4</sub> katılarak elde edilen fidelerle yapılan domates yetiştiriciliğinde, çiçek görülmesi ile meyve oluşumu arasındaki en kısa sürenin 14,67 gün ile kalsiyum nitrat, en uzun sürenin ise 31,0 gün ile üre gübresi ile ulaşıldığını belirtmiştir.

Çizelge 3.2. Fide gelişim döneminde uygulanan Ca dozları ve üst gübre olarak uygulanan azotlu gübrelere domateste çiçek açma ile meyve oluşumu arasında geçen süreye etkisi (gün)

Doz (g Ca/m <sup>2</sup> )	Gübre			Ortalama
	AN	KN	ÜRE	
0	22,7	23,7	24,3	23,6
100	22,5	24,0	24,7	23,8
200	25,3	<b>28,0</b>	21,7	25,0
300	22,0	21,3	<b>21,0</b>	21,5
Ortalama	23,2	24,3	23,1	23,5
<i>P</i> değeri	<i>Doz</i> : 0,335 <sup>OD</sup>	<i>Gübre</i> : 0,825 <sup>OD</sup>	<i>Doz × Gübre</i> : 0,338 <sup>OD</sup>	

Değerler 4 tekerrür ortalamasıdır. Ortalamaları izleyen aynı harfler doz × gübre interaksyonu için farkın önemli olmadığını gösterir. AN: Amonyum Nitrat, KN: Kalsiyum Nitrat; ÖD: Önemli Değil

### 3.3. Meyve Oluşumu ile İlk Hasat Arasındaki Süre

İlk meyve oluşumu ile ilk hasadın başlaması arasında geçen süre üzerine Ca dozlarının, azotlu gübrelerin ve uygulamaların birlikte etkilerinin istatistiksel olarak etkili olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 3.3). Değişimler istatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte, ilk meyve oluşumu ile ilk hasadın başlaması arasında geçen en kısa sürenin Ca verilmeyen daha sonra da KN gübresi ile gübrelenen (37,7 gün) ve en uzun sürenin (47,3 gün) ise 200 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve üre gübresi ile gübrelenen uygulamada olduğu görülmüştür. Bununla birlikte artan Ca dozları veya azotlu gübreler ortalamaları dikkate alınarak bir değerlendirme yapıldığında; Ca verilmemesinin (40,7 gün) ve KN gübresi (40,7 gün) ile gübrelemenin erkenciliği teşvik ettiği, buna karşın 200 g Ca/m<sup>2</sup> miktarının (45,2 gün) ve üre gübresinin (44,6 gün) ise hasadı geciktirdiği söylenebilir.

Çizelge 3.3. Fide gelişim döneminde uygulanan Ca dozları ve üst gübre olarak uygulanan azotlu gübrelerin domates yetiştiriciliğinde meyve oluşumu ile hasat arasında geçen süreye etkisi (gün)

Doz (g Ca/m <sup>2</sup> )	Gübre			Ortalama
	AN	KN	ÜRE	
0	43,7	<b>37,7</b>	40,7	40,7
100	42,5	39,0	46,3	43,8
200	46,0	42,3	<b>47,3</b>	45,2
300	42,3	42,7	44,0	42,9
Ortalama	43,7	40,7	44,6	43,1
<i>P değeri</i>	<i>Doz: 0,198<sup>OD</sup></i>	<i>Gübre: 0,705<sup>OD</sup></i>	<i>Doz × Gübre: 0,909<sup>OD</sup></i>	

Değerler 4 tekerrür ortalamasıdır. Ortalamaları izleyen aynı harfler doz × gübre interaksyonu için farkın önemli olmadığını gösterir. AN: Amonyum Nitrat, KN: Kalsiyum Nitrat; ÖD: Önemli Değil

### 3.4. Hasat Süresi

İlk hasat ile hasadın son bulması arasında geçen süre üzerine Ca dozlarının, azotlu gübrelerin ve uygulamaların birlikte etkilerinin istatistiksel olarak etkili olmadığı görülmüştür (Çizelge 3.4). Değişimler istatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte, en kısa hasat sürenin 200 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve sonrasında AN gübresi ile gübrelenen (6,3 gün), en uzun hasat sürenin ise 100 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve AN gübresi ile gübrelenen uygulamada (53,0 gün) olduğu görülmüştür. Artan Ca dozları veya azotlu gübreler ortalamaları dikkate alınarak bir değerlendirme yapıldığında; 200 g Ca/m<sup>2</sup> dozunun (15,3 gün) ve üre gübresinin (19,6 gün) hasat süresini kısalttığı, buna karşın 100 g Ca/m<sup>2</sup> dozunun (34,7 gün) ve KN gübresinin (26,7 gün) ise hasat süresini uzattığı söylenebilir. Yetiştirme ortamına CaSO<sub>4</sub> katılarak elde edilen fidelerle yapılan domates yetiştiriciliğinde, hasat süresine ait değerlerin AN uygulamasında 28,92 gün, KN uygulamasında 34,83 gün ve üre gübresi uygulamasında ise 16,44 gün olarak gerçekleştiği ve ayrıca ilk hasattan son hasada kadar geçen en kısa sürenin üre gübresi uygulamasında gerçekleştiği rapor edilmiştir (Özkan, 2017).

Çizelge 3.4. Fide gelişim döneminde uygulanan Ca dozları ve üst gübre olarak uygulanan azotlu gübrelerin domateste hasat süresine etkisi (gün)

Doz (g Ca/m <sup>2</sup> )	Gübre			Ortalama
	AN	KN	ÜRE	
0	15,0	29,7	13,0	19,2
100	<b>53,0</b>	16,0	28,7	34,7
200	<b>6,3</b>	30,0	9,7	15,3
300	26,0	24,0	31,0	26,5
Ortalama	22,6	26,7	19,6	22,8
<i>P değeri</i>	<i>Doz: 0,121<sup>OD</sup></i>	<i>Gübre: 0,801<sup>OD</sup></i>	<i>Doz × Gübre: 0,334<sup>OD</sup></i>	

Değerler 4 tekerrür ortalamasıdır. Ortalamaları izleyen aynı harfler doz × gübre interaksyonu için farkın önemli olmadığını gösterir. AN: Amonyum Nitrat, KN: Kalsiyum Nitrat; ÖD: Önemli Değil

### 3.5. Toplam Süre

Fidenin dikimi ile hasat sonu arasındaki toplam süre üzerine Ca dozlarının, azotlu gübrelerin ve uygulamaların birlikte etkilerinin istatistiksel olarak etkili olmadığı saptanmıştır (Çizelge 3.5). Değişimler istatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte, fide dikimi ile hasat sonu arasındaki en kısa toplam sürenin (107,7 gün) Ca verilmeden yetiştirilen daha sonra da AN gübresi ile gübrelenen ve en uzun toplam sürenin ise 100 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve AN gübresi ile gübrelenen uygulamada (141,0 gün) olduğu belirlenmiştir. Artan Ca dozları veya azotlu gübreler ortalamaları dikkate alınarak bir değerlendirme yapıldığında; Ca verilmemesi (111,7 gün) ve AN gübresinin (117,0 gün) toplam süreyi kısalttığı, buna karşın 100 g Ca/m<sup>2</sup> dozunun (130,3 gün) ve KN gübresinin (121,1 gün) ise toplam süreyi uzattığı söylenebilir. Yetiştirme ortamına CaSO<sub>4</sub> katılarak elde edilen fidelerle yapılan domates yetiştiriciliğinde, fidenin dikimi ile hasat sonu arasındaki toplam sürenin AN uygulamasında 115,67-119,33 gün arasında olduğu ve fidelerin dikiminden hasadın bitmesine kadar geçen en az sürenin ise üre gübresi verilen bitkilerde olduğu belirtilmiştir (Özkan, 2017).

Çizelge 3.5. Fide gelişim döneminde uygulanan Ca dozları ve üst gübre olarak uygulanan azotlu gübrelerin toplam süre üzerine etkisi (gün)

Doz (g Ca/m <sup>2</sup> )	Gübre			Ortalama
	AN	KN	ÜRE	
0	<b>107,7</b>	118,3	109,0	111,7
100	<b>141,0</b>	109,0	130,3	130,3
200	109,0	130,3	109,0	116,1
300	118,3	118,7	125,0	120,1
Ortalama	117,0	121,1	117,7	118,5
<i>P değeri</i>	<i>Doz: 0,088<sup>OD</sup></i>	<i>Gübre: 0,403<sup>OD</sup></i>	<i>Doz × Gübre: 0,101<sup>OD</sup></i>	

Değerler 4 tekerrür ortalamasıdır. Ortalamaları izleyen aynı harfler doz × gübre interaksyonu için farkın önemli olmadığını gösterir. AN: Amonyum Nitrat, KN: Kalsiyum Nitrat; ÖD: Önemli Değil

### 3.6. Verim

Domatesin meyve verimi üzerine Ca dozlarının, azotlu gübrelerin ve uygulamaların birlikte etkilerinin istatistiksel olarak etkili olmadığı görülmüştür (Çizelge 3.6). Değişimler istatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte, en fazla verim Ca verilmeden yetiştirilen ve

sonrasında KN gübresi ile gübrelenen uygulamada (144,6 g/bitki), en az verim ise 100 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve sonrasında üre gübresi ile gübrelenen uygulamada (57,2 g/bitki) elde edilmiştir. Artan Ca dozları veya azotlu gübreler ortalamaları dikkate alınarak bir değerlendirme yapıldığında; 100 g Ca/m<sup>2</sup> dozu (71,8 g/bitki) ve üre gübresi (84,3 g/bitki) ile gübreleme ile verimin azaldığı, buna karşın Ca verilmemesi (97,7 g/bitki) ve KN gübresi (95,1 g/bitki) ile gübrelemenin verim miktarının arttığı söylenebilir. En yüksek verimin KN gübrelemesi ile Ca verilmeyen uygulamadan elde edilmesine karşın artan Ca uygulamaları ile birlikte kullanılan azotlu gübrelerden KN uygulamasının verimi düşürdüğü, AN ve üre gübresinin ise verimi artırdığı tespit edilmiştir. Yetiştirme ortamına CaSO<sub>4</sub> katılarak elde edilen fidelerle yapılan domates yetiştiriciliğinde, verim değerlerinin 45,46 g ile 165,88 g arasında değiştiği, en yüksek verim değerinin (123,45 g) AN uygulaması ile yetiştirilen bitkilerden ve en düşük verim değerinin ise (59,61 g) üre uygulamasında yetiştirilen bitkilerden elde edildiği, bununla birlikte en yüksek verim değerine (123,39 g) 100 g Ca/m<sup>2</sup> uygulaması ile ve en düşük verim değerine ise (88,12 g) 300 g Ca/m<sup>2</sup> uygulaması ile ulaşıldığı daha önce yapılan bir çalışmada rapor edilmiştir (Özkan, 2017). Sungur ve Müftüoğlu (2004; 2006) tarafından yürütülen araştırmalarda, 50 kg/da CaCO<sub>3</sub> dozu uygulanarak yetiştirilen Rio grande çeşidi domates fidelerine, KN kaynaklı azot uygulamasında en yüksek verimin elde edildiği bildirilmiştir.

Çizelge 3.6. Fide gelişim döneminde uygulanan Ca dozları ve üst gübre olarak uygulanan azotlu gübrelerin domatesin verimine etkisi (g/bitki)

Doz (g Ca/m <sup>2</sup> )	Gübre			Ortalama
	AN	KN	ÜRE	
0	76,6	<b>144,6</b>	71,9	97,7
100	83,5	92,6	<b>57,2</b>	71,8
200	87,1	76,7	109,9	91,2
300	99,7	64,8	105,2	88,0
Ortalama	87,0	95,1	84,3	88,6
<i>P değeri</i>	<i>Doz: 0,305<sup>OD</sup></i>	<i>Gübre: 0,536<sup>OD</sup></i>	<i>Doz × Gübre: 0,387<sup>OD</sup></i>	

Değerler 4 tekerrür ortalamasıdır. Ortalamaları izleyen aynı harfler doz × gübre interaksyonu için farkın önemli olmadığını gösterir. AN: Amonyum Nitrat, KN: Kalsiyum Nitrat; ÖD: Önemli Değil

### 3.7. Meyve Sayısı

Meyve sayısı üzerine Ca dozlarının, azotlu gübrelerin ve uygulamaların birlikte etkilerinin istatistiksel olarak etkili olmadığı görülmüştür (Çizelge 3.7). Değişimler istatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte, en az meyve sayısının 300 g Ca/m<sup>2</sup> ile yetiştirilen ve sonrasında KN gübresi ile gübrelenen uygulamada (4,3 adet/bitki) ve en fazla meyve sayısının ise 100 g Ca/m<sup>2</sup> ile yetiştirilen ve sonrasında AN gübresi ile gübrelenen uygulamadan (9,0 adet/bitki) elde edildiği belirlenmiştir. Artan Ca dozları veya azotlu gübreler ortalamaları dikkate alınarak bir değerlendirme yapıldığında; 300 g Ca/m<sup>2</sup> dozu (6,0 adet/bitki) ve üre gübresi (6,1 adet/bitki) uygulamalarının meyve sayısını azalttığı, buna karşın 100 g Ca/m<sup>2</sup> dozu (6,7 adet/bitki) ve KN gübresi (6,4 adet/bitki) uygulamalarının ise meyve sayısının artırdığı söylenebilir. Meyve sayısı, verim miktarına benzer bir özellik göstermiştir. Artan Ca uygulamaları ile birlikte KN gübresi uygulanmasının meyve sayısını azalttığı, AN ve üre gübrelerinin kullanılmasının ise meyve sayısını artırdığı belirlenmiştir. Fide yetiştirme ortamına Ca(OH)<sub>2</sub> verilerek yetiştirilen bitkilerde çiçek burnu çürüklüğüne rastlanmamıştır. Bu duruma taban gübresi olarak kalsiyum amonyum nitrat gübresinin verilmesinin de katkıda bulunduğu kanısına varılmıştır. Özkan (2017), yetiştirme ortamına CaSO<sub>4</sub> katılarak elde



edilen fidelerle yapılan domates yetiştiriciliğinde, fide döneminde kalsiyum uygulamaları dikkat alınmaksızın meyve sayısı amonyum nitrat uygulamasında 7,33 adet, kalsiyum nitrat uygulamasında 6,50 adet, üre uygulamasında ise 5,00 adet şeklinde gerçekleştiği ve amonyum nitrat uygulanan bitkilerde meyve sayısının daha fazla olduğu belirtilmiştir.

Çizelge 3.7. Fide gelişim döneminde uygulanan Ca dozları ve üst gübre olarak uygulanan azotlu gübrelerin domatesin meyve sayısına etkisi (adet/bitki)

Doz (g Ca/m <sup>2</sup> )	Gübre			Ortalama
	AN	KN	ÜRE	
0	5,3	8,3	4,7	6,1
100	<b>9,0</b>	6,0	5,3	6,7
200	5,7	6,7	7,0	6,4
300	6,3	<b>4,3</b>	8,0	6,0
Ortalama	6,4	6,4	6,1	6,3
<i>P değeri</i>	<i>Doz: 0,952<sup>OD</sup></i>	<i>Gübre: 0,827<sup>OD</sup></i>	<i>Doz × Gübre: 0,210<sup>OD</sup></i>	

Değerler 4 tekerrür ortalamasıdır. Ortalamaları izleyen aynı harfler doz × gübre etkileşimini gösterir. AN: Amonyum Nitrat, KN: Kalsiyum Nitrat; ÖD: Önemli Değil

### 3.8. Meyve Ağırlığı

Domatesin meyve ağırlığı üzerine Ca dozlarının istatistiksel olarak %5 düzeyinde etkili olduğu, azotlu gübrelerin ve Ca dozları ile azotlu gübre etkileşiminin istatistiksel olarak önemli olmadığı görülmüştür (Çizelge 3.8). Azotlu gübreler dikkate alınmadan Ca dozları ortalaması olarak değerlendirildiğinde; fide aşamasında uygulanan 300 g Ca/m<sup>2</sup> dozunun meyve ağırlığını (19,1 g/adet) artırdığı ve 100 g Ca/m<sup>2</sup> dozunun ise (13,2 g/adet) azalttığı ancak kontrol uygulamasına göre bu değişimlerin önemli olmadığı saptanmıştır. Azotlu gübreler ve Ca dozlarının interaktif etkisi istatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte, en fazla meyve ağırlığı 300 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve sonrasında KN gübresi ile gübrelenen uygulamadan (22,3 g/adet) ve en az meyve ağırlığı ise 100 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen daha sonra da AN gübresi ile gübrelenen uygulamadan (11,9 g/adet) elde edilmiştir. Meyve ağırlığı, verim ve meyve sayısı miktarlarına benzer bir özellik göstermiştir. Artan Ca uygulamalarının çok düzenli olmamakla birlikte KN gübresi uygulanmasının meyve ağırlığını azalttığı, AN ve üre gübresinin kullanılmasının ise meyve ağırlığını artırdığı saptanmıştır. Özkan (2017) tarafından fide yetiştirme ortamına CaSO<sub>4</sub> katılarak elde edilen fidelerle yapılan domates yetiştiriciliğinde, meyve ağırlığı AN uygulamasında 18,59 g, KN uygulamasında 19,34 g ve üre uygulamasında ise 13,19 g şeklinde gerçekleştiği ve gübre uygulamaları ile en ağır meyvenin KN uygulanan bitkilerden elde edildiği belirtilmiştir. Budak ve Erdal (2016), yapraktan Ca uygulamasının farklı domates çeşitlerinin meyve ağırlıklarını artırdığını belirtmişlerdir.

Çizelge 3.8. Fide gelişim döneminde uygulanan Ca dozları ve üst gübre olarak uygulanan azotlu gübrelerin domatesin meyve ağırlığına etkisi (g/adet)

Doz (g Ca/m <sup>2</sup> )	Gübre			Ortalama
	AN	KN	ÜRE	
0	14,6	18,4	15,6	16,2 AB
100	<b>11,9</b>	15,4	13,4	13,2 B
200	16,1	12,6	15,5	14,7 AB
300	17,1	<b>22,3</b>	17,1	19,1 A
Ortalama	15,2	17,6	15,3	16,0
<i>P değeri</i>	<i>Doz: 0,049*</i>	<i>Gübre: 0,579<sup>OD</sup></i>	<i>Doz × Gübre: 0,394<sup>OD</sup></i>	

Değerler 4 tekerrür ortalamasıdır. Ortalamaları izleyen aynı harfler doz × gübre interaksyonu için farkın önemli olmadığını gösterir. AN: Amonyum Nitrat, KN: Kalsiyum Nitrat; ÖD: Önemli Değil, \*: P<0,05

### 3.9. Meyve Çapı

Meyve çapı üzerine Ca dozlarının istatistiksel olarak %5 düzeyinde etkili olduğu, azotlu gübrelerin ve Ca dozları ile azotlu gübre etkileşiminin istatistiksel olarak etkili olmadığı saptanmıştır (Çizelge 3.9). Değerler incelendiğinde; azotlu gübre uygulamaları dikkate alınmaksızın, fide aşamasında uygulanan 300 g Ca/m<sup>2</sup> dozunun meyve çapını (2,39 cm) artırdığı ancak bu artışın önemli olmadığı, 100 g Ca/m<sup>2</sup> dozunun (2,22 cm) ise meyve çapını önemli derecede azalttığı saptanmıştır. Azotlu gübreler ve Ca dozlarının interaktif etkisi istatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte, en geniş meyve çapının 300 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen daha sonra da KN gübresi ile gübrelenen uygulamada (2,50 cm) ve en dar meyve çapının ise 100 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen daha sonra da AN gübresi ile gübrelenen uygulamada (2,06 cm) olduğu belirlenmiştir. Yapılan bir çalışmada, fide yetiştirme ortamına CaSO<sub>4</sub> katılarak elde edilen fidelerle yapılan domates yetiştiriciliğinde, fide döneminde Ca uygulamaları dikkate alınmaksızın meyve çapı değerlerinin AN uygulamasında 2,29 cm, KN uygulamasında 2,39 cm ve üre uygulamasında ise 2,21 cm olarak gerçekleştiği belirtilmiştir (Özkan, 2017).

Çizelge 3.9. Fide gelişim döneminde uygulanan Ca dozları ve üst gübre olarak uygulanan azotlu gübrelerin domatesin meyve çapına etkisi (cm)

Doz (g Ca/m <sup>2</sup> )	Gübre			Ortalama
	AN	KN	ÜRE	
0	2,27	2,37	2,33	2,32 A
100	<b>2,06</b>	2,40	2,27	2,22 B
200	2,36	2,16	2,34	2,29 AB
300	2,37	<b>2,50</b>	2,27	2,39 A
Ortalama	2,28	2,35	2,31	2,31
<i>P değeri</i>	<i>Doz: 0,040*</i>	<i>Gübre: 0,720<sup>OD</sup></i>	<i>Doz × Gübre: 0,091<sup>OD</sup></i>	

Değerler 4 tekerrür ortalamasıdır. Ortalamaları izleyen aynı harfler doz × gübre interaksyonu için farkın önemli olmadığını gösterir. AN: Amonyum Nitrat, KN: Kalsiyum Nitrat; ÖD: Önemli Değil, \*: P<0,05

### 3.10. Meyve Boyu

Meyve boyu üzerine Ca dozlarının, azotlu gübrelerin ve uygulamaların birlikte etkilerinin istatistiksel olarak etkili olmadığı görülmüştür (Çizelge 3.10). Değişimler istatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte, en kısa meyve boyu 200 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve

sonrasında KN gübresi ile gübrelenen uygulamada (2,73 cm) ve en uzun meyve boyunun ise 300 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve sonrasında KN gübresi ile gübrelenen uygulamada (3,49 cm) belirlenmiştir. Artan Ca dozları veya azotlu gübreler ortalamaları dikkate alınarak bir değerlendirme yapıldığında; 200 g Ca/m<sup>2</sup> dozu (2,93 cm) ve AN gübresinin (2,98 cm) meyve boyunu olumsuz etkilediği, buna karşın 300 g Ca/m<sup>2</sup> dozunun (3,31 cm) ve KN gübresinin (3,13 cm) ise meyve boyunu olumlu etkilediği söylenebilir. Özkan (2017), yetiştirme ortamına CaSO<sub>4</sub> katılarak elde edilen fidelerle yapılan domates yetiştiriciliğinde, meyve boyunun AN uygulamasında 3,30 cm, KN uygulamasında 3,32 cm ve üre uygulamasında ise 2,71 cm olarak gerçekleştiği ve meyve boyu üzerine en fazla KN ve AN gübrelerinin etkili olduğunu belirtmiştir.

Çizelge 3.10. Fide gelişim döneminde uygulanan Ca dozları ve üst gübre olarak uygulanan azotlu gübrelerin domatesin meyve boyuna etkisi (cm)

Doz (g Ca/m <sup>2</sup> )	Gübre			Ortalama
	AN	KN	ÜRE	
0	2,84	3,16	3,06	3,02
100	2,90	3,11	2,90	2,94
200	2,97	<b>2,73</b>	3,08	2,93
300	3,18	<b>3,49</b>	3,24	3,31
Ortalama	2,98	3,13	3,06	3,05
<i>P değeri</i>	<i>Doz: 0,143<sup>OD</sup></i>	<i>Gübre: 0,828<sup>OD</sup></i>	<i>Doz × Gübre: 0,561<sup>OD</sup></i>	

Değerler 4 tekerrür ortalamasıdır. Ortalamaları izleyen aynı harfler doz × gübre etkileşimini gösterir. AN: Amonyum Nitrat, KN: Kalsiyum Nitrat; ÖD: Önemli Değil

### 3.11. Bitki Boyu

Domatesin bitki boyu üzerine Ca dozlarının ve doz × gübre etkileşiminin istatistiksel olarak %5 düzeyinde önemli olduğu, azotlu gübre uygulamasının etkisinin ise önemli olmadığı görülmüştür (Çizelge 3.11). Değerler incelendiğinde; en kısa bitki boyuna fide aşamasında Ca verilmeyen, dikimden sonra KN gübresi ile gübrelenen uygulamada (66,3 cm) ve en uzun bitki boyuna ise 300 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen daha sonra da KN gübresi ile gübrelenen uygulamada (85,7 cm) saptanmıştır. Kontrol uygulamasına göre artan Ca dozlarıyla birlikte KN gübresinin bitki boyunu önemli oranda artırdığı, AN ve üre gübreleri ile meydana gelen değişimlerin ise önemli olmadığı saptanmıştır. Artan Ca dozları veya azotlu gübreler ortalamaları dikkate alınarak bir değerlendirme yapıldığında; 100 g Ca/m<sup>2</sup> dozu (69,3 cm) ve üre gübresinin (72,6 cm) bitki boyunu olumsuz etkilediği, bununla birlikte 300 g Ca/m<sup>2</sup> dozu (78,9 cm) ve AN gübresinin (74,7 cm) bitki boyunu olumlu etkilediği, ancak bu değişimlerin kontrole göre önemli olmadığı belirlenmiştir. Yetiştirme ortamına CaSO<sub>4</sub> katılarak elde edilen fidelerle yapılan domates yetiştiriciliğinde, bitki boyunun AN uygulamasında 70,58 cm, KN uygulamasında 76,83 cm ve üre uygulamasında ise 75,33 cm olarak gerçekleştiği ve bitki boyunun KN uygulanan bitkilerde daha fazla olduğu Özkan (2017) tarafından bildirilmiştir.

Çizelge 3.11. Fide gelişim döneminde uygulanan Ca dozları ve üst gübre olarak uygulanan azotlu gübrelerin domatesin bitki boyuna (cm) etkisi

Doz (g Ca/m <sup>2</sup> )	Gübre			Ortalama
	AN	KN	ÜRE	
0	74,7 ab	<b>66,3 b</b>	77,3 ab	72,8 AB
100	71,0 ab	72,0 ab	<b>67,3 b</b>	69,3 B
200	73,3 ab	72,3 ab	75,7 ab	73,8 AB
300	78,7 ab	<b>85,7 a</b>	<b>69,0 b</b>	78,9 A
Ortalama	74,7	74,5	72,6	73,9
<i>P değeri</i>	<i>Doz: 0,025*</i>	<i>Gübre: 0,545<sup>OD</sup></i>	<i>Doz × Gübre: 0,010*</i>	

Değerler 4 tekerrür ortalamasıdır. Ortalamaları izleyen aynı harfler doz × gübre interaksyonu için farkın önemli olmadığını gösterir. AN: Amonyum Nitrat, KN: Kalsiyum Nitrat; ÖD: Önemli Değil, \*: P<0,05

### 3.12. Bitkinin Gövde Çevresi

Domatesin gövde çevre genişliği üzerine Ca dozlarının, azotlu gübrelerin ve uygulamaların birlikte etkilerinin istatistiksel olarak etkili olmadığı saptanmıştır (Çizelge 3.12). Değişimler istatistiksel olarak önemli olmamakla birlikte, en dar bitki gövde çevresi 100 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve sonrasında KN gübresi ile gübrelenen uygulamada (2,32 cm) ve en geniş bitki gövde çevresi ise 100 g Ca/m<sup>2</sup> verilerek yetiştirilen ve sonrasında AN gübresi ile gübrelenen uygulamada (3,36 cm) ölçülmüştür. Artan Ca dozları veya azotlu gübreler ortalamaları dikkate alınarak bir değerlendirme yapıldığında; 300 g Ca/m<sup>2</sup> dozu (2,79 cm) ve KN gübresinin (2,86 cm) uygulamalarının bitki gövde genişliğini azalttığı, bununla birlikte 100 g Ca/m<sup>2</sup> dozu (3,11 cm) ve AN gübresi uygulamalarının ise bitki gövde genişliğini (3,02 cm) artırdığı belirlenmiş, ancak bu değişimler önemli olmamıştır. Özkan (2017), yetiştirme ortamına CaSO<sub>4</sub> katılarak elde edilen fidelerle yapılan domates yetiştiriciliğinde, gövde çevresinin AN uygulamasında 3,21 cm, KN uygulamasında 2,97 cm ve üre uygulamasında ise 3,20 cm olarak gerçekleştiği belirtilmiştir.

Çizelge 3.12. Fide gelişim döneminde uygulanan Ca dozları ve üst gübre olarak uygulanan azotlu gübrelerin domateste bitkinin gövde çevresine (cm) etkisi

Doz (g Ca/m <sup>2</sup> )	Gübre			Ortalama
	AN	KN	ÜRE	
0	2,98	3,18	2,89	3,02
100	<b>3,36</b>	<b>2,32</b>	3,20	3,11
200	2,89	2,92	2,90	2,90
300	2,96	2,64	2,75	2,79
Ortalama	3,02	2,86	2,95	2,95
<i>P değeri</i>	<i>Doz: 0,490<sup>OD</sup></i>	<i>Gübre: 0,654<sup>OD</sup></i>	<i>Doz × Gübre: 0,194<sup>OD</sup></i>	

Değerler 4 tekerrür ortalamasıdır. Ortalamaları izleyen aynı harfler doz × gübre interaksyonu için farkın önemli olmadığını gösterir. AN: Amonyum Nitrat, KN: Kalsiyum Nitrat; ÖD: Önemli Değil

### 4. Sonuç ve Öneri

Elde edilen sonuçlara göre; tohum ekim ortamına Ca(OH)<sub>2</sub> uygulaması yapılmaması, üst gübrelemede ise KN gübresinin kullanılması ile en yüksek verime ulaşıldığı saptanmıştır. Ancak artan dozlarda Ca uygulamaları ile birlikte KN gübresi uygulamasının verimi düşürdüğü, AN ve üre gübrelerinin ise verimi artırdığı belirlenmiştir. Bu nedenlerden ötürü

tohum ortamına Ca verilmediği durumlarda KN gübresinin, tohum ortamına Ca verildiği durumlarda ise AN ve üre gübrelerinin üst gübre olarak kullanılması gerektiği kanaatine varılmıştır.

**Kaynakça**

- Allison L.E., Moodie C.D., 1965. Carbonate. In: C.A. Black et al. (ed.) Methods of Soil Analysis, Part 2. Agronomy 9; 1379-1400. Am. Soc. of Agron., Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A.
- Anonim 2017. 2017 Yılı Brifing Raporu. 30 Kasım 2017, <http://canakkale.tarim.gov.tr> (Erişim: 24.10.2017)
- Anonymous 2014. Minitab 16. User Manual Making Data Analysis Easier. Minitab Inc. State College, USA.
- Bouyoucos G.J., 1951. A Recalibration of Hydrometer Method for Making Mechanical Analysis of Soils. Agronomy Journal, 43: 434-438.
- Budak Z., Erdal İ., 2016. Yapraktan kalsiyum uygulamasının farklı sera domates çeşitlerinde verim, meyve kalitesi ve mineral beslenmesine etkisi. Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi 4 (1) 1 – 10.
- Daldal N., Müftüoğlu N.M., 2017. Domates Fidelerinin Kalsiyum Sülfat ve Kalsiyum Hidroksit Katılan Ortamda Yetiştirilmesinin Çiçek Burnu Çürüklüğü Üzerine Etkisi. II. Çanakkale Tarımı Sempozyumu, 14-15 Aralık 2017 Çanakkale, Bildiri Özetleri Kitabı, s. 68.
- Daldal N., 2018. Çiçek Burnu Çürüklüğünün Azaltılması Üzerine Domates Fidelerinin Kalsiyum Sülfat ve Kalsiyum Hidroksit Katılan Ortamda Yetiştirilmesinin Etkisi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Daldal N., Müftüoğlu N.M., 2018. Domates Fidelerinin Kalsiyum Sülfat ve Kalsiyum Hidroksit Katılan Ortamda Yetiştirilmesinin Çiçek Burnu Çürüklüğü Üzerine Etkisi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2018:4,1, 28-42.
- Jackson M., 1958. Soil chemical analysis. p. 1-498. Prentice-Hall, Inc. Engle-wood Cliffs, New Jersey, USA.
- Kacar B., 2013. Temel Gübre Bilgisi (1. Basım). Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti., Ankara Dağıtım Kültür Mah. Mithatpaşa Cad. No: 74 B01/02 Kızılay Ankara, ISBN 978-605-133-596-4, 502 s.
- Karaman R., Turan M., Yıldırım E., Güneş A., Esringü A., Demirtaş A., Gürsoy A., Dizman M., Tutar A., Kılınç H., 2012. Ca ve B-Humat bileşiklerinin domates bitkisinin verim parametreleri ile klorofil ve stoma geçirgenliği üzerine etkilerinin belirlenmesi. SAÜ Fen Edebiyat Dergisi: 177-185.
- Küçükçelik B., 2013. Soğuk Serada Perlit ve Cibrede Yetiştirilen Domates Çeşitlerinin Meyvelerine, Farklı Dozlarda Kalsiyum (Ca) Püskürtmenin, Çiçek Burnu Çürüklüğü ve Çatlamaya Etkisi. Namık Kemal Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Lindsay W.L., Norvell W.A., 1978. Development of a DTPA Soil Test for Zn, Fe, Mn and Cu. Soil Sci. Soc. Am. J., 42: 421-428.

- Syahren A.M., Wong N.C., Mahamud S., 2012. The efficacy of calcium formulation for treatment of tomato blossom-end rot. *Journal of Tropical Agriculture and Food Science*, 40(1): 89-98.
- Müftüoğlu N.M., Türkmen C., Çıkılı Y., 2014. Toprak ve Bitkide Verimlilik Analizler (2. Basım). Nobel Akademik Yayıncılık Eğitim Danışmanlık Tic. Ltd. Şti., Ankara Dağıtım Kültür Mah. Mithatpaşa Cad. No: 74 B01/02 Kızılay Ankara, ISBN: 978-605-133-895-8, 218 s.
- Özkan N., 2017. Kalsiyum Katılan Ortamda Fide Yetiştirilmenin ve Farklı Azotlu Gübrelerle Gübrelenmenin Domateste Besin Maddeleri Alınımı Üzerine Etkisi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Olsen S.R., Cole C.V., Watanabe F.S., Dean L.A., 1954. Estimation of Available Phosphorus in Soils by Extraction with Sodium Bicarbonate. U.S. Dept. of Agric. Cir. 939. Washington DC.
- Özkan N., Müftüoğlu N.M., 2017 Farklı Kalsiyum ve Azotlu Gübre Uygulamalarının Domates Verimi ve Kalsiyum İçeriği Üzerine Etkisi, *Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi* 4(2): 213–219.
- Richards L.A., 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. United States Department of Agriculture Handbook 60: 94.
- Sungur A., Müftüoğlu N.M., 2004. Farklı kalsiyum kaynak ve dozlarının domates fidesinin bazı özellikleri üzerine etkisi. V. Sebze Tarımı Sempozyumu, 21-24 Eylül 2004, 231-234, Çanakkale.
- Sungur A., Müftüoğlu N.M. 2006. The effects of different nitrogen fertilizer treatments of tomato grown by applying different lime doses on some characteristics of fruit and blossom-end rot. 18th International Soil Meeting (ISM) on “Soil Sustaining Life on Earth Managing, Soil and Technology”. May 22-26, 2006, 989-992, Şanlıurfa-Turkey.
- Topçuoğlu B., Yalçın S.R., Tarakçıoğlu C., 1998. Damla sulama sistemiyle amonyum ve nitrat formunda azotla gübrelenmenin örtü altında yetiştirilen domates bitkisinin verim ve kalitesi ile bazı bitki besin maddesi içerikleri üzerine etkisi. *Narenciye ve Seracılık Araştırma Enstitüsü Yayını, Derim*, 15(1): 20-29.
- Vural H., Eşiyok D., Duman İ., 2000. Kültür Sebzeleri (Sebze Yetiştirme). Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Bahçe Bitkileri Bölümü. Bornova, İzmir.

## İyotça Zengin Yüze ve Yeraltı Sularının Oluşum Mekanizmaları ve Petrol ve Doğalgaz Yatakları ile İlişkileri

Adil Özdemir

Adil Özdemir Danışmanlık, Ankara

04.07.2018 Geliş/Received, 07.11.2018 Kabul/Accepted

### Özet

Bu çalışmada, iyotça zengin yüze ve yeraltı sularının oluşum mekanizmaları ve iyotça zengin sular ile petrol sistemleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Bu amaçla, iyotça zengin yüze ve yeraltı sularına ait yayınlanmış hidrojeokimyasal verileri bulunan Batı Hazar (Azerbaycan), Doğu Hazar (Türkmenistan), Sacramento (ABD), Po (İtalya) ve Joban - Hamadori (Japonya) petrolü havzaları seçilmiştir. Petrol ve doğalgaz yatakları içeren bu havzaların yüze ve yeraltı sularındaki iyot zenginleşmesinin sebebi, derinlerdeki petrol ve doğalgaz yataklarından tektonik, volkanik ve diğer jeolojik olaylar etkisi ile yüze ve yüze yakın bölümlere göç eden iyotça zengin rezervuar suları ve hidrokarbonlardır. İncelenen petrolü havzalardaki soğuk ve sıcak yüze ve yeraltı sularındaki iyot, petrol ve doğalgaz sahası sularındaki iyot ile aynı kökenlidir ve organik maddece zengin kayalardan türemiştir. Dolayısıyla, incelenen petrolü havzaların jeolojik ve hidrojeokimyasal verileri, iyotça zengin yüze ve yeraltı suları (bu sular, aynı zamanda petrol hidrokarbonlarınca da zengindir) ile petrol sistemleri arasındaki yakın ilişkiyi kanıtlamaktadır. Bu yakın ilişki, soğuk ve sıcak yüze ve yeraltı sularında yapılacak iyot analizleri ile petrol ve doğalgaz potansiyeli bilinmeyen bir havzanın potansiyelinin değerlendirilebileceğini göstermektedir. Bu ilişki, gelecek arama hedeflerinin belirlenmesi açısından da önemlidir.

**Anahtar kelimeler:** İyot, iyotça zengin sular, yeraltı suyu kirliliği, petrol hidrojeolojisi, petrol arama

### Occurrence Mechanisms of Iodine-rich Surface Waters and Groundwaters and Their Relations with Oil and Gas Deposits

#### Abstract

In this study, occurrence mechanisms of iodine-rich surface waters and groundwaters and the relationship between iodine-rich waters and petroleum systems were investigated. For this purpose, Western Caspian (Azerbaijan), Eastern Caspian (Turkmenistan), Sacramento (USA), Po (Italy) and Joban - Hamadori (Japan) petroliferous basins with published hydrogeochemical data of iodine-rich surface waters and groundwaters were selected. Iodine enrichment in the surface waters and groundwaters of these basins, which contain oil and gas deposits, are iodine-rich reservoir waters and hydrocarbons that migrate from the deep oil and gas deposits to the surface and near the surface with the effect of tectonic, volcanic and other

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Adil Özdemir  
(e-posta: adilozdemir2000@yahoo.com)



geological events. Iodine in the surface waters and groundwaters of investigated petroliferous basins are the same origin as iodine in oilfield waters and derived from organic-rich rocks. Therefore, the geological and hydrogeochemical data of investigated basins prove the close relationship between iodine-rich surfaces and groundwaters (these waters are also rich by petroleum hydrocarbons) and petroleum systems. This close relationship shows that the potential of a basin with an unknown potential for oil and gas can be evaluated by iodine analysis on the cold and hot surface waters and groundwaters. This relationship is also important in terms of determining future exploration targets.

**Keywords:** Iodine, iodine-rich waters, groundwater contamination, petroleum hydrogeology, petroleum exploration

## 1. Giriş

1811'de Courtois tarafından deniz yosunlarının posasından elde edilmek suretiyle bulunan iyot, yerkabuğunda çok az miktarda bulunmaktadır. Yerkürenin % 99.6'sı, 32 ana elementten meydana gelmektedir. Geriye kalan % 0.4, 64 iz (eser) element arasında paylaştırılmaktadır. Bu listede 61. sırada olan iyot, yerküre bileşimindeki metal olmayan en nadir elementlerden birisidir (Hora, 2016). Deniz kökenli organik maddece zengin sedimanter kayaçlar ve kayatuzu (halit), karasal ortamdaki iyotun ana doğal kaynaklarıdır (Elderfield ve Truesdale, 1980; Moran ve ark., 1995; Muramatsu ve Wedepohl, 1998). İyot, sedimanter kayaçlarda düşük konsantrasyonlarda (örneğin karbonatlarda < 1 ppm, denizel evaporitlerde < 0.1 ppm) bulunur. Tuz gölleri ya çok az iyot içerir veya hiç iyot içermezler (Warren, 2006). İyot, çeşitli evaporit minerallerinin eser bir bileşenidir ve evaporit (halit) çözünmesinin yeraltı suyuna çok fazla miktarda iyot katkısında bulunması olasılık dahilinde değildir. Deniz suyunda 0.06 mg/lt iyot bulunur. Deniz suyunun 15 kat buharlaşması durumunda dahi, yeraltı sularında 1 mg/lt'yi geçmeyen toplam iyot konsantrasyonu oluşabilir (Means ve Hubbert, 1987).

Kartsev ve ark. (1959), sular içerisindeki iyotun büyük bir miktarının petrol kaynaklı olduğunu belirtmiş ve iyotu petrol için doğrudan bir hidrojeokimyasal belirteç olarak sınıflandırmışlardır. İyot, birçok çalışmada bir petrol ve doğalgaz yatağını keşfetme aracı olarak kullanılmıştır (Ginis, 1966; Kudel'sky, 1977; Gallagher, 1984; Allexan ve ark., 1986; Sing ve ark., 1987; Tedesco ve ark., 1987; Gordon ve Ikramuddin, 1988; Tedesco ve Goudge, 1989; Tedesco, 1995; Leaver ve Thomasson, 2002; Goudge, 2007, 2009; Mani ve ark., 2011; Hummel, 2011). Sedimanter havzalardaki petrol ve doğalgaz yatakları ile bu yatakların bulunduğu havzalardaki iyotça zengin su kaynakları arasındaki ilişki birçok çalışmada kanıtlanmıştır (Collins ve Egleson, 1967; Collins, 1969; Bojarsky, 1970; Schoeneich, 1971; Collins, 1975; Kudel'sky, 1977; Levinson, 1980; Özdemir, 2018a). Bu nedenle havza sularının iyot içerikleri, sularla organik maddece zengin formasyonlar arasındaki etkileşimleri takip etmek için ilk yaklaşım olarak kullanılabilir (Osborn ve ark., 2012).

Bir petrol veya doğalgaz havzasındaki hidrokarbonları türeten kaynak kayaların organik madde içeriği ne kadar yüksek ise, rezervuar formasyon sularındaki iyot miktarı da (dolayısıyla petrol doygunluğu da) o oranda yüksek, su doygunluğu da o oranda azdır. Çünkü formasyon sularında iyot bolluğunun sebebi, havzadaki organik maddenin petrole dönüşmesi sırasında organik maddedeki iyotun çoğunun ilişkideki havza sularına salınmasıdır (Fehn ve ark., 1990; Özdemir, 2018a). Deniz ortamlarında hidrokarbon türümü sırasında ayrılan organik madde miktarı, salınan iyot miktarını etkiler (Fuge ve Johnson, 1986). Dolayısıyla, herhangi bir petrol ve doğalgaz havzasındaki sularda iyot miktarı ne kadar yüksek ise, o havzada bulunacak sahaların rezervleri de aynı oranda yüksek olacaktır. Formasyon sularında

iyot zenginleşmesi, iyotça zengin organik maddenin gömülme geçmişine ilişkin hassas bir göstergedir ve sedimantasyon ve karbon birikme hızlarıyla ilişkilidir. Bu nedenle, dev (giant) petrol ve doğalgaz sahaları bulunan havzalarda sedimantasyon ve karbon birikme hızları yüksek olduğu için iyot miktarı da yüksektir (Kennedy ve Elderfiel, 1987; Özdemir, 2018a). Havza sularındaki iyot miktarının derinliğe paralel olarak artması birçok çalışmada görülmüştür (Tellam, 1995; Xun ve ark., 1997; Özdemir, 2009; Lu ve ark., 2015; Chen ve ark., 2016; Özdemir, 2018a).

Bu çalışmada, iyotça zengin yüzey ve yeraltı sularının oluşum mekanizmaları ve iyotça zengin sular ile petrol sistemleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Bu amaçla, iyotça zengin yüzey ve yeraltı sularına ait yayınlanmış hidrojeokimyasal verileri bulunan Batı Hazar (Azerbaycan), Doğu Hazar (Türkmenistan), Sacramento (ABD), Po (İtalya) ve Joban - Hamadori (Japonya) petrolü havzaları seçilmiştir. Çalışmada, bu petrolü havzalara ait iyotça zengin soğuk ve sıcak yüzey ve yeraltı sularına ait veriler incelenerek petrol potansiyeli bilinmeyen bir havzadaki soğuk ve sıcak sulara yapılacak iyot analizleri ile petrol ve doğalgaz potansiyeli bilinmeyen bir havzanın potansiyelinin değerlendirilebilme koşulları araştırılmıştır.

## 2. İyotça Zengin Sular

### 2.1. İyotça Zengin Suların Tanımlanması

Havza sularının sınıflandırılması için birçok yöntem önerilmiştir. Su sınıflandırma sistemlerinin çoğu; karbonat, bikarbonat, sülfat, klorür, kalsiyum, magnezyum ve sodyum iyonları arasındaki ilişkiye bağlıdır. Bunun nedeni, bu iyonların birçok rutin su analizinde belirlenen iyonlar olmasıdır. Havzalardaki sular, çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir (Roger, 1917):

- (1) su kaynağına göre; meteorik, fosil veya juvenil sular,
- (2) su kimyasına göre; bikarbonat, sülfat veya klorür sular,
- (3) tuzluluğuna göre; tatlı, tuzlu veya salamura sular.

Meteorik su; atmosferik dolaşımında yer alan su olarak tanımlanmıştır. Meteorik yeraltı suyunun yaşı, çevre kayaların yaşından daha gençtir ve bu sular jeolojik bir zaman diliminde oluşmamıştır (White, 1957).

Deniz suyu; deniz suyunun bileşimi denizden denize farklılık göstermekle birlikte, genel olarak; Cl: 19375 mg/Lt, Br: 67 mg/Lt, SO<sub>4</sub>: 2712 mg/Lt, K: 387 mg/Lt, Na: 10760 mg/Lt, Mg: 1294 mg/Lt, Ca: 413 mg/Lt ve Sr: 8 mg/Lt bileşime sahiptir (Collins, 1975).

Boşluk suyu; sedimanlar veya kaya birimlerinin taneleri arasındaki boşluklarda veya gözeneklerde bulunan sudur. Boşluk suları şunlardır: (1) eş oluşumlu (çevre kayalarla aynı yaşta); veya (2) epijenetik (kayaya sonradan yerleşmiş) (Collins, 1975).

Fosil su; sediman oluşumu sırasında oluşan sudur. Bu nedenle, fosil su muhtemelen eş kökenli bir boşluk suyu olarak düşünülmelidir. Fosil su, bir jeolojik dönemin en azından büyük bir kısmı için atmosferle temas etmeyen su olarak tanımlanmıştır (White, 1957).

Diyajenetik su; hem sediman depolanması öncesinde ve depolanması sırasında, hem de sonrasında kimyasal ve fiziksel olarak değişmiş sulardır. Diyajenetik suların oluşumu,

bakteriyel, iyon değişimi, yer değiştirme/ornatım (dolomitleşme), sızma ve zar filtreleme gibi reaksiyonları içermektedir (Collins, 1975).

Jüvenil su; birincil magma suyu veya birincil magmadan türemiş sudur (White, 1957).

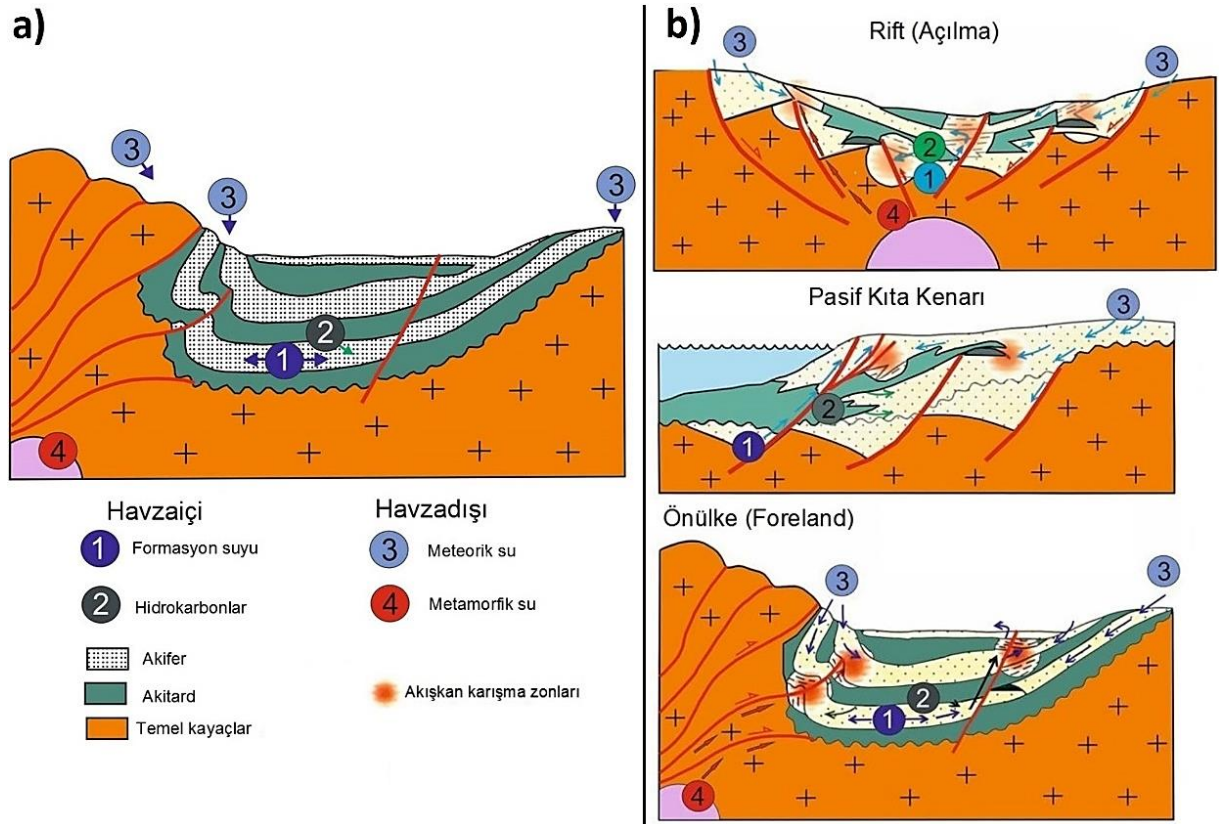
Formasyon suyu; sedimanter kayaçların gözenek alanlarında bulunan tuzlu veya diğer sular için kullanılan bir terimdir. Bu terim, meteorik kökenli yerel suları ve sedimanın çökmesi sırasında gözeneklerinde mevcut olan deniz suyunu kapsamaktadır (Houston, 2007).

Gözenek suları, sedimanlarda ve sedimanter kayaçlarda bulunur ve bileşimi önemli farklılıklar gösterir (Houston, 2007). Sedimanter havzalardaki formasyon suları, egemen olarak yerel meteorik veya denizel kökenlidir. Bununla birlikte; kalıntı sular, jeolojik olarak eski meteorik sular ve farklı kökenli suları içeren karışım suları birçok sedimanter havzanın önemli bileşenleridir (Çizelge 2.1) (Kharaka ve Hanor, 2007).

Çizelge 2.1. Bir sedimanter havzada bulunan akışkan tipleri ve kaynakları (Lawrence ve Cornfordt, 1995)

Üst Grup	Alt Grup	Taban Grup	Diğer Gruplar		Yorumlar
Havza içi akışkanları	Formasyon suyu	Gözenek suyu	Boşluk suyu	Petrol sahası suları, fosil sular	Çökme sırasında hapsedilmiş (kil dehidrasyonu vb. gibi)
		Diyajenetik su	Diyajenez ürünleri		
	Hidrokarbonlar	Gaz		Petrol	Biy- veya termojenik metan olarak bilinen her iki gazda
		Petrol			Termal olarak indirgenmiş, katı bitüm ve gaz
		Katı bitümler		Plastik katılar	Akıcı/plastik akış (tuz veya şeylin akıcı davranışı gibi)
	Akıcı kayaçlar				
	Antropojenik	Yüzey suyu			İçme suyu, atık su gibi
Havza dışı akışkanları	Meteorik veya artezyen su	Yağış			Çözünmüş hava ve bakteriler dahil
		Tektonik olarak yükselmiş su		Hidrotermal	Gözenek suyu
	Metamorfik				Göller vb.
		Su			Dehidrasyon reaksiyonlarından (H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , çözünmüş H <sub>2</sub> S)
	Gazlar				
	Manto	Su	Birincil		Sık kimyasal olarak reaktif
Metan				Ticari olarak bilinmez	

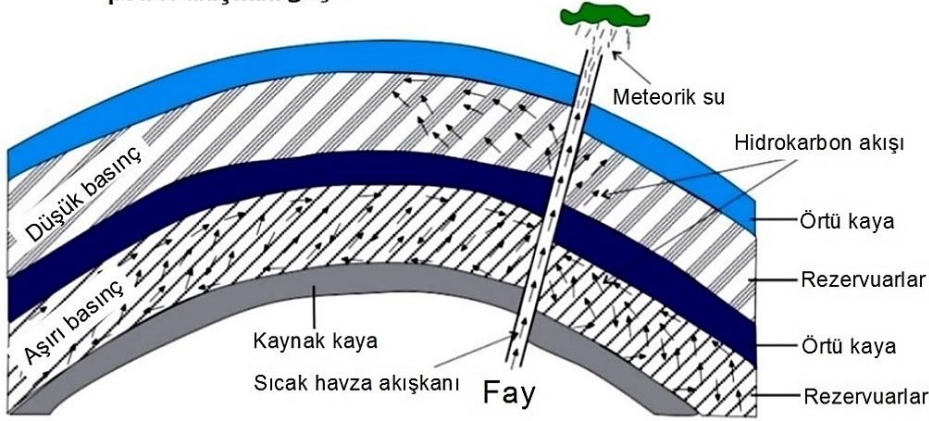
Kayaçlar, yer kuvvetleri (levha tektoniği kuvvetleri, gravite dahil) tarafından tiltlenir ve eğilirler. Bu jeolojik olaylar sonucunda oluşmuş, birçok petrol kapan ve örtü kaya tipi bulunmaktadır. Bu kapan tiplerinin oluşumlarını anlamak, petrol ve doğalgaz rezervuarlarını belirlemeye yardımcı olur. Su, hidrokarbonların birikim ve göçünü etkileyen birincil etkidir. Kompakt sedimanter kayaçlardan akan su, hidrokarbonları bir kapanda birikmeden önce kaynak kayalardan taşır. Deformasyon, havzaların dinamik evriminin önemli bir bileşenidir. Havza oluşum mekanizmasının belirteçleri, yüksek deviyatorik gerilme sebebiyle oluşan faylanma ve kırılma tipleridir (rift havzalarında normal faylar, önülke havzalarında ters ve bindirme fayları, çek-ayır havzalarda doğrultu atımlı faylar). Faylar, sedimanter bir havzanın gelişim sürecinde farklı kökenli akışkanlar için akış güzergahı sağlar (göç) veya bariyer görevi görürler (Şekil 2.1 ve 2.2) (Knipe, 1993; Lawrence ve Cornfordt, 1995).



Şekil 2.1. a) Havza içi akışkanlar; (1) Formasyon suları, düşük metamorfik dehidrasyon reaksiyonları ve diyajenez sırasında türemiş sular tarafından çökelme esnasında hapsedilmiş su, (2) Hidrokarbonlar, organik maddece zengin petrol kaynak kayasından türemiş. Havza dışı akışkanlar; (3) Meteorik sular, yüksek topoğrafik kotlu alanlardan yağış yoluyla gelen sular, (4) Metamorfik akışkanlar, havzadışı ve havza tabanından metamorfik su atımı ile yayılan sular (bu kategoriye, volkanik olaylar ile ilişkili magmatik akışkanlarda dahildir). b) Farklı havza tiplerindeki akışkan rejimi ve karışma zonları (Lawrence ve Cornfordt, 1995).

Tüm doğal sularında, karışımlar olduğu için suları net bir tip olarak sınıflandırabilmek mümkün değildir (Şekil 2.3; Rogers, 1917). Suların kimyasal karakterizasyonu, akiferde bulunurluklarını kontrol eden hidrolik koşulların anlaşılmasında önemlidir. İyot, çeşitli hidrojeolojik ortamlarda acı ve tuzlu yeraltı sularının karakterizasyonunda çok değerli bir parametredir. Yeraltı sularında çözünebilir iyot bulunması, yeraltı suyunun ortamsal bir göstergesi olarak kabul edilir ve tatlı ve tuzlu suların karakterizasyonunda (ortamda özellikle deniz suyu varsa) kullanılır (Lloyd ve ark., 1982).

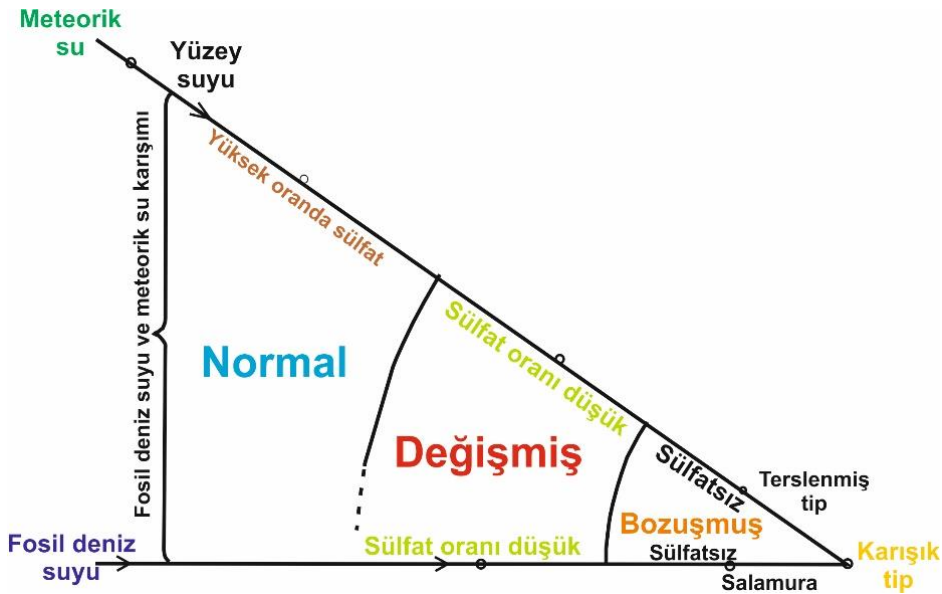
**2. Evre : Birincil hidrokarbon birikiminin göçü,  
petrol akışkanı göçü**



**1. Evre : Birincil hidrokarbon birikimi,  
aşırı basınç**



Şekil 2.2. Bir fay zonundaki akışkan göçünün şematik modeli (Jin ve ark., 2008'den)



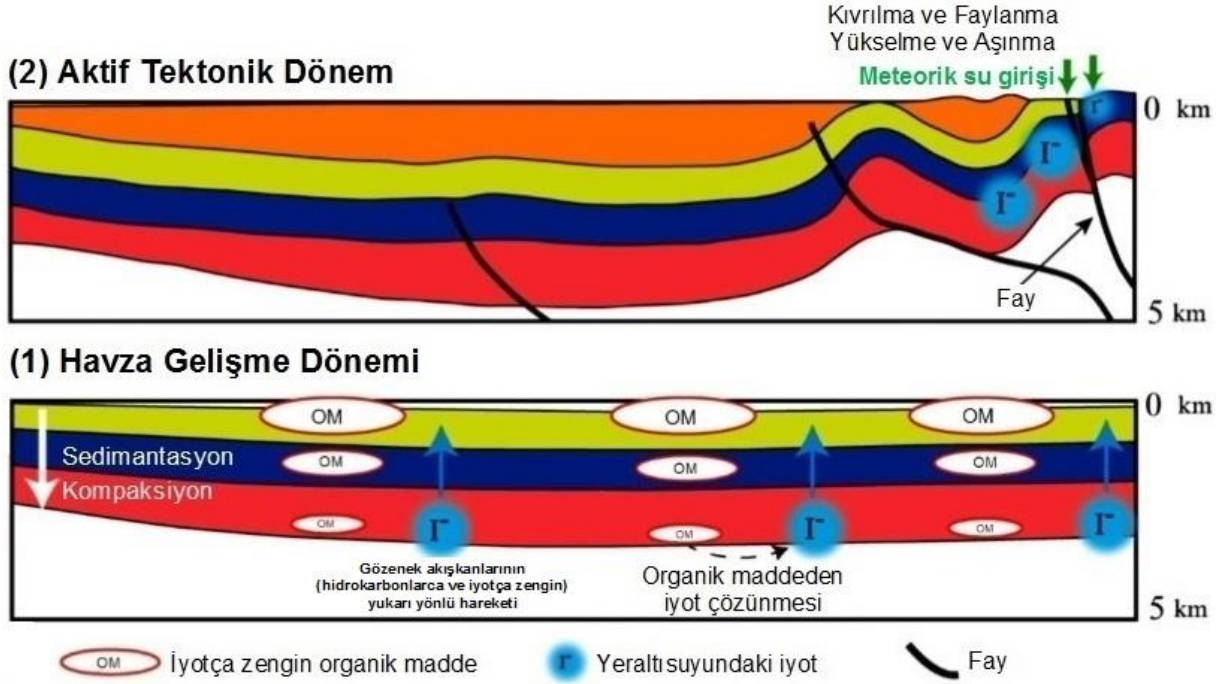
Şekil 2.3. Meteorik ve fosil deniz sularının petrol sahası suları (salamura, terslenmiş ve karışık tip) ile olan ilişkisi ve bu suların petrol zonuna yaklaşıldıkça karışma ve bozuşmalarını gösteren diyagram (Rogers, 1917)

İyot zenginleşmesi, deniz suyundan daha ziyade iyotun denizel fitoplanktonlar ve alglerce toplanması ve denizel sedimanlardaki organik madde birikimi ile ilişkilidir (Tsunogai, 1971; Price ve Calvert, 1977; Elderfield and Truesdale, 1980; Harvey, 1980; Lloyd ve ark., 1982; Tomaru ve ark., 2009a,b). Güncel denizel ortamlardaki iyotun ana rezervuarı, organik

maddedir. Organik maddece zengin sedimanlar veya onların uçucu türevleri (hidrokarbonlar), pek çok sedimenter havzadaki iyotun ana kaynağıdır. Sulardaki iyot miktarı, hidrokarbon yataklarına yakınlık ve gömülme derinliği ile artar (Martin ve ark., 1993; Warren, 2006). İyot ve karbon sistemleri arasındaki biyolojik bağlantı iyi kurulmuştur. Denizel sedimanlardaki organik karbon ve iyot konsantrasyonları arasında güçlü bir ilişki vardır. Şeyller, genellikle 1-20 ppm gibi yüksek iyot konsantrasyonlarına sahiptir. Sedimenter kayalarda bulunan iyot miktarı, herhangi bir kayaç oluşturan mineralde bulunmaz ve killerde adsorbe edilmez. Daha çok korunmuş organik karbon ile ilişkilidir (Cosgrove, 1970; Collins ve ark., 1971). Yüksek iyot konsantrasyonları, birincil organik madde olan kerojen içeren şeyllerde ölçülmüştür (Cosgrove, 1970). Wilke-Dörfurt (1927) ve Cosgrove (1970), Kuzey denizi (İngiltere) petrol ve doğalgaz sahalarının kaynak kayası olan Lias (Posidonia) ve Kimmeridge şeyllerinde yaptıkları çalışmalarında, iyot miktarı ile şeylin petrol ve organik karbon içerikleri arasındaki yüksek pozitif ilişkiyi göstermişlerdir. Şeyllerde iyot miktarı arttıkça, şeylin petrol ve organik karbon içeriği de artmaktadır (Özdemir, 2018a). İyot organik maddenin ayrışması ve sedimantasyon süreçleri boyunca organik karbon ile birlikteliğini korumuş ve termal olgunlaşma sırasında ilişkideki su içerisine salınmıştır. İyot, kapalı sistemlerde organik karbon ile ilişkisini koruduğu için iyotun yaşı aynı zamanda ilişkide olduğu organik maddenin yaşı da olacaktır (Moran ve ark., 1998). Synder ve Fabryka-Martin (2007) formasyon suyunun, suyun üretildiği ortam ve temas halinde olduğu organik madde kaynağı ile aynı <sup>129</sup>I/İ yaşına sahip olduğunu belirtmiştir.

Denizel gözenek akışkanlarındaki halojen incelemeleri, havzalarda gaz hidratlar ile organik bromun büyük miktarının birleştiğini; olgun hidrokarbonlar, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> ile iyotun ise oluştukları havzadan birlikte göç ettiklerini göstermektedir (Fehn ve ark., 2003; Muramatsu ve ark., 2007; Gieskes ve Mahn, 2007; Kendrick ve ark., 2011). Bu nedenle, hidrokarbonların formasyon sularının iyot içeriğini etkileme potansiyeli yüksektir. Bütünleşik asal gaz ve halojen analizleri, hidrokarbonlar ile yeraltı suları arasındaki ilişkilerin anlaşılması için yeni bir yöntem sağlamaktadır. Çünkü, hidrokarbonlar yeraltı sularının iyot içeriğini yükseltmekte ve asal gazlar ile halojenler, hidrokarbonlar ve yeraltı suları arasında bölüşülmektedir (Kendrick ve ark., 2011). Büyük miktarda hidrokarbon birikimi olan sedimenter havza sularındaki iyotun kaynağı, gömülen ve olgunlaştıktan sonra petrole dönüşen ve ortamdaki sulara iyot zenginleşmesine sebep olan organik madde, formasyon sularının toplam iyot konsantrasyonu üzerinde güçlü bir denetime sahiptir. Ayrıca, iyotça zengin bu sular hidrokarbon göçüne aracılık ederler (Chen ve ark., 2016).

İyotça zengin sular, jeolojik zamanlar boyunca petrol türetmiş ve türetmiş olduğu olgun hidrokarbonları hazne kaya içerisine gönderebilmiş kerojen içeren sedimanlardan hidrokarbonlarla birlikte türemiş paleodeniz gözenek sularıdır. Diğer bir ifadeyle, kaynak kayadan hidrokarbonlarla birlikte rezervuar kayaya göçmüş sulardır (Chen ve ark., 2016; Kendrick ve ark., 2011). Denizel organik madde gömüldüğünde, mikrobiyal/ısı ayrışma metan üretir ve iyotu serbest bırakır. Bu süreçte, sedimanlardan göç eden iyot ve metan (CH<sub>4</sub>) birlikte gözenek akışkanlarında yoğunlaşır (Moran ve ark., 1995). Derin gömülü denizel sedimanlardaki sıkışma, iyot bakımından zengin gözenek akışkanlarını kil ve çamurlardan daha iletken olan kumlara iter. Organik maddenin ayrışması, bu işlem koşulları altında yavaş da olsa iyotu gözenek akışkanlarına salar. Denizel çamurların şeyllere diyajenezi, gözenekliliğin yaklaşık % 40'lık başlangıç değerinden % 10'luk veya daha düşük bir gözenekliliğe ve iyot içeriğinde (katı fazda) yaklaşık 50 ppm'den 8 ppm'e kadar azalmaya neden olur (Fabryka-Martin, 1984). İyotça zengin sular, organik maddenin petrole dönüşmesi sırasında organik maddedeki iyotun organik madde ile ilişkideki sulara salınmasıyla oluşmuş sulardır (Şekil 2.4) (Fehn ve ark., 1990).



Şekil 2.4. İyotça zengin yeraltı suyunu oluşturan jeolojik süreçler (Togo ve ark., 2016'dan değiştirilerek). (1) Organik maddenin hidrokarbona dönüşümü ve ilişkideki sulara iyot salınımı, (2) İyotça zengin sular ile hidrokarbonların rezervuara göçü, yerleşimi ve meteorik su ile karışması

Suların iyot konsantrasyonlarındaki artışta, litoloji etkisi belirgindir. Doğu İngiltere'deki Lincolnshire kireçtaşındaki iyot konsantrasyonları okside sulara (0.004 - 0.005 mg/l) sabittir. Ancak, kireçtaşı mostrasından 27 km uzaklıkta redüksiyon koşullarının başlaması ile iyot miktarı 1.14 mg/l'te kadar yükselmektedir (Edmunds, 1973). Edmunds (1973), bu iyot artışının sebebinin kireçtaşındaki organik madde ile ilişkili iyotun kireçtaşı ile uzun süre ilişkide olan yeraltı suyu tarafından emilmesi olduğunu belirtmiştir. Hidrokarbonlarla ilişkide olmayan yüzey ve yeraltı sularının iyot içerikleri oldukça düşüktür. Bu tip sulara, genellikle eser miktarda iyot bulunur (Çizelge 2.2). Yüzey ve yeraltı suları, deniz suyu, yeraltı tuzlu suları, termal sular, volkanik akışkanlar ve denizel sedimanlardaki gözenek sularının iyot içerikleri Çizelge 2.3'de verilmiştir. En yüksek iyot içeriğine sahip sular, hidrokarbon birikimleri ile ilişkideki sulardır. Üretim yapılan bütün petrol ve doğalgaz havzaları/sahaları formasyon sularında, > 1 mg/l iyot bulunduğu öncel çalışma verilerinden görülmüştür (Özdemir, 2018b; USGS, 2017). Özdemir (2018a), iyot miktarı > 1 mg/l olan suların üretilebilir hidrokarbonlar ile ilişkili sular olduğunu belirtmiştir. İyot miktarı < 1 mg/l olan petrol ve doğalgaz üretim kuyularındaki formasyon suları, > 1 mg/l iyot içeriğine sahip havzalardaki petrol ve doğalgaz üretim sahası sularının havzadaki diğer su tipleri ile karışarak bünyelerindeki iyot içeriği azalmış sulardır (Özdemir, 2018a).

Çizelge 2.2. İçmesuyu olarak kullanılan yeraltı sularındaki iyot miktarı (Fabryka-Martin, 1984)

Lokasyon	Numune Sayısı	İyot Miktarı Aralığı (mg/lt)	Ortalama İyot Miktarı (mg/lt)
Arizona (ABD)	41	0 - 0.05	0.0092
Kansan (ABD)	31	0.0026 - 0.022	0.0107
Massachusetts (ABD)	30	0 - 0.0041	0.0016
Michigan (ABD)	29	0 - 0.065	0.0039
Yeni Zelanda	25	0.00001 - 0.073	0.0042
Çeşitli ABD şehirleri	10	0.0007 - 0.0148	0.0053
Toplam	166	0 - 0.073	0.0062

Çizelge 2.3. Farklı su tiplerinin iyot içerikleri (mg/lt)

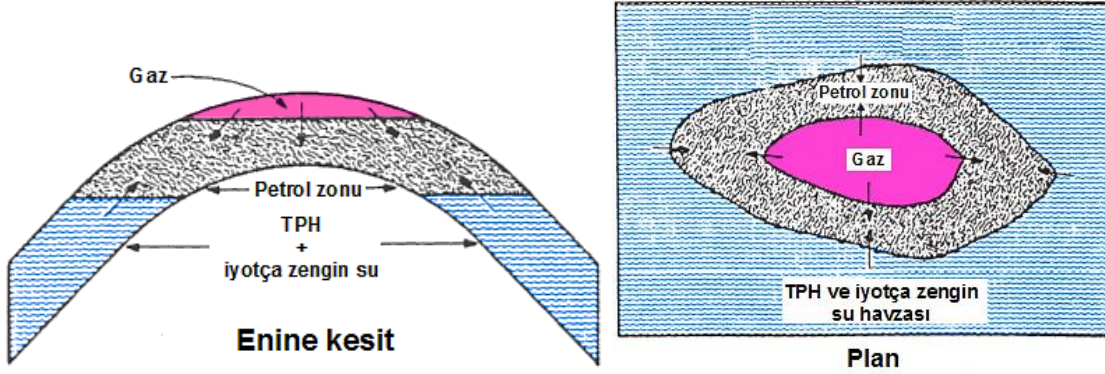
Referans	Means ve Hubbard (1987)	Kartsev ve ark. (1959)	Dean (1963)	Fehn (2012)
Tatlı yüzey ve yeraltı suları	0.002	0.00001 - 0.001	0.0001 - 0.07	0.0009 - 0.025
Tuzlu yeraltı suları		0.01 - 1	-	-
Deniz suyu	0.06	0.05	-	0.06
Denizel sedimanlardaki gözenek suları	-	-	-	0.1 - 25
Termal sular	-	-	0.2 - 1.2	
Volkanik akışkanlar	-	-	-	0.1 - 11

Volkanik sularda bulunan iyotun iki kaynağı vardır: (1) magmadan gaz çıkışı, (2) yeraltı suyu veya deniz suyunun sıcak magma malzemesiyle etkileşimidir (Fabryka-Martin, 1984). İyot, evaporitler ve organik maddelerce zengin sedimanter kayalardan jeotermal sistemlere geçer (Eroğlu ve Aksoy, 2003). Jeotermal akışkanlardaki yüksek miktardaki iyot zenginleşmesinin petrol sistemleri ile ilişkili olduğu birçok çalışmada kanıtlanmıştır (Fehn ve ark., 1992; Liu ve ark., 1997; Synder ve Fehn, 2002; Fehn ve Synder, 2003; Muramatsu ve ark., 2004; Birkle, 2005; Tomaru ve ark., 2009a; Li ve ark., 2011; Togo ve ark., 2014).

Birincil yöntemlerle üretim yapılan petrol ve doğalgaz rezervuarları, iyotça zengin doğal bir su katmanına sahiptir (Şekil 2.5). İyotça zengin bu su, petrol ve doğalgaz üretim işlemleri sırasında oluşan akışkanın hacimce en büyük kısmını oluşturmaktadır. Üretim sırasında yüzeye petrol ve doğalgaz ile beraber çıkan bu iyotça zengin su, üretilmiş su olarak tanımlanmaktadır (Özdemir, 2018a). Genel olarak doğalgaz kuyularında, petrol kuyularından daha az miktarda su bulunmaktadır (Campos ve ark., 2002; Qiao ve ark., 2008). Petrol ve doğalgaz yatakları içeren havzalardaki yüzey ve yeraltı suları, iyotça zengindir. Özdemir (2018b) çalışmasında, TPH (toplam petrol hidrokarbonları) içeriği > 0.5 mg/lt olan yüzey suları ve yeraltı sularının petrol ve doğalgaz yatakları ile ilişkili sular ve hidrokarbonlarca



(TPH) zengin bu suların aynı zamanda iyotça da zengin olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.5). Özdemir (2018a) çalışmasında da, iyot içeriği  $> 1$  mg/lt olan suların doğrudan üretim yapılabilir petrol ve doğalgaz yataklarının belirteci olduğu tespit edilmiştir.

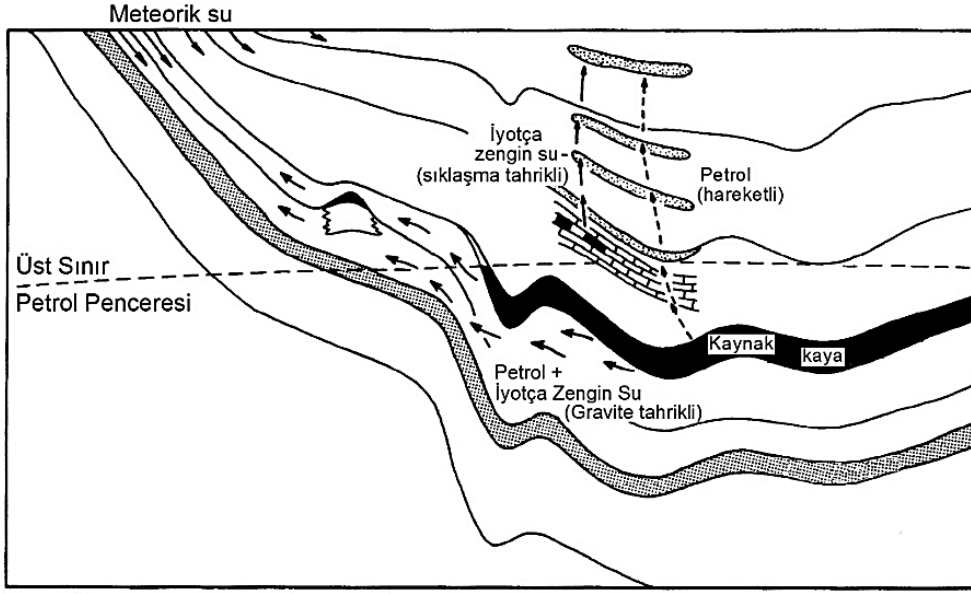


Şekil 2.5. Birincil yöntemlerle üretim yapılan antiklinal bir petrol rezervuarının bileşenleri (Özdemir, 2018b)

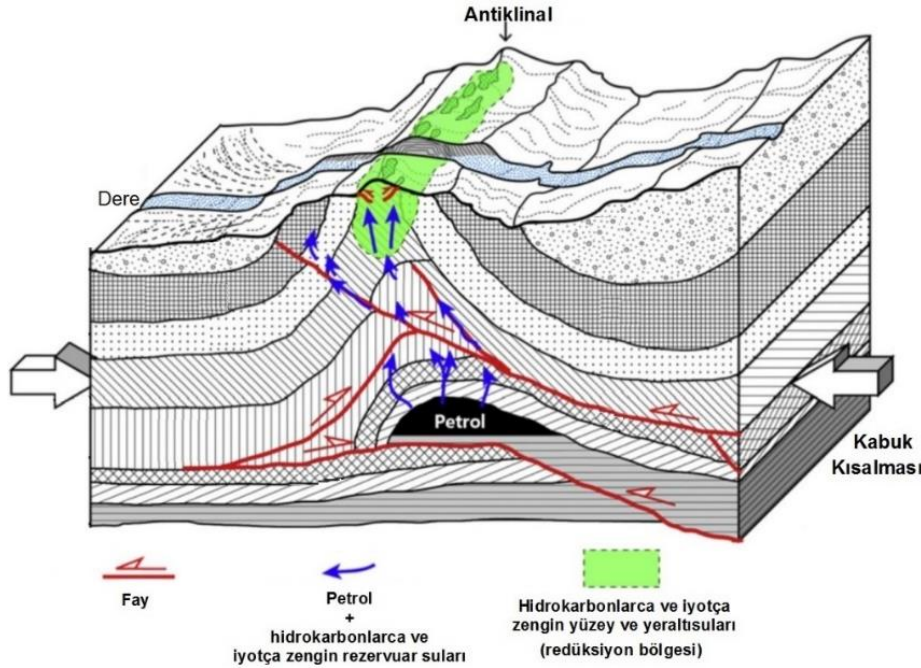
## 2.2. İyotça Zengin Suların Oluşum Mekanizmaları

Petrol ve doğalgaz sahası rezervuar suları, baskın olarak petrol ile ilişkili boşluk suyudur ve muhtemelen tuzludurlar. Ancak, petrol ve doğalgaz yatakları ile ilişkili tatlı sular da vardır. Petrol ile ilişkili sular kapana göç ettikten sonra, rezervuar meteorik sular tarafından istila edilebilir (Coustau, 1977). Ancak, petrol ve/veya doğalgaz rezervuar sularının tamamı iyotça zengindir (Özdemir, 2018a). Özdemir (2018b) hidrokarbonlarca (TPH) zengin suların aynı zamanda iyotça da zengin olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.5). Petrol ve doğalgaz yatakları içeren havzaların yüzey ve yeraltı sularındaki iyotun kaynağı, derinlerdeki iyotça zengin rezervuar sularının hidrokarbonlar ile birlikte yüzeye veya yüzeye yakın bölümlere göçüdür (Collins ve Egleeson, 1967; Fabryka-Martin ve ark., 1985, 1987; Moran ve ark., 1995). Derindeki yataklardan yüzeye göç eden iyotça zengin rezervuar suları, havza yüzey ve yeraltı sularında tanımlanabilir iyot miktarı artışlarına sebep olurlar. Sadece ham petrolün, rezervuardan çıkan makro veya mikro petrol sızıntılarının iyotça zengin su oluşturma potansiyeli yoktur. Çünkü, ham petrolün iyot konsantrasyonu  $< 1$  mg/lt'dir (Fehn ve ark., 1987; Tullai ve ark., 1987; Özdemir, 2018a). Sedimanter havzalardaki petrol ve doğalgaz rezervuar sularının derinlerden yeryüzeyine doğru akış mekanizması Land (1991) ve Stueber ve ark. (1993) çalışmalarında kanıtlanmıştır (Şekil 2.6). Moran ve ark. (1995), sedimanter havzalarda akışkan hareketleri ve kaynak yaşı üzerine yaptıkları çalışmalarında iyot, ilişkili hidrokarbonlar ve formasyon suları için uzun mesafeli dikey göç modelini sunmuşlardır.

Bindirme ve kıvrım kuşakları, tepesindeki kutu şekli ve kanatlarda meydana gelen faylar ile ön plana çıkmaktadır. Bunlar, bindirme zonunda hidrokarbonlar için yapısal kapan oluşturan yapılar içerirler. Rezervuardan ayrılarak yüzeye veya yüzeye yakın kısımlara göç eden hidrokarbonlarca ve iyotça zengin suların başlıca göç yolu, bindirme-kıvrım kuşaklarındaki kompleks fay sistemleridir. Bu sular, yüzey ve yeraltı sularında iyot ve petrol hidrokarbonları (TPH) zenginleşmesine sebep olurlar (Özdemir, 2018b). Ayrıca, faylar boyunca yapının tepe kısmına dağılırlar ve bu alanda bir redüksiyon bölgesi oluştururlar (Şekil 2.7).



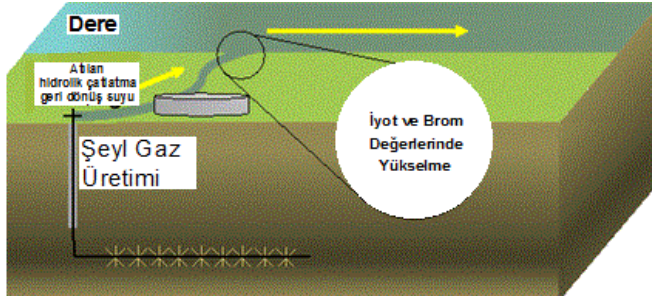
Şekil 2.6. Sedimanter bir havzadaki iyotça zengin akışkanların derinlerden yeryüzeyine doğru akış mekanizması (Stueber ve ark., 1993'den düzenlenmiştir)



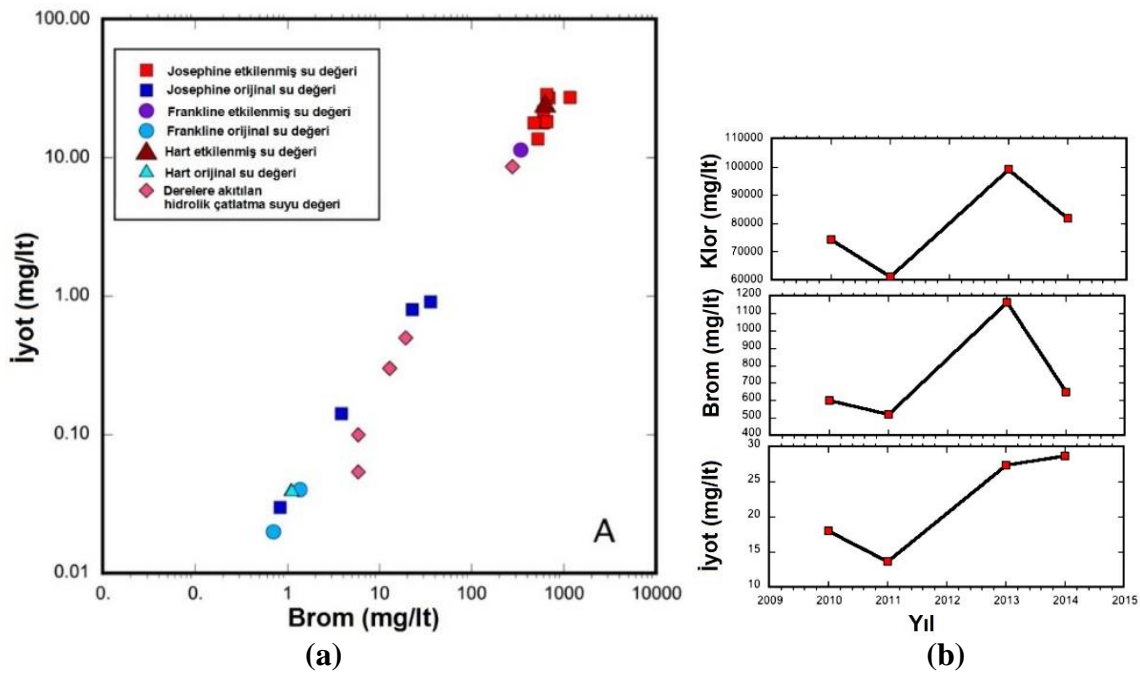
Şekil 2.7. Bir bindirme - kıvrım kuşağı boyunca hidrokarbonlarca ve iyotça zengin rezervuar sularının derinlerden yeryüzeyine doğru akış mekanizması (Karsev ve ark., 1959; Tedesco, 1995; Potter II ve ark., 1996; Shi ve ark., 2012; Özdemir, 2018b'den düzenlenmiştir).

Petrol ve doğalgaz sahalarında, üretilen petrol ve doğalgaz miktarına bağlı olarak farklı miktarda üretilmiş su oluştuğu görülmüştür. Üretilen su miktarı; petrol çıkarma teknolojisine ve rezervuar özelliklerine bağlıdır (Campos ve ark., 2002; Qiao ve ark., 2008). Dünya genelinde su/petrol oranı ortalama 2/1 - 3/1, ABD'de bu oran 7/1'dir. ABD'deki yaşlı kuyularda, bu oran > 50/1 oranına kadar yükselebilmektedir (Lee ve ark., 2002; Veil, 2006). Gerek konvensiyonel gerekse konvensiyonel olmayan petrol ve doğalgaz sahalarından arıtılarak atılan/deşarj edilen üretilmiş suların üretim yapılan bölgedeki yüzey ve yeraltı suları üzerindeki etkisini inceleyen çok sayıda çalışma yapılmıştır. Harkness ve ark. (2015), Parker

ve ark. (2014) ve Lu ve ark. (2015) çalışmalarında, organik maddece zengin şeyllerden konvensiyonel olmayan yöntemle gaz ve petrol üretimi yapılan sahalardan atılan hidrolik çatlatma geri dönüş akışkanlarının bölgesel yüzey suları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmaların sonuçlarına göre, organik maddece zengin şeyllerden gelen hidrolik çatlatma geri dönüş akışkanlarının bölgesel yüzey sularında diğer halojenlere oranla özellikle iyot artışına sebep olduğu görülmektedir (Şekil 2.8 ve 2.9).



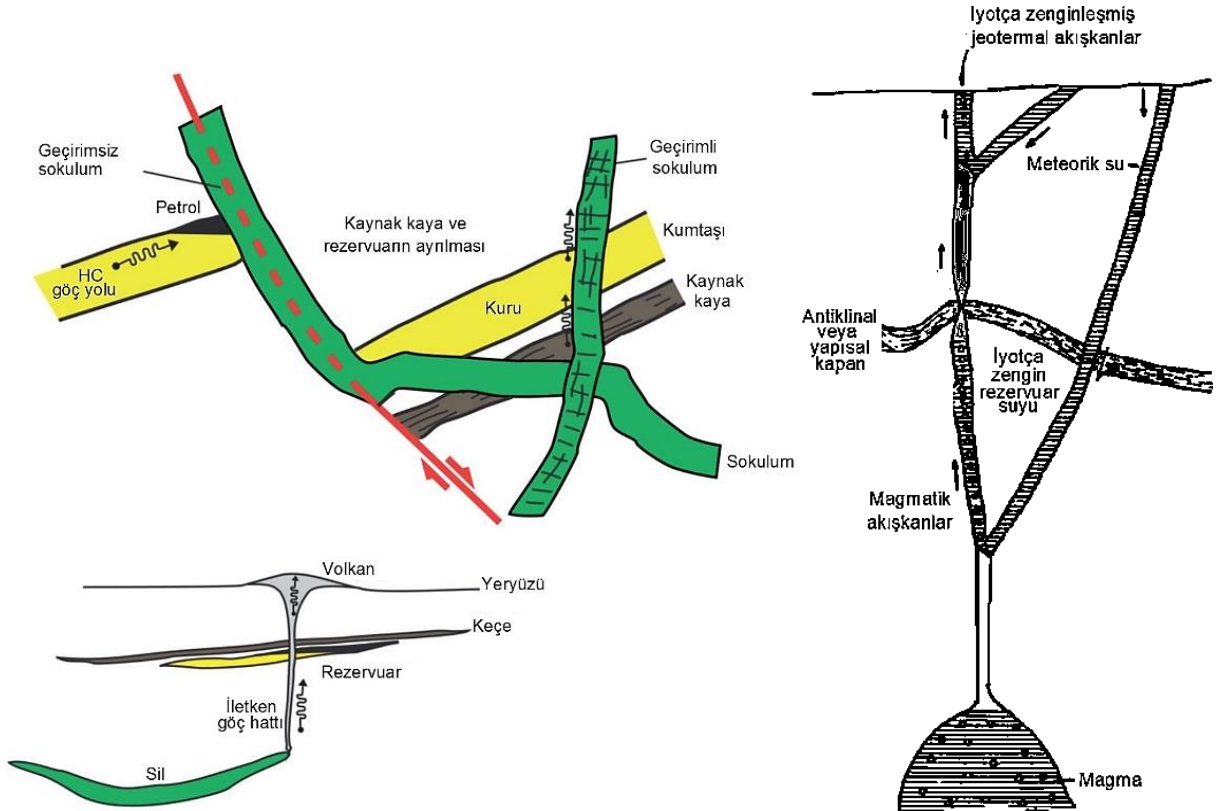
Şekil 2.8. Şeyl gaz üretimi hidrolik çatlatma ile geri dönüş akışkanlarının artırdıktan sonra içerisinde salındığı yüzey sularındaki iyot ve brom miktarını artırma etkisi (Parker ve ark., 2014'den)



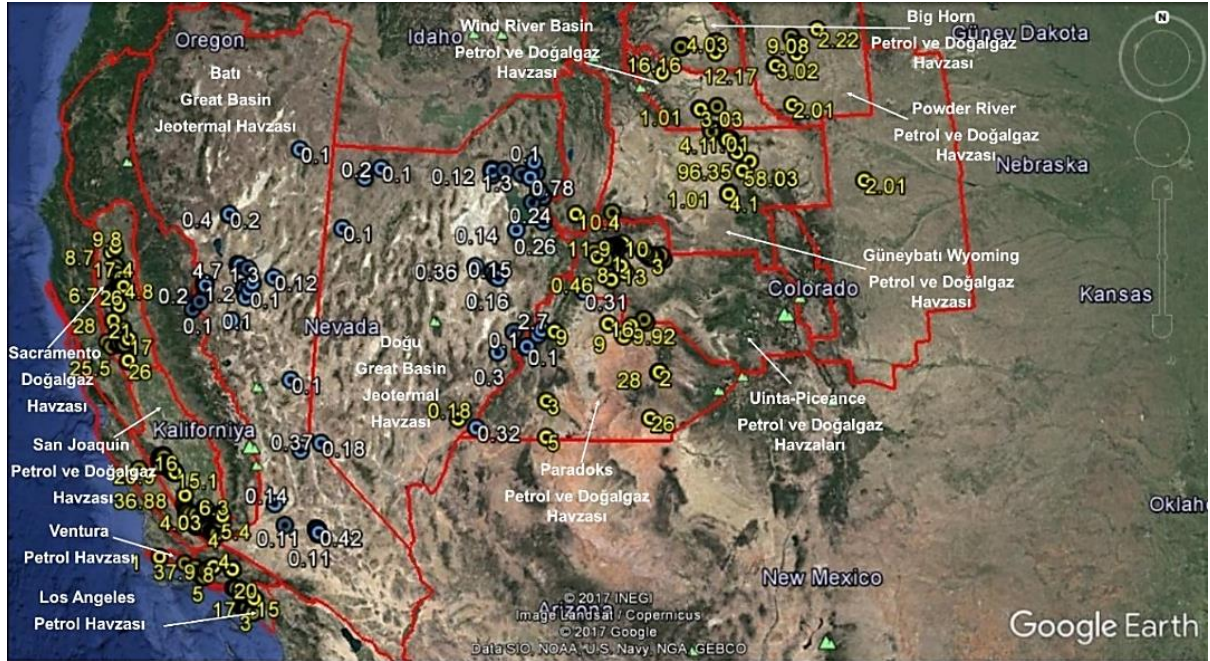
Şekil 2.9. Üç üretilmiş su arıtma tesisinden yüzey sularına atılan hidrolik çatlatma suyunun yüzey sularındaki iyot ve brom değerlerini artırma etkisi (Harkness ve ark., 2015). Grafikte suların arıtılmış ve yüzey suları ile karışmış olmasına rağmen, iyot ve bromun korunduğu (a) ve yüzey suları ile karışma sonrasında zamanla klor ve brom miktarlarındaki azalma, iyot miktarındaki artış (b) dikkat çekicidir.

Kaya gazı ve petrolü üretim işlemleri, hem petrolün iyot ile birlikte göç ettiğinin (Kendrick ve ark., 2011; Chen ve ark., 2016) hem de petrol ve doğalgaz sahası suları ile ilişkide olan yüzey ve yeraltı sularındaki iyot zenginleşmesinin sebebinin açıklanmasını kolaylaştırmaktadır. Bu çalışmaların sonuçları, petrol ve doğalgaz rezervuarından çıkarak civardaki sularda zenginleşen iyotun, yüzey ve yeraltı sularında doğrudan bir petrol ve doğalgaz belirteci olduğunun da göstergesidir.

Senger ve ark. (2017), magmatik sokulumların petrol sistemleri üzerindeki etkilerini ve White (1957) jeotermal su tiplerini ve oluşum özelliklerini detaylı olarak incelemiştir. Bir petrol sisteminin ana bileşenleri; (1) hidrokarbon türümüne yol açan koşullar, (2) kaynak kayadan ayrılan hidrokarbonların göç edebileceği yollar, (3) hidrokarbonlar için rezervuar görevi gören gözenekli ve geçirgen bir kaya, (4) düşük geçirimli çevresel birimler ve (5) kapalı bir yapıdır (kapan). Magmatik sokulumlar, bu beş ana petrol sistemi bileşeninden herhangi birini ve/veya birkaçını etkileyebilirler. Magmatik sokulumlar, çatlaklı ve geçirgen olması durumunda, yeni göç yolları oluşturabilir veya kristalize ve geçirimsiz oldukları zaman ise akışkan bariyeri olarak görev üstlenebilirler (Şekil 2.10) (Senger ve ark., 2017). Bu magmatik faaliyetlerin etkisi ile hidrokarbonlarca ve iyotça zengin sular, petrol rezervuarlarından yüzeye taşınarak farklı kökenli sularla karışabilirler (Şekil 2.10). Bu magmatik faaliyetler etkisiyle oluşan jeotermal akışkanlardaki iyot miktarı artışları, bir petrol sistemi varlığı için önemli bir belirteçdir. Liu ve ark. (1997) çalışmasında, jeotermal sistemlerle ilişkide olan petrol sahaları ile iyot arasındaki ilişkiler, Fehn ve ark. (1992) ve Bohlke ve Irwin (1992) çalışmalarında da jeotermal sistemlerdeki iyotun kaynağı detaylı olarak incelenmiştir. Tomaru ve ark. (2009a), sığ derinliklerdeki sularla ve jeotermal kaynaklardaki iyot zenginleşmesinin ana kaynağının derin birimlerdeki petrol ve doğalgaz yatakları olduğunu belirtmişlerdir. Li ve ark. (2011), rezervuara petrol yerleşiminin bir miktarının yükselme ve tatlı su ile karışma, büyük oranda ise yükselme ve jeotermal akış ile karışma sonucunda gerçekleştiğini belirlemişlerdir. Bu çalışmanın gerek kimyasal gerekse izotopik verileri, petrolün rezervuara yerleşiminde suların özellikle de jeotermal akışkanların büyük bir rol oynadığını göstermektedir. Amerika Birleşik Devletleri'nin batı kısmında bulunan petrol ve doğalgaz sahalarına komşu Great Basin havzası jeotermal akışkanların iyot içeriğinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Bu akışkanlardaki yüksek iyot içeriğinin sebebi, jeotermal akışkanlarla ilişkideki petrol ve doğalgaz yataklarıdır (Şekil 2.11 ve Çizelge 2.4) (Özdemir, 2018c).



Şekil 2.10. Magmatik sokulumun petrol rezervuarı üzerindeki etkisi (Senger ve ark., 2017 ve White, 1957'den düzenlenmiştir)



Şekil 2.11. Amerika Birleşik Devletleri'nin batı kısmındaki petrol ve doğalgaz sahalarının formasyon suları ile bu sularla ilişkili jeotermal akışkanların iyot miktarları (Çizelge 2.4) (Özdemir, 2018c).

Çizelge 2.4. Amerika Birleşik Devletleri'nin batı kısmındaki petrol ve doğalgaz sahalarının formasyon suları ile bu sularla ilişkili jeotermal akışkanların iyot miktarları (Şekil 2.11) (Özdemir, 2018c).

Havza	En sığ - derin kuyu (m)	Ortalama derinlik (m)	Ortalama iyot miktarı (mg/l)	En yüksek iyot miktarı (mg/l)	En düşük iyot miktarı (mg/l)	Örnek sayısı
Great Basin	0 - 1830	140	0.07	4.7	0.001	756*
Ventura	1280 - 4220	2640	66.55	294	5	24
Los Angeles	720 - 3450	1430	74.66	190	1.02	163
San Joaquin	320 - 4040	2120	26.39	148	0.1	155
Sacramento	540 - 3390	1750	28.62	73.8	4	61
Paradox	770 - 2870	2015	17.09	53	2	11
Uinta-Piceance	1370 - 5750	3385	15.27	48.6	0.46	55
Güneybatı Wyoming / Green River	180 - 3150	1990	26.90	519	1	37
Powder River	1180 - 2650	2015	19.98	53.58	2.01	12
Big Horn	705 - 3200	1735	8.44	23.37	1.01	17
Wind River	486 - 2635	1552	19.33	57.57	1	8

\* Toplam jeotermal akışkanlardan 9 adetinin iyot miktarı 1 mg/l'ten büyük, 93 adeti 0.1 - 1 mg aralığında, diğer 654 adeti 0.1 mg/l'ten küçüktür.

\*\* Çizelgedeki ABD petrolü havzaları formasyon suyu iyot verileri, USGS (2017)'den alınarak Özdemir (2018c) tarafından düzenlenmiştir.

Hidrokarbon birikimleri ile ilişkide olan veya hidrokarbonlar tarafından kirletilmiş yüzey ve yeraltı suları tipik olarak yüksek miktarda hidrokarbon içerirler. Su numunelerinde Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH) içeriği, yüzey ve yeraltı sularının hidrokarbon kirliliğini belirlemek için kullanılan önemli bir parametredir. Toplam Petrol Hidrokarbonlarının saptanması, yeraltı sularının petrol kirliliği hakkında bilgi vermektedir. Toplam Petrol Hidrokarbonları analizi, C8 - C40 karbon aralığında kalan alan yardımıyla su numunesindeki TPH değerinin (hidrokarbon miktarının) hesaplanmasıdır. Bu karbon yelpazesi, düşük kaynama noktasına sahip uçucu hidrokarbon bileşiklerinden, yüksek kaynama noktası aralığında bulunan uçucu olmayan bileşiklere kadar uzanmaktadır (Sakroon, 2008).

Hidrokarbonlar tarafından kirletilmiş yüzey veya yeraltı sularının TPH konsantrasyonları gaz kromatografisi (GC) analizleri ile belirlenmektedir. Petrol ve doğalgaz sahası üretilmiş sularının TPH değerleri, 50 - 250 mg/l arasında. Ortalama konsantrasyon, değişik olmakla birlikte 100 mg/l civarındadır (Sakroon, 2008). Özdemir (2018b), TPH içeriği > 0.5 mg/l olan yüzey suları ve yeraltı sularının petrol ve doğalgaz yatakları ile ilişkili sular olduğunu belirtmiştir. Aynı çalışmada, suların hidrokarbon içeriğini tanımlayan TPH (toplam petrol hidrokarbonları) analizlerinin, petrol ve doğalgaz aramacılığında kullanılabilirliği incelenmiştir. Çalışmada, Ulukışla (Niğde), Hasanoğlan (Ankara) ve Yüksekova (Hakkari) bölgeleri yüzey suları ve yeraltı sularında yapılan TPH analizlerine ait sonuçlar, aynı bölgedeki klasik petrol jeokimyası analiz sonuçları ile karşılaştırılmış ve sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Çalışmada, incelenen su numunelerinin tamamının TPH değerlerinin yeraltı suları için önerilen sınır değerden (TPH < 0.5 mg/l) olan oldukça yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 2.5). Ayrıca, her üç bölge sularında da olgun petrol kaynaklı n-alkan hidrokarbonları tespit edilmiştir. Bu çalışmada, hidrokarbonlarca (TPH) zengin yüzey suları ve yeraltı sularının aynı zamanda iyotça da zengin olduğu belirlenmiştir. Fehn ve ark. (1992) çalışmasında da, iyotça zengin sular da aynı zamanda hidrokarbonlarında bulunduğu belirtilmiştir.

Çizelge 2.5. Türkiye'deki hem iyotça ve hem de olgun petrol hidrokarbonlarınca (TPH) zengin bazı sular (Özdemir, 2018b,d)

İl	Numune	I (mg/l)	Cl (mg/l)	TPH (mg/l)
Ankara	Hasanoğlan-1	0.03	23.9	42.38
	Hasanoğlan-2	0.04	17.7	23.39
	Hasanoğlan-3	0.05	26.4	24.04
	Hasanoğlan-4	0.03	27.5	45.31
	Hasanoğlan-5	0.03	22.8	37.91
	Hasanoğlan-6	0.05	23.5	42.09
	Hasanoğlan-7	0.09	49.2	41.34
Niğde	Ulukışla-1	8	2302	7.49
	Ulukışla-2	6	1058	7.27
	Ulukışla-3	3	1305	4.50
Hakkari	Yüksekova-1	0.08	15	16.18
	Yüksekova-2	0.05	15	12.01
Bayburt	Aydıntepe	0.05	6.5	75.3

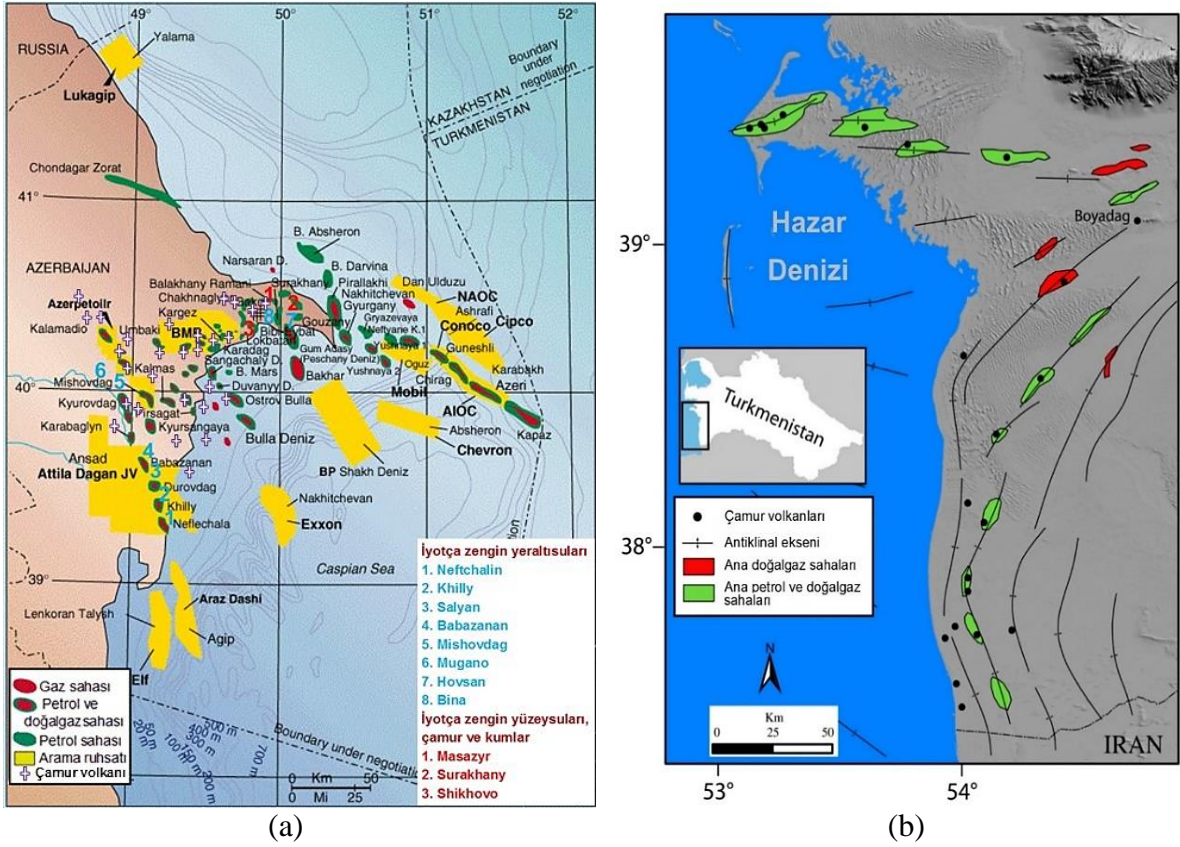
### 3. İyotça Zengin Yüzey ve Yeraltı Suları İçeren Bazı Petrollü Havzaların İncelenmesi

Batı Hazar (Azerbaycan), Doğu Hazar (Türkmenistan), Po (İtalya) ve Sacramento (ABD) petrollü havzaları, iyotça zengin yüzey ve yeraltı sularının petrol sistemleri ile ilişkilerinin incelenmesi için hidrojeokimyasal veriler bulunan önemli havzalardır. Avrupa, Batı ve Doğu Sibiryâ bölgelerindeki platform tipi artezyen havzalarında ve Kafkaslar kıvrımlı alanlarındaki büyük dağ içi havzalarda ve dağ eteklerinde iyotça zengin su kaynakları bulunmaktadır (UNESCO, 2004). Djunin ve Korzun (2010), Batı Sibiryâ (Rusya) petrol ve doğalgaz havzası derin formasyonlarındaki suların tektonik kırıklar ve breş zonları boyunca boşaldığını, faylar ile ilişkili bu yoğun boşalım zonlarının havza çevresi ile sınırlı ve boşalan suların iyotça zengin olduğunu belirtmiştir. Azerbaycan'da, endüstriyel (iyot üretimi) ve turizm amaçlı kullanılan iyotça zengin önemli yeraltı suları bulunmaktadır. Bu sular, Mugano-

Salyan ovası, Neftchalin ve Salyan bölgelerindedir. Kura ovasında açılan kuyularda, farklı derinliklerde iyotça zengin sular tespit edilmiştir (UNDP, 2007). Azerbaycan'da iyotça zengin suların bulunduğu diğer bölgeler, Babazanan, Mishovdag ve Bina-Hovsan'dır. Urazov (1919) çalışmasında, Bakü'deki iyotça zengin sular içeren gölleri tanımlamıştır. Bakü'deki Surakhany, Shikhovo ve Masazyr tuzlu gölünün sülfat siltli çamuru (Bilgyakhand) ve 100 km'den uzun kum plajları, iyotça zengin sular içerir. Bu çamur, kum ve sular sağlık turizmi amaçlı kullanılmaktadır (Zonn ve ark., 2010).

Çamur volkanları ile petrol ve doğalgaz sahaları arasında sıkı bir ilişki vardır (Şekil 3.1). Çamur volkanları, petrol sahalarında görülen yaygın oluşumlardan birisidir. Gaz ve su çıkışları ile sıkı ilişkili olan bu volkanlar (Şekil 3.2), genellikle antiklinal doruklarına veya kıvrımlanma sonucu oluşan kırıklara yakın yerlerde oluşurlar. Petrollü seviyeler içeren ve yüzeye yakın antiklinaller üzerinde daha çok sayıda çamur volkanı görülmektedir. Petrollü seviyelerin çok derinde olduğu alanlarda ise, çok az sayıda çamur volkanı görülür. Çamur volkanları, özellikle Tersiyer (çoğunluğu Neojen bir kısmı Kuvaterner) yaşlı petrol ve doğalgaz sahalarının belirgin özelliğidir. Ancak, fosil çamur volkanlarına da rastlanmıştır. Azerbaycan'da 220'ye yakın çamur volkanının varlığı bilinmektedir. Çamur volkanları, Bakü'nün batı ve güneybatısındadır. Bu bölge, aynı zamanda petrol ve doğalgaz sahalarının da en yoğun bulunduğu bölgedir (İnan, 1982). Azerbaycan'daki çamur volkanları ve petrol sistemleri arasındaki ilişkiler detaylı olarak incelenmiştir (Guliev ve Feizullayev, 1996; Guliev ve ark., 2003; Planke ve ark., 2003; Mazzini ve ark., 2009).

Türkmenistan'daki çamur volkanları ve petrol sistemleri arasındaki ilişkiler bazı çalışmalarda (Oppo ve ark., 2014; Oppo ve Capuzzi, 2015) incelenmiştir. Oppo ve Capuzzi (2015) çalışmasında, Batı Türkmenistan'daki sediman (çamur ve kum) volkanı oluşumu ve tüketilmesinin 4 aşamalı olduğu belirtilmiştir (Şekil 3.3); (a) Çamur volkanının derin bağlantılı olması, rezervuarda kısmi gaz ayrışmasına sebep olur ve önemli miktarda hidrokarbon birikimini önler. (b) Çamur volkanının suskunluk döneminde, hidrokarbon göçü basınç artışlarına sebep olur. (c) Sürekli hidrokarbon göçü nedeniyle rezervuarda aşırı basınç artışları ve kumun yeniden hareketlenmesine sebep olur. (d) İleri düzeyde aşınma nedeniyle kumtaşı sokulumları yüzeyde görülür ve rezervuarda kısmi gaz ayrışmasına sebep olur.

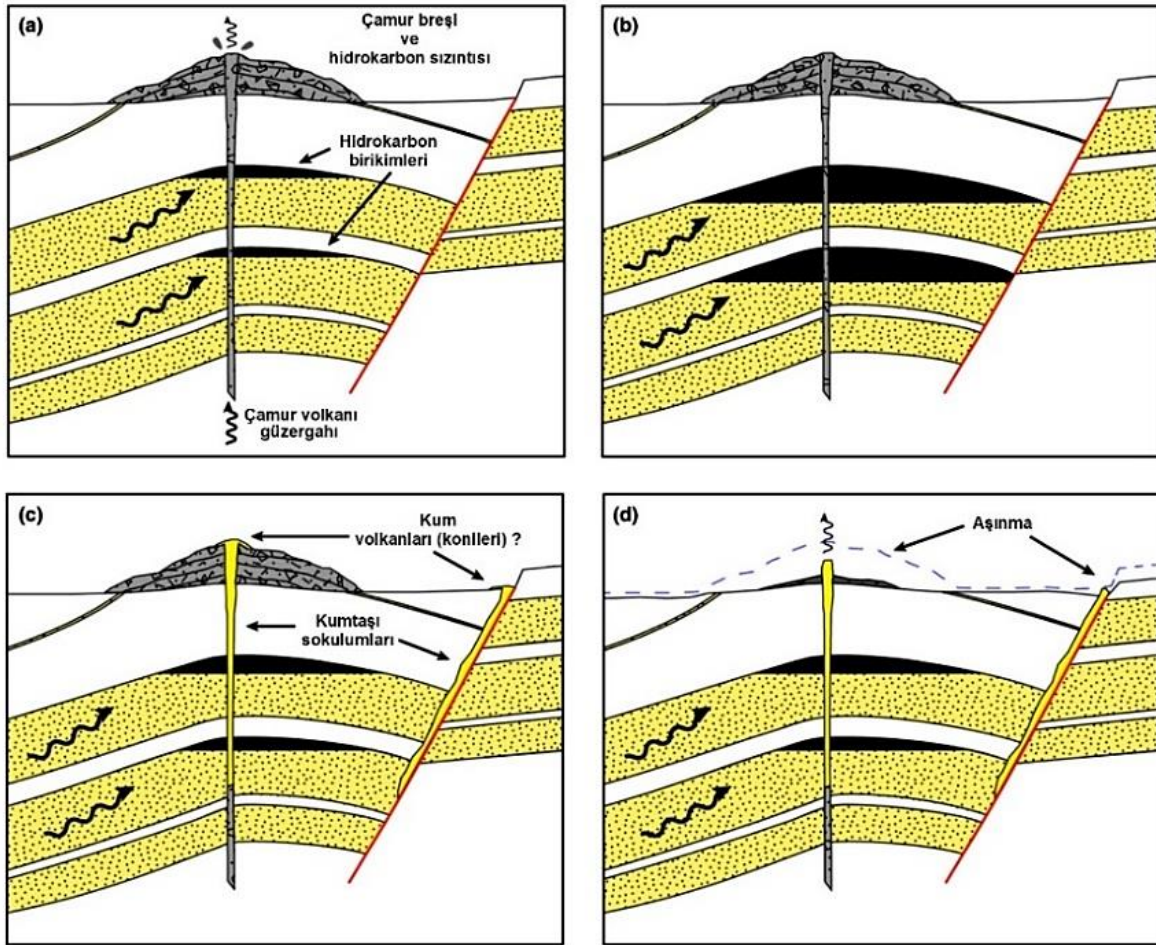


Şekil 3.1. Güney Hazar havzasında iyotça zengin sular, çamur volkanları ile petrol ve doğalgaz sahaları arasındaki ilişki. a) Azerbaycan (harita: Knott, 1998. İyotça zengin su verisi için metne bakınız. Çamur volkanları: İnan, 1982). b) Türkmenistan (Oppo ve Capozzi, 2015)



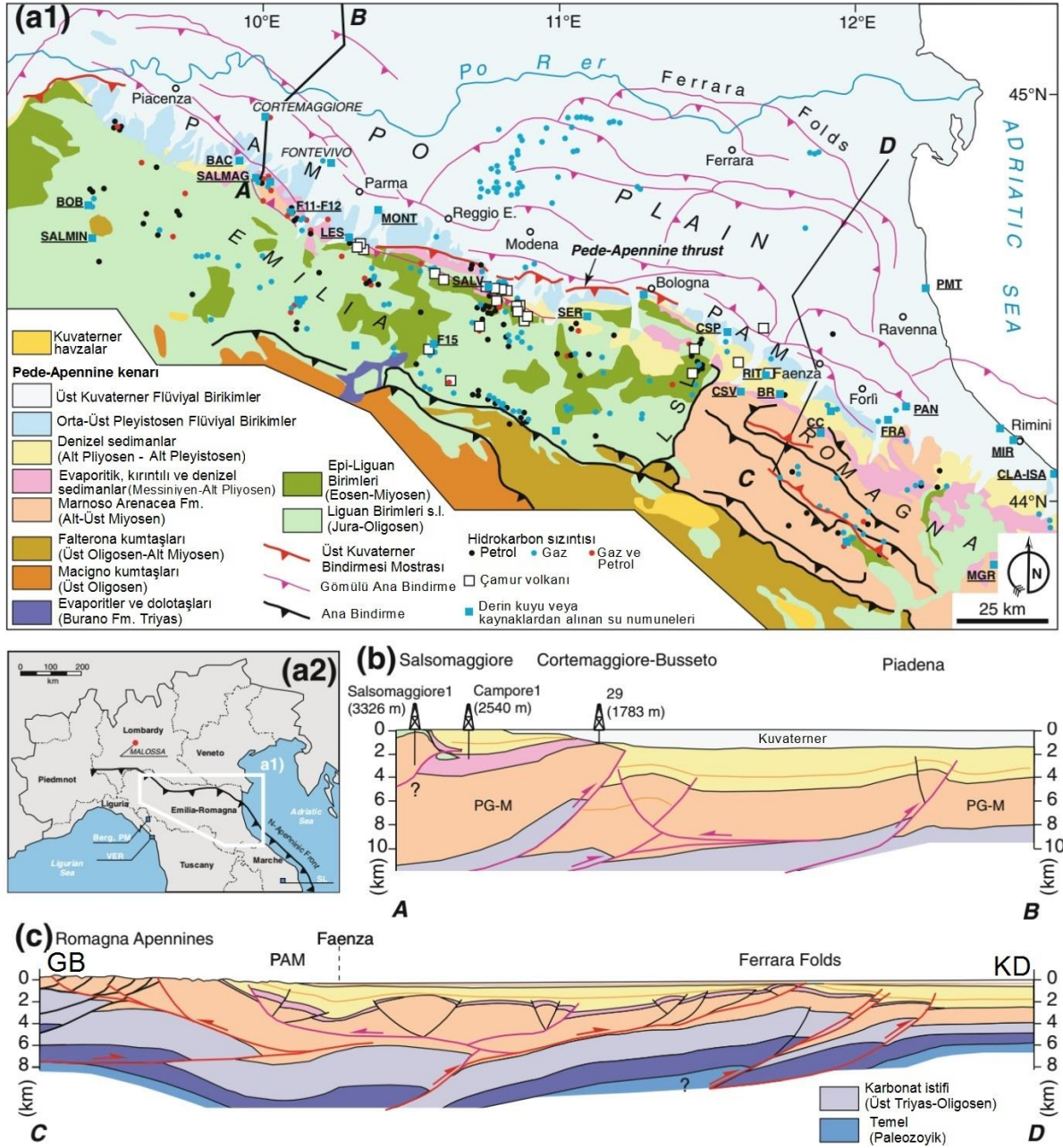
Şekil 3.2. Azerbaycan çamur volkanlarından çeşitli görüntüler (Mazzini ve ark., 2009)





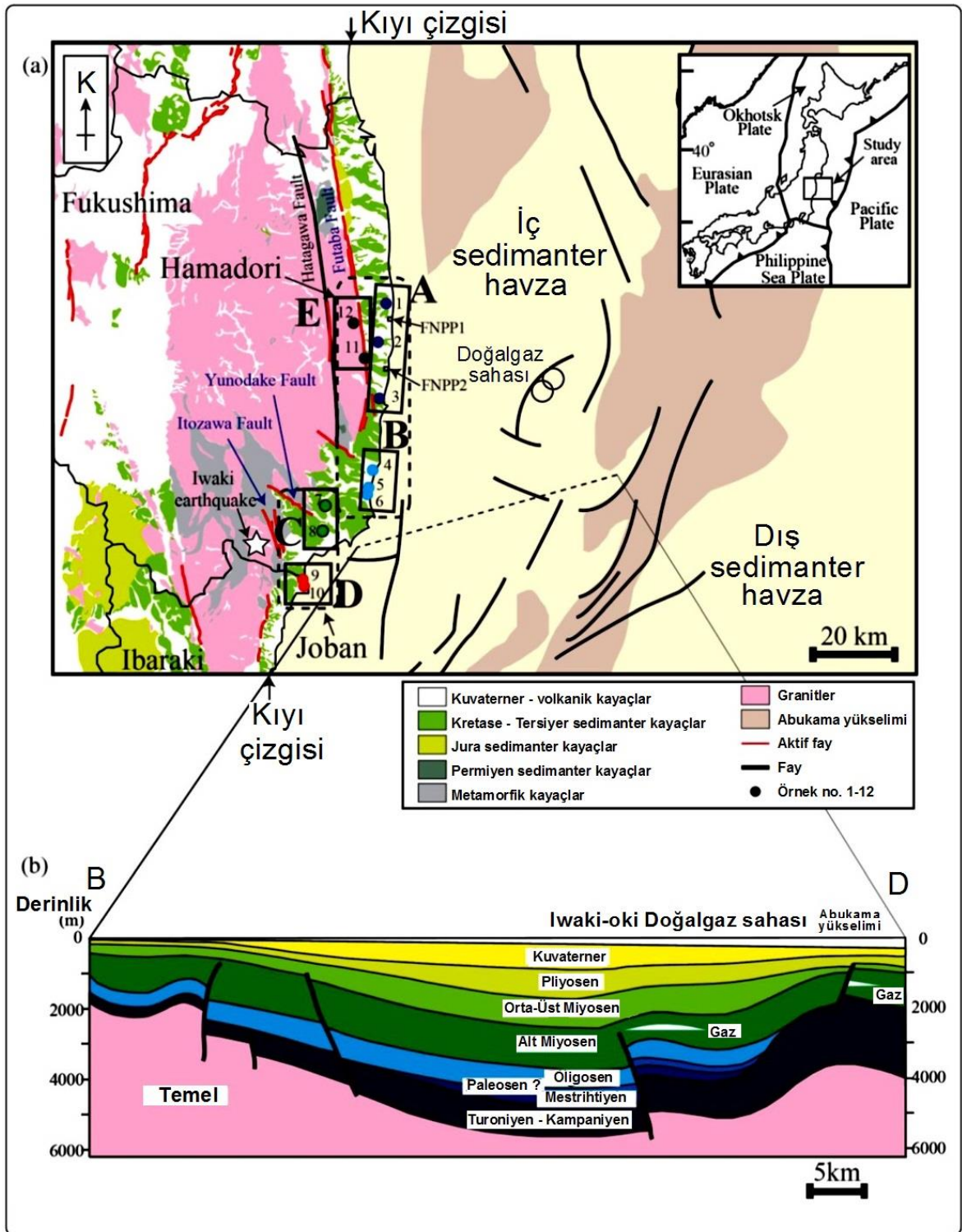
Şekil 3.3. Batı Türkmenistan'daki sediman (çamur ve kum) volkanı oluşumunun ve tüketilmesinin evrimsel süreci (Oppo ve Capozzi, 2015).

Boschetti ve ark. (2011), Avrupa'daki önemli bir petrollü havza olan Po havzasındaki (İtalya) acı, tuzlu ve salamura yüzey ve kuyu sularındaki yüksek miktardaki iyotun kaynağının denizel organik maddenin ayrışması olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 3.4). Gömülme ve diyajenez sırasında organik maddenin ayrışmasının sulara yüksek iyot içeriğine, havzada hidrokarbon türümüne ve çözülmüş sülfat tüketimine sebep olduğu belirtilmiştir. Po havzasının tuzlu ve salamura sularındaki iyot içeriğinin, organik madde ayrışmasının çok aktif olduğu Peru kıta kenarı gözenek sularının iyot içerikleri ile karşılaştırılabilir olmasının dikkat çekici olduğu vurgulanmıştır. Çoğu deniz organizması için zehirleyici olan penesalin paleoortamın salamura sularının, sedimanter havzalarda gömüldükten sonra (derinlikteki düşük redoks koşullarında) kıta kenarlarındaki gözenek sularına benzer şekilde oldukça yüksek iyot (140 mg/lit) içeriğine ulaştığı belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca, Po havzasındaki (İtalya) çamur volkanları da ele alınmıştır. Havzadaki jeolojik birimler (kumtaşları vb.) dikkate alındığında, iyotça zengin suların havzadaki çamur volkanları ile ilişkili olduğu söylenebilir (Şekil 3.3 ve 3.4).



Şekil 3.4. Po havzasındaki (İtalya) iyotça zengin sular ve bölgedeki hidrokarbon sızıntıları (Boschetti ve ark., 2011)

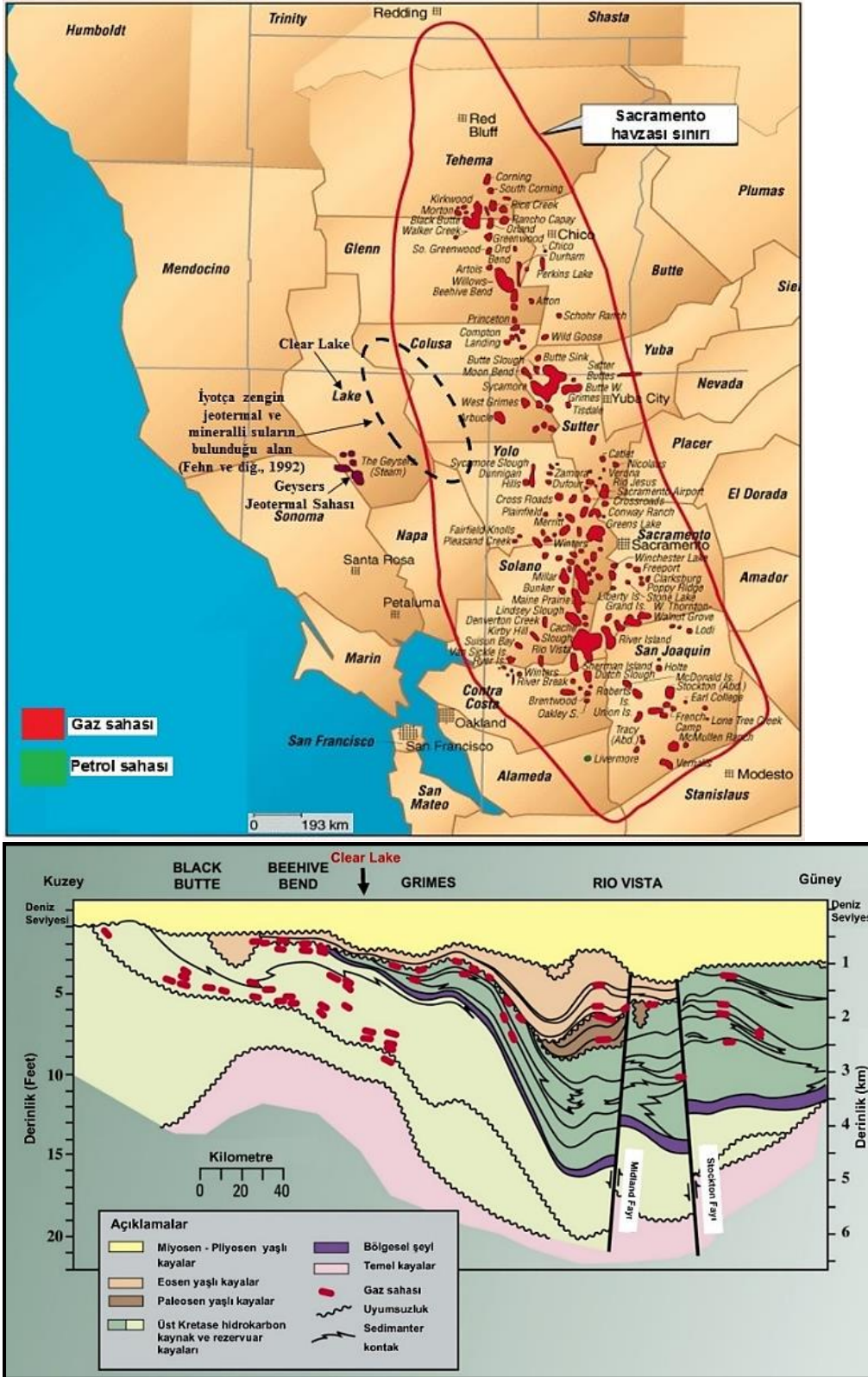
Togo ve ark. (2014), Joban ve Homadori petrolü havzalarındaki (Japonya) iyotça zengin sıcak suların, dalma-batma zonu altındaki sedimanlarla ilişkili bir yitim zonundaki manto kamalanması yoluyla göç etmiş iyotça zengin akışkanlar olabileceğini belirtmişlerdir (Şekil 3.5). Çalışmada önerilen model, Muramatsu ve ark. (2004) ve Synder ve Fehn (2002) modelleri ile uyumludur. İyotça zengin jeotermal suların Iwaki-oki doğalgaz sahasından Land (1991) ve Stueber ve ark. (1993) modelleri (Şekil 2.6) ile uyumlu olarak göç etmiş olan iyotça zengin paleodenez suları ile karışmış sular oldukları anlaşılmaktadır.



Şekil 3.5. Joban - Hamadori havzalarındaki (Japonya) iyotça zengin sıcak suların kaynağı için kavramsal model (Togo ve ark., 2014)

Fehn ve ark. (1992) çalışmasında, petrolü Sacramento havzasındaki (ABD) Clear Lake bölgesindeki iyotça zengin jeotermal kaynaklar, mineralli sular, formasyon suları ve serpantinleşme kaynaklarındaki iyotun aynı kökenli ve organik maddece zengin kayalardan türediğini belirlemişlerdir (Şekil 3.6). İyotça zengin mineralli suların, meteorik sular tarafından seyreltilmiş formasyon suları olduğu bildirilmiştir. Bazı su kaynaklarında, hidrokarbonlar tespit edilmiştir. Suların, Sacramento havzasındaki doğalgaz sahalarından göç

eden iyotça ve hidrokarbonlarca zengin rezervuar suları ile Land (1991) ve Stueber ve ark. (1993) modellerine (Şekil 2.6) uygun olarak karışmış sular oldukları anlaşılmaktadır.



Şekil 3.6. Sacramento havzasındaki (ABD) iyotça zengin sıcak suların kaynağı için kavramsal model (MacKevett, 1998; USGS, 2007; Fehn ve ark., 1992'den düzenlenmiştir)

### 3.1. İyotça Zengin Yüzey ve Yeraltı Sularının Petrol Sistemleri ile İlişkisinin Belirlenmesi

Deniz suyunda iyot konsantrasyonları düşük iken ( $0.05 \text{ mg/l}$ ;  $I/Cl = 2.6 \times 10^{-6}$ ), petrol sahası suları litre başına birkaç veya yüzlerce miligram iyot içerebilir ( $I/Cl > 10^{-5}$ ). Deniz suyundaki düşük  $I/Cl$  oranı ile çoğu petrol sahası ve tuzlu derin havza suyundaki yüksek  $I/Cl$  oranları, bu tuzlu su kaynakları arasında farklılık yaratabilir (Reichter ve Kreither, 1993).  $I/Cl$  oranları, Lloyd ve ark. (1982) tarafından güncel tuzlu suları ( $I/Cl$  oranı:  $10^{-5} - 10^{-6}$ ) fosil tuzlu sulardan ( $I/Cl$  oranı  $> 10^{-5}$ ) ayırmak için iki İngiltere tebeşirtaşı akiferinde kullanılmıştır. Çalışmada iyot, tuzlu su karakterizasyonu için muhtemel bir parametre olarak seçilmiş olsa da, çalışma sonucunda ilginç olarak iyi bir seçim olduğunu kanıtlamıştır. Bu çalışmada, iyotun ve göreceli olarak klor zenginleştirilmesinin, yeraltı suyu hareketliliği nedeniyle organik maddece zengin tebeşirtaşı ile yeraltı suyu arasındaki iyot değişimi olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Kim ve ark. (2006),  $I/Cl$  oranı ile güncel meteorik ve organik madde içeren fosil deniz sular arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir.  $I/Cl$  oranları, Whittemore ve ark. (1981) tarafından evaporitlerden türeyen tuzlu sular ile petrol sahası sularını ayırt etmek için kullanılmıştır. Çalışma sonucunda,  $I/Cl$  oranının kullanılmasının genellikle petrol sahası sularının ayırt edilmesinde en iyi yöntem olduğu belirtilmiştir. Bir havzada bulunan petrol ve doğalgaz sahası sularının meteorik sular ile seyrelmesi veya tuzlu sular ile karışması durumunda dahi, seyrelen veya karışan petrol ve doğalgaz sahası suyunda  $I/Cl$  oranı çoğunlukla korunur ve diğer su kaynaklarının  $I/Cl$  oranlarından yüksektir (Lemay ve Konhauser, 2006).

Harkness ve ark. (2015), Marcellus ve Fayetteville şeyl formasyonları şeyl petrolü ve kaya gazı üretim geri dönüş akışkanları ve konvensiyonel petrol ve doğalgaz sahalarından üretilen suların  $I/Cl$  oranının deniz suyu evaporasyonu  $I/Cl$  oranından yüksek olduğunu, bu durumda petrol ve doğalgaz sahası sularındaki iyotun birincil kaynaktan (denizsuyu evaporasyonundan) daha ziyade ikincil bir kaynaktan (formasyonda bulunan organik madde içerisindeki iyotun salıverilmesinden) kaynaklandığını belirtmişlerdir. Collins (1969) ve Worden (1996), sedimanter kayalar içerisinde bulunan organik maddedeki iyot miktarının, formasyon suyunun iyot içeriği ve  $I/Cl$  oranı üzerinde baskın kontrolü olduğunu belirtmişlerdir. Petrol ve doğalgaz sahası sularının  $I/Cl$  oranlarının da diğer su tiplerinden yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 3.1 ve 3.2). Lu ve ark. (2015) organik maddece zengin şeyllerin sığ yeraltı suları üzerindeki etkisini belirlemek için  $I/Cl$  oranının iyi bir izleyici olduğunu gösteren detaylı bir çalışma yapmışlardır. Whittemore ve ark. (1981), Lloyd ve ark. (1982), Lemay ve Konhauser (2006), Harkness ve ark. (2015) ve Lu ve ark. (2015) çalışmaları, petrol ve doğalgaz sahası sularının meteorik ve tuzlu sular ile seyrelme ve karışma durumlarını  $I/Cl$  oranları üzerinden inceleyen önemli çalışmalardır.

İncelenen havzalardaki iyotça zengin yüzey ve yeraltı suların petrol ve doğalgaz yatakları ile ilişkilerini belirlemek amacıyla suların  $I/Cl$  oranı ile  $Cl$  içeriğini esas alan Özdemir (2018d) "*Petrol ve Doğalgaz Sahası Suyu Ayırma Grafiği*" kullanılmıştır (Şekil 3.7). Bu grafik, incelenen petrolü havzalardaki  $\leq 1 \text{ mg/l}$  iyot bulunduğu tespit edilen su kaynaklarının da petrol ve doğalgaz yatakları ile ilişkisinin değerlendirilebilmesini olanaklı kılmıştır. İncelenen petrolü havza sularındaki iyot miktarları, Özdemir (2018a) çalışmasında belirtildiği gibi çoğunlukla  $> 1 \text{ mg/l}$ 'dir (Çizelge 3.3). Bu nedenle, yüzey ve yeraltı sularındaki iyotun kaynağı, organik maddece zengin sedimanter kayalardır ve bu iyotça zengin sular buldukları havzalardaki petrol ve doğalgaz yatakları ile ilişkilidirler (Şekil 3.7a). İncelenen havzalardaki iyotça zengin suların hiçbirisi, denizsuyu evaporasyonu veya halit çözünmesi sonucunda oluşmamıştır (Şekil 3.7b).

Çizelge 3.1. Bazı düşük tuzlu petrol ve doğalgaz üretim sahası formasyon sularının tuzluluk değerleri ve I/Cl oranları (Özdemir, 2018a).

Petrol sahası / bölgesi	Toplam Tuzluluk (mg/lt)	I (mg/lt)	Cl (mg/lt)	I/Cl Oranı (x 10 <sup>-5</sup> )
Renqie (Çin, dev saha)	178	-	43	-
Gudao, Shengli (Çin, dev saha)	3228	-	1036	-
Shengli (Çin, dev saha)	17960	-	10402	-
Daqang (Çin, dev saha)	16316	-	7896	-
Furrial-Musipan (Venezuela, dev saha)	5643	-	1780	-
Prudhoe Bay (ABD, dev saha)	18863	16.5	9270	177.9
Yarudei bölgesi (Rusya)	18400	7.20	10767	66.8
Severnyi Arch bölgesi (Rusya)	21779	7.35	12325	59.6
Western Khatanga bölgesi (Rusya)	8230	8.24	3877	212.5
Yamal Peninsula bölgesi (Rusya)	15788	24.26	8345	290.7
Yenise-Khatanga bölgesi (Rusya)	8936	8.47	4233	200.1
Deniz suyu	35148	0.05	19500	0.26

\* Formasyon suyu verileri: Fu ve Zhan (2009); Kurchikov ve Plavnik (2009); Novikov (2013a,b); Novikov (2012); Kokh ve Novikov (2014); Yang (2017); USGS (2017). Denizsuyu verisi: Oppo ve Capozzi (2015) alınmıştır. Dev (giant) saha: > 500 milyon varil petrol veya petrol eşdeğeri doğalgaz rezervli sahadır. Bölgelerin toplam tuzluluk değeri, bölgedeki kuyuların ortalama tuzluluk değerleridir.

Çizelge 3.2. Güneydoğu Anadolu ve Trakya havzaları petrol sahası sularının I/C oranları (iyot verisi: Özdemir, 2018a. Cl verisi: Okandan ve ark., 1994; Çelik ve Sarı, 2002; Hoşhan ve ark., 2008; Özdemir ve ark., 2018. Denizsuyu verisi: Oppo ve Capuzzi, 2015. Meteorik su verisi: Fehn ve ark., 2007a)

Saha	I (mg/lt)	Cl (mg/lt)	I/Cl oranı (x 10 <sup>-5</sup> )
Raman	1.43	6950	20.6
Batı Raman	1.62	59336	2.7
Garzan	0.92	14838	6.2
Adıyaman	0.53	7141	7.4
Batı Fırat	2.33	15297	15.2
Beşikli	1.93	16851	11.5
Çemberlitaş	1.04	4856	21.4
Karakuş	1.51	12090	12.5
Güney Karakuş	2.10	12596	16.7
Kuzey Karakuş	0.65	15000	4.3
İkizce	3.39	8422	40.3
Çamurlu	0.45	5633	8.0
Kuzey Osmaniye	0.37	12980	2.9
Vakıflar	0.56	3601	15.6
Denizsuyu	0.05	19500	0.26
Meteorik su	0.013	0.35	285.7

Dünya genelindeki petrol ve/veya doğalgaz üretim sahası sularının tamamı tuzlu değildir, ancak tamamı iyotça zengindir (Özdemir, 2018a). I/Cl-Cl grafiğinde, incelenen havzalardaki iyotça zengin suların bir kısmının tatlı sularla, bir kısmında deniz suyu ile karışmış olan petrol ve doğalgaz sahası suları olduğu görülmektedir (Şekil 3.7a). Bu durum, I/Cl grafiği ile de uyumludur. I/Cl grafiğine göre, belirlenmiş olan iyotça zengin suların büyük kısmının acı ve tuzlu tip sular olduğu görülmektedir. Bir kısmı da, salamura su sınıfındadır (Şekil 3.7b).

Çizelge 3.3. Çalışma kapsamında incelenen petrolü havzalardaki iyotça zengin yüze ve yeraltı sularının tipleri ve hidrokarbonlarla ilişkileri

Referans	Kaynak veya Kuyu Adı**	Su Tipi	I (mg/l)	Cl (mg/l)	Su Tipi (Şekil 3.7b'den)	Hidrokarbonlarla İlişki*** (Şekil 3.7a'dan)
Oppo ve ark. (2014); Oppo ve Capozzi (2015) * Su örnekleri, sıcaqsu kaynaklarından alınmıştır.	New Alakel	Doğal su kaynağı	29	9300	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	Wastern Porsykel	Doğal su kaynağı	31	13471	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	Pink Porsykel	Doğal su kaynağı	43	27651	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	Boyadag	Doğal su kaynağı	54	106350	Salamura	Petrol sahası suyu
Togo ve ark. (2014) * Su örnekleri, sıcaqsu kaynak ve kuyularından alınmıştır.	1	Formasyon suyu	2.5	13258.3	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	2	Formasyon suyu	8.8	9837.4	Acı	Petrol sahası suyu
	3	Formasyon suyu	6.2	11875.8	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	4	Formasyon suyu	0.4	2534.7	Acı	Tatlı su ile karışmış petrol sahası suyu
	5	Formasyon suyu	5.6	14640.9	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	6	Formasyon suyu	0.8	2430.1	Acı	Tatlı su ile karışmış petrol sahası suyu
	7	Formasyon suyu	0.4	654.6	Acı	Tatlı su ile karışmış petrol sahası suyu
	8	Formasyon suyu	0.8	1278.6	Acı	Tatlı su ile karışmış petrol sahası suyu
	9	Formasyon suyu	7.2	7196.4	Acı	Petrol sahası suyu
	10	Formasyon suyu	5.5	6593.7	Acı	Petrol sahası suyu
Boschetti ark. (2011) * Su örnekleri, soğuksu kaynaklarından alınmıştır. MONT1, SL4, 27SALMAG1 ve 210SALMAG1 kodlu örnekler ise, petrol kuyularından alınmıştır.	BAC1	Doğal su kaynağı	0.87	330	Acı	Tatlı su ile karışmış petrol sahası suyu
	F11	Doğal su kaynağı	0.38	321	Acı	Tatlı su ile karışmış petrol sahası suyu
	MIR1	Doğal su kaynağı	1.79	750	Acı	Petrol sahası suyu
	MGR	Doğal su kaynağı	1.21	1460	Acı	Petrol sahası suyu
	F15_02	Doğal su kaynağı	0.22	4059	Acı	Tuzlu su ile karışmış petrol sahası suyu
	SER1	Doğal su kaynağı	0.64	4313	Acı	Tatlı su ile karışmış petrol sahası suyu
	BOB1	Doğal su kaynağı	1.07	5909	Acı	Petrol sahası suyu

Çizelge 3.3'ün devamı

Referans	Kaynak veya Kuyu Adı**	Su Tipi	I (mg/lt)	Cl (mg/lt)	Su Tipi (Şekil 3.7b'den)	Hidrokarbonlarla İlişki*** (Şekil 3.7a'dan)
Boschetti ark. (2011) * Su örnekleri, soğuksu kaynaklarından alınmıştır. MONT1, SL4, 27SALMAG1 ve 210SALMAG1 kodlu örnekler ise, petrol kuyularından alınmıştır.	CLA1	Doğal su kaynağı	1.88	6622	Acı	Petrol sahası suyu
	PAN1	Doğal su kaynağı	2.13	7234	Acı	Petrol sahası suyu
	PMT1	Doğal su kaynağı	2.65	8422	Acı	Petrol sahası suyu
	CSV1	Doğal su kaynağı	138	7981	Acı	Petrol sahası suyu
	PM2	Doğal su kaynağı	0.2	8589	Acı	Tuzlu su ile karışmış petrol sahası suyu
	CSV2	Doğal su kaynağı	18	8660	Acı	Petrol sahası suyu
	SALV1	Doğal su kaynağı	20.5	8490	Acı	Petrol sahası suyu
	BERG1	Doğal su kaynağı	0.73	9848	Acı	Tatlı su ile karışmış petrol sahası suyu
	VER01	Doğal su kaynağı	0.28	9781	Acı	Tuzlu su ile karışmış petrol sahası suyu
	BERG2	Doğal su kaynağı	0.11	9902	Acı	Tuzlu su ile karışmış petrol sahası suyu
	F12	Doğal su kaynağı	24	10307	Acı	Petrol sahası suyu
	SALMIN1	Doğal su kaynağı	2.4	10867	Acı	Petrol sahası suyu
	ISA1	Doğal su kaynağı	8.24	13822	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	RIT1	Doğal su kaynağı	60	18882	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	CSP1	Doğal su kaynağı	147	20206	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	CSP2	Doğal su kaynağı	59	19969	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	CC1	Doğal su kaynağı	17	26421	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	BR1	Doğal su kaynağı	8.9	29444	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	SL13	Doğal su kaynağı	16	45666	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	FRA2	Doğal su kaynağı	32	44488	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	FRA2As	Doğal su kaynağı	29	47394	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	FRA1	Doğal su kaynağı	101	51026	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	MONT1	Formasyon suyu	72	73015	Salamura	Petrol sahası suyu
	SL4	Formasyon suyu	90	74374	Salamura	Petrol sahası suyu
27SALMAG1	Formasyon suyu	111	83403	Salamura	Petrol sahası suyu	
210SALMAG1	Formasyon suyu	97	96108	Salamura	Petrol sahası suyu	



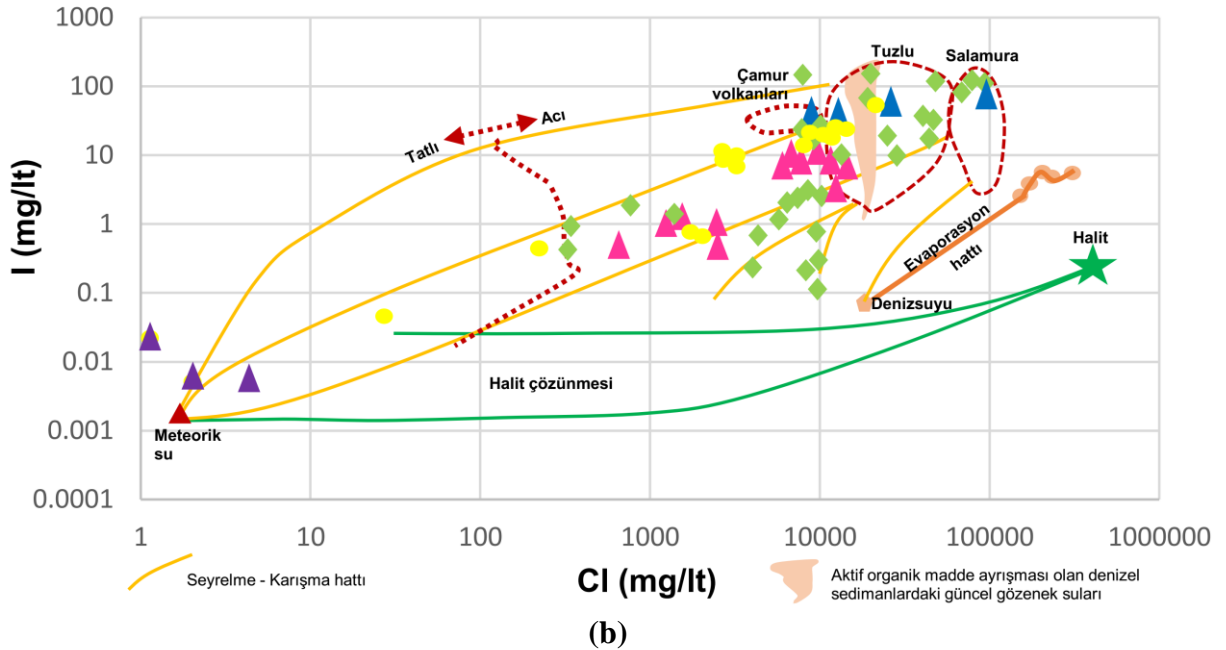
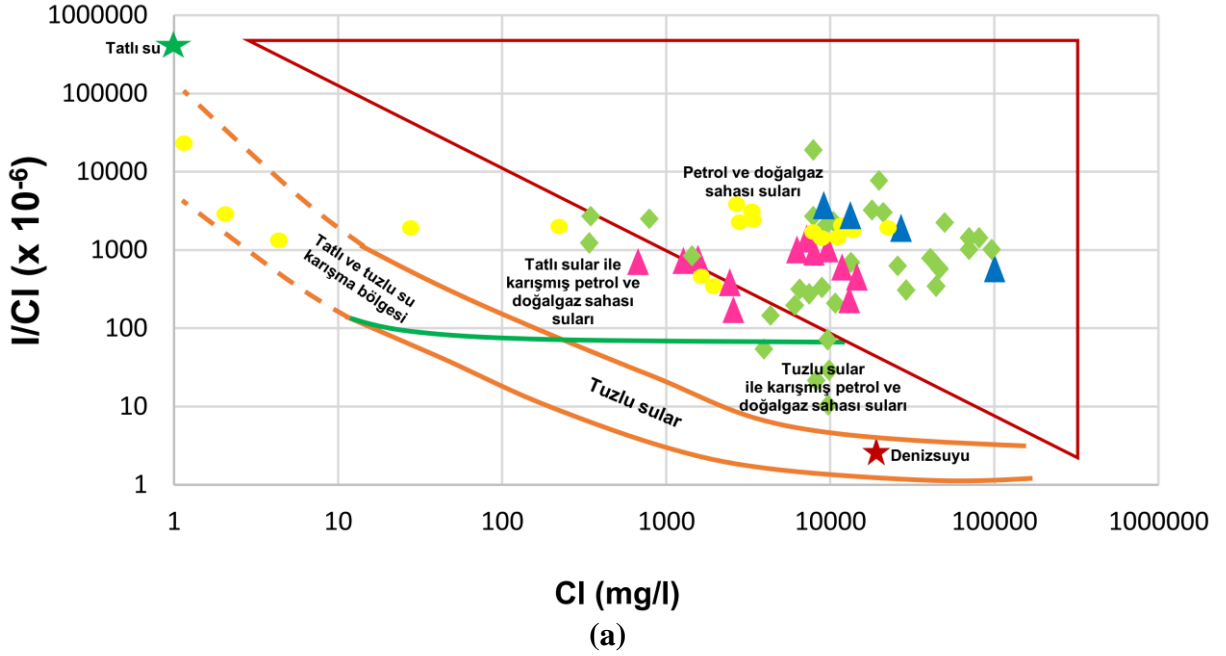
Çizelge 3.3'ün devamı

Referans	Kaynak veya Kuyu Adı**	Su Tipi	I (mg/l)	Cl (mg/l)	Su Tipi (Şekil 3.7b'den)	Hidrokarbonlarla İlişki*** (Şekil 3.7a'dan)
Fehn ve ark. (1992) * Formasyon suları, ılık ve sıcak yüzey suyu örneklerinden tespit edilmiştir. Diğer örnekler, soğuksu kaynaklarından alınmıştır.	Bartlett	Doğal su kaynağı	0.022	1	Tatlı	Petrol sahası suları ile ilişkide değil
	Roadside	Doğal su kaynağı	0.005	1.8	Tatlı	Petrol sahası suları ile ilişkide değil
	Red Elephant	Doğal su kaynağı	0.005	3.9	Tatlı	Petrol sahası suları ile ilişkide değil
	Allen Spring	Doğal su kaynağı	0.046	25.2	Tatlı	Tatlı su ile karışmış petrol sahası suyu
	Spring Four	Doğal su kaynağı	0.4	215	Tatlı	Tatlı su ile karışmış petrol sahası suyu
	Bathhouse	Minerali su kaynağı	0.76	1700	Acı	Tatlı su ile karışmış petrol sahası suyu
	Soap Spring	Minerali su kaynağı	0.64	1977	Acı	Tatlı su ile karışmış petrol sahası suyu
	Chalk Mount 1	Minerali su kaynağı	9.75	2730	Acı	Petrol sahası suyu
	Baker	Minerali su kaynağı	8.6	2818	Acı	Petrol sahası suyu
	Chalk Mount 2	Minerali su kaynağı	7.3	3090	Acı	Petrol sahası suyu
	Grizzly	Minerali su kaynağı	8.8	3153	Acı	Petrol sahası suyu
	Blank Spring	Formasyon suyu	12.4	8560	Acı	Petrol sahası suyu
	Spring One	Formasyon suyu	15.55	8730	Acı	Petrol sahası suyu
	Wilbur 1	Formasyon suyu	19.6	10804	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	Wilbur 2	Formasyon suyu	20.5	11069	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	Backside	Formasyon suyu	16	11671	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	Tiger	Formasyon suyu	19.9	12124	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	Elgin	Formasyon suyu	23.5	11976	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	Jones	Formasyon suyu	24.1	12750	Tuzlu	Petrol sahası suyu
	Elbow	Formasyon suyu	23.1	13756	Tuzlu	Petrol sahası suyu
Complexion	Serpantinleşme suyu	42	23078	Tuzlu	Petrol sahası suyu	

\*\* Kaynak ve kuyu adları, referans çalışmalardan alınmıştır. \*\*\* Bu çalışmada belirlenmiştir.

İçeriğinde  $\leq 1$  mg/l iyot bulunan su numuneleri üzerinde yapılacak  $^{129}\text{I}/\text{I}$  iyot izotop analizleri, sulardaki iyotun kaynağının (Reich ve ark., 2013) ve su yaşının dolayısıyla hidrokarbonların yaşının (Fehn ve ark., 2007b) belirlenmesinde kullanılabilir. Suların Br/I oranları (Worden, 1996 ve Hummel, 2011 çalışmaları) ile karasal veya denizel kökenli olup olmadığı yönelik değerlendirmelerde karar verilmesini sağlayacaktır. Deniz (petrol) ve karadan (kömür) türemiş organik maddelerin Br/I oranları aynı değildir. Organik maddece zengin ortamlardaki denizel kaynak kayalar ile karasal kaynak kayaları ayırt etmek için Kendrick ve ark. (2011) ve Hummel (2011) çalışmalarında Br/I oranı kullanılmıştır. İyot

miktarı, denizel ortamda daha yüksektir. Karasal ortamlarda ise, daha düşüktür. Karasal bir organik maddece ortam, daha yüksek Br/I oranlarına sahip iken denizel organik maddece zengin bir ortam yüksek iyot içeriği ve düşük Br/I oranları sergileyecektir. Hidrokarbonları türetmiş olan kerojen tipini belirlemek için I/Br oranını esas alan Özdemir (2018a) grafiği kullanılabilir.



\* Sarı renkli daireler: Sacramento (ABD) havzası minerali, jeotermal ve serpantinleşme suları, eflatun renkli üçgenler: Sacramento havzası (ABD) meteorik suları, mavi renkli üçgenler: Batı Hazar (Türkmenistan) havzası suları, pembe renkli üçgenler: Joban - Hamadori havzası (Japonya) suları, yeşil renkli baklava dilimleri: Po havzası (İtalya) sularıdır.

Şekil 3.7. (a) I/Cl-Cl (Özdemir, 2018d) oranı ve (b) I/Cl oranı (Boschetti ve ark., 2011) grafikleri.

Hidrokarbonların Karbon Tercih İndeksi (CPI), gaz kromatogramlarındaki piklerin yükseklikleri ölçülerek hesaplanmaktadır. CPI, hidrokarbonların kaynağının bir göstergesidir

(Özdemir, 2018b). Denizel kökenli hidrokarbonlar (petrol) ile karasal kökenli hidrokarbonların (kömür) CPI değerleri farklıdır. Özdemir (2018e) çalışmasında Karbon Tercih İndeksi (CPI), suda TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) analizi verilerinden sudaki hidrokarbonların organik madde tipi, çökeltme ortamı ve ısıl olgunluğunun belirlenmesinde kullanılmıştır. Özdemir (2018c) çalışmasında, kaya numuneleri üzerinde yapılan tüm klasik petrol jeokimyası analiz (gaz kromatografi, gaz kromatografisi kütle spektrometrisi, piroliz vb.), yöntem ve yorumlarının, hidrokarbon içeren su numuneleri üzerinde de bir bölgenin petrol potansiyelinin değerlendirilmesinde kullanılabileceği belirtilmiştir.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, iyotça zengin yüzey ve yeraltı sularının oluşum mekanizmaları ve iyotça zengin sular ile petrol sistemleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Bu amaçla, iyotça zengin yüzey ve yeraltı sularına ait yayınlanmış hidrojeokimyasal verileri bulunan Batı Hazar (Azerbaycan), Doğu Hazar (Türkmenistan), Sacramento (ABD), Po (İtalya) ve Joban - Hamadori (Japonya) petrolü havzaları seçilmiştir. İncelenen petrolü havza sularındaki iyot miktarları, çoğunlukla  $> 1$  mg/l'tir. Bu nedenle, yüzey ve yeraltı sularındaki iyotun kaynağı, organik maddece zengin sedimanter kayaçlardır ve bu iyotça zengin sular buldukları havzalardaki petrol ve doğalgaz yatakları ile ilişkilidirler. İyotça zengin suların bir kısmının tatlı sularla, bir kısmında deniz suyu ile karışmış olan petrol ve doğalgaz sahası suları olduğu görülmektedir. İyotça zengin suların büyük kısmı acı ve tuzlu tip su, bir kısmı da salamura su sınıfındadır. İyotça zengin tuzlu petrol ve doğalgaz sahası suları, tatlı sular ile karışarak iyotça zengin acı su tipini oluşturmuştur. İncelenen havzalardaki iyotça zengin suların hiçbirisi, denizsuyu evaporasyonu veya halit çözünmesi sonucunda oluşmamıştır.

Po (İtalya), Batı Hazar (Azerbaycan), Doğu Hazar (Türkmenistan) havzalarındaki iyotça zengin sular, havzadaki çamur volkanları ve petrol sistemleri ile ilişkilidir. Joban ve Homadori petrolü havzalarındaki (Japonya) iyotça zengin sular, Iwaki-oki doğalgaz sahasından göç etmiş olan iyotça zengin paleodeniz suları ile karışmış sulardır. Sacramento havzasının (ABD) Clear Lake bölgesindeki iyotça sular, doğalgaz sahalarından göç eden iyotça zengin rezervuar suları ile karışmış sulardır. İyotça zengin bu suların bazılarında, öncel çalışmalarda hidrokarbonlarda tespit edilmiştir. Petrol ve doğalgaz yatakları içeren bu havzaların yüzey ve yeraltı sularındaki iyotun zenginleşmesinin sebebi, derinlerdeki petrol ve doğalgaz yataklarından tektonik, volkanik ve diğer jeolojik olaylar etkisi ile yüzeye ve yüzeye yakın bölümlere göç eden iyotça zengin rezervuar suları ve hidrokarbonlardır. İncelenen petrolü havzalardaki soğuk ve sıcak yüzey ve yeraltı sularındaki iyot, petrol ve doğalgaz sahası sularındaki iyot ile aynı kökenlidir ve organik maddece zengin kayaçlardan türemiştir. Dolayısıyla, incelenen petrolü havzaların jeolojik ve hidrojeokimyasal verileri, iyotça zengin yüzey ve yeraltı suları (bu sular, aynı zamanda petrol hidrokarbonlarınca da zengindir) ile petrol sistemleri arasındaki yakın ilişkiyi kanıtlamaktadır. Bu yakın ilişki, soğuk ve sıcak yüzey ve yeraltı sularında yapılacak iyot analizleri ile petrol ve doğalgaz potansiyeli bilinmeyen bir havzanın potansiyelinin değerlendirilebileceğini göstermektedir. Bu ilişki, gelecek arama hedeflerinin belirlenmesi açısından da önemlidir.

## **Kaynakça**

- Allexan S., Fausnaugh J., Goudge C., Tedesco S., 1986. The Use of Iodine in Geochemical Exploration for Hydrocarbons. *Assoc. of Petroleum Geochemical Explorationist*, II, 1, 12/86: 71-93
- Birkle P., 2005. Compositional Link Between Thermal Fluids in Mexican Deep Reservoirs. *Proceedings World Geothermal Congress 2005 Antalya, Turkey, 24-29 April 2005*
- Bohlke J.K., Irwin J.J., 1992. Laser Microprobe Analyses of Cl, Br, I and K in Fluid Inclusions: Implications for Sources of Salinity in Some Ancient Hydrothermal Fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 201-225
- Bojarski L., 1970. Die Anwendung der Hydrochemischen Klassifikation bei Sucharbeiten auf Erdöl. 2. *Angew. Geol.*, 16:123-125 (in Collins, A.G, 1975. *Geochemistry of Oilfield Waters. Developments in Petroleum Science*, 1, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 496 p.)
- Boschetti T., Toscani L., Shouakar-Stash O., Iacumin P., Venturelli G., Mucchino C., Frappe S.K., 2011. Salt Waters of the Northern Apennine Foredeep Basin (Italy): Origin and Evolution. *Aquatic Geochemistry*, 17: 71-108
- Campos J.C., Borges R.M.H., Filho A.M.O., Nobrega R., Sant'Anna Jr. G.L., 2002. Oilfield Wastewater Treatment by Combined Microfiltration and Biological Processes. *Water Research*, 36, 95-104
- Chen J., Liu D., Peng P., Ning C., Xiaolin H., Baoshou Z., 2016. Iodine-129 Chronological Study of Brines from an Ordovician Paleokarst Reservoir in the Lunnan Oilfield, Tarim Basin. *Applied Geochemistry*, 65: 14-21
- Collins A.G., 1969. Chemistry of Some Anadarko Basin Brines Containing High Concentration of Iodine. *Chemical Geology*, 4: 169-187
- Collins A.G., Egleeson G.C., 1967. Iodine Abundance in Oilfield Brines in Oklahoma. *Science*, 156: 934-935
- Collins A.G., Bennett J.H., Manuel O.H., 1971. Iodine and Algae in Sedimentary Rocks Associated with Iodine Rich Brines. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 82: 2607-2610
- Collins A.G, 1975. *Geochemistry of Oilfield Waters. Developments in Petroleum Science-1*, Elsevier, 496 p.
- Cosgrove M.E., 1970. Iodine in Bituminous Kimmeridge Shale of the Dorset Coast in England. *Geochim. Cosmochim. Acta*: 34, 830-836
- Coustau H., 1977. Formation Waters and Hydrodynamics. *Journal of Geochemical Exploration*, 7: 213-241
- Çelik M., Sarı A., 2002. Geochemistry of Formation Waters from Upper Cretaceous Calcareous Rocks of Southeast Turkey. *Journal Geological Society of India*. 59: 419-430

- Dean G.A., 1963. The Iodine Content of Some New Zealand Drinking Waters with A Note on the Contribution from Sea Spray to the Iodine in Rain. *New Zealand J. Science*, 6: 208-214
- Djunin V.I. and Korzun A.V., 2010. *Hydrogeodynamics of Oil and Gas Basins*. Springer Science+Business Media B.V., DOI 10.1007/978-90-481-2847-1, 395 p.
- Edmunds W.M., 1973. Trace Element Variations Across an Oxidation-Reduction Barrier in A Limestone Aquifer. *Proceedings of Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry*, Tokyo, 7-9 September 1970, 500-526
- Elderfield H., Truesdale V.W., 1980. On the Biophilic Nature of Iodine in Sea Water. *Earth Planet. Sci. Lett.* 50: 105-111
- Eroğlu A., Aksoy N., 2003. Jeotermal Suların Kimyasal Analizi. VI. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi Bildiriler Kitabı, 143-183
- Fabryka-Martin J.T., 1984. Natural Iodine-129 As Environmental Tracer. University of Arizona. MSc. Thesis, 149 p.
- Fabryka-Martin J.T., Bentley H., Elmore D. and Airey P.L., 1985. Natural Iodine-129 As Environmental Tracer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 337-347
- Fabryka-Martin J.T., Davis S.N. and Elmore D., 1987. Applications of  $^{129}\text{I}$  and  $^{36}\text{Cl}$  in Hydrogeology. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B29: 361-371
- Fehn U., 2012. Tracing Crustal Fluids: Applications of Natural  $^{129}\text{I}$  and  $^{36}\text{Cl}$ . *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 40: 45-67
- Fehn U., Snyder G.T., 2003. Origin of Iodine and  $^{129}\text{I}$  in Volcanic and Geothermal Fluids from the North Island of New Zealand: Implications for Subduction Zone Processes. *Economic Geology, Special Publications*, 10: 159-170
- Fehn U., Moran J.E., Snyder G.T., Muramatsu Y., 2007a. The Initial  $^{129}\text{I}/\text{I}$  Ratio and the Presence of “Old” Iodine in Continental Margins. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 259: 496-502
- Fehn U., Snyder G.T., Muramatsu Y., 2007b. Iodine as A Tracer of Organic Material:  $^{129}\text{I}$  Results from Gas Hydrate Systems and Fore Arc Fluids. *Journal of Geochemical Exploration*. 95(1-3): 66-80
- Fehn U., Snyder G.T., 2003. Origin of Iodine and  $^{129}\text{I}$  in Volcanic and Geothermal Fluids from the North Island of New Zealand: Implications for Subduction Zone Processes. *Economic Geology, Special Publications*, 10: 159-170
- Fehn U., Peters E.K., Tullai-Fitzpatrick S., Kubik P.W., Sharma P., Teng R.T.D., Gove H.E., Elmore D., 1992.  $^{129}\text{I}$  and  $^{36}\text{Cl}$  Concentrations in Waters of the Eastern Clear Lake Area, California: Residence Times and Source Ages of Hydrothermal Fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 2069-2079
- Fehn U., Tullai-Fitzpatrick S., Teng R.T.D., Gove H.E., Kubik P.W., Sharma P., Elmore D., 1990. Dating of Oil Field Brines Using  $^{129}\text{I}$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B52*: 446-450

- Fehn U., Tullai S., Teng R.T.D., Elmore D., Kubik P.W., 1987. Determination of  $^{129}\text{I}$  in Heavy Residues of Two Crude Oils. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, B52: 446-450
- Fu Y., Zhan H., 2009. On the Origin of Oil-Field Water in the Biyang Depression of China. *Environmental Geology*, 58: 1191-1196
- Fuge R., Johnson C.C., 1986. The Geochemistry of Iodine - A Review. *Environ. Geochem. Health*. 8(2): 31-54
- Gallagher A.V., 1984. Iodine: A Pathfinder for Petroleum Deposits. in *Unconventional Methods in Exploration III*, Southern Methodist University, Dallas, TX, pp. 148-159
- Ginis Y.V., 1966. Hydrogeological Conditions and Hydrochemistry of Iodine-Bromine Waters in the Kura Lowlands and Prospects of Exploration for New Fields. Dissertation. Baku
- Gieskes J.M., Mahn C., 2007. Halide Systematics in Interstitial Waters of Ocean Drilling Sediment Cores. *Appl. Geochem.*, 22: 515-533
- Gordon T.L., Ikramuddin M., 1988. The Use of Iodine and Selected Trace Metals in Petroleum and Gas Exploration. *Geologic Society of America Abstracts with Programs*, 20(7): 228.
- Goudge C.K., 2007. Geochemical Exploration, Sample Collection and Survey Design in *Society of Independent Professional Earth Scientists Quarterly*, v. XXXXVIII, no. 1.
- Goudge C.K., 2009. Graystone Exploration Labs Inc, Golden, Colorado. Retrieved from [www.graystonelab.com](http://www.graystonelab.com)
- Guliev I.S., Mamedov P.Z., Feyzullayev A.A., Huseynov D.A. Kadirov F.A., Aliyeva E.H.M., Tagiyev M.F., 2003. *Hydrocarbon Systems of the South Caspian Basin*. Baku, Nafta-Press, 206 p.
- Guliev I.S., Feizullayev A.A., 1996. Geochemistry of Hydrocarbon Seepages in Azerbaijan. in D. Schumacher and M. A. Abrams, eds., *Hydrocarbon migration and its near-surface expression: AAPG Memoir 66*: 63-70
- Harkness J.S., Dwyer G.S., Warner N.R., Parker K.M., William A., Mitch W.A., Vengosh A., 2015. Iodide, Bromide and Ammonium in Hydraulic Fracturing and Oil and Gas Wastewaters: Environmental Implications. *Environ. Sci. Technol.* DOI: 10.1021/es504654n
- Harvey G.R., 1980. A Study of the Chemistry of Iodine and Bromine in Marine Sediments. *Marine Chemistry* 8: 327-332
- Hora K., 2016. Iodine Production and Industrial Applications. *IDD Newsletter*, [http://www.ign.org/newsletter/idd\\_aug16\\_iodine\\_production.pdf](http://www.ign.org/newsletter/idd_aug16_iodine_production.pdf)
- Hoşhan P., Çelik S., Çanga B., 2008. Inspection and Control of Corrosion Problems for Production Oil Wells Tubing and Rod in Adıyaman Oil Fields. *International Corrosion Symposium*, Izmir, Turkey, 13-20
- Houston S.J., 2007. *Formation Waters in Petroleum Reservoirs; Their Controls and Applications*. The University of Leeds, School of Earth and Environment, PhD Thesis, 240 p.

- Hummel S., 2011. The Use of Iodine to Characterize Formation Waters in Oil and Gas Fields. Syracuse University. MSc. Thesis, 66 p.
- İnan A., 1982. Azerbaycan'ın Çamur Volkanları. Yeryuvarı ve İnsan, 7(1): 4-5
- Jin Z., Cao J., Hu W., Zhang Y., Yao S., Wang X., Zhang Y., Tang Y., Shi X., 2008. Episodic Petroleum Fluid Migration in Fault Zones of the Northwestern Junggar Basin (Northwest China): Evidence from Hydrocarbon-Bearing Zoned Calcite Cement. AAPG Bulletin, 92, 9: 1225-1243
- Kartsev A.A., Tabasaranskii S.A., Subbota M.I., Mogilevsky G.A., 1959. Geochemical Methods of Prospecting and Exploration for Petroleum and Natural Gas (P. A. Witherspoon and W. D. Romey, eds., English translation) : Berkeley, Univ. Calif. Press, 238 p.
- Kendrick M.A., Phillips D., Wallace M., Miller J.McL., 2011. Halogens and Noble Gases in Sedimentary Formation Waters and Zn-Pb Deposits: A Case Study from the Lennard Shelf, Australia. Applied Geochemistry, 26: 2089-2100
- Kennedy H.A., Elderfiel H., 1987. Iodine Diagenesis in Pelagic Deep-Sea Sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51: 2489-2504
- Kharaka Y.K., Hanor J.S., 2007. Deep Fluids in the Continents: I. Sedimentary Basins. Treatise on Geochemistry, 5: 1-48
- Kim R., Kim J., Ryu J., Chang H., 2006. Salinization Properties of A Shallow Groundwater in A Coastal Reclaimed Area, Yeonggwang, Korea. Environmental Geology, 49: 1180-1194
- Knipe R.J., 1993. The Influence of Fault Zone Processes and Diagenesis on Fluid Flow. In: Diagenesis and Basin Development (Ed. by E. D. Horbury and A. G. Robinson), Amer. Ass. Petrol. Geol. Studies in Geology, 36: 135-154
- Knott D., 1998. Elf Details Caspian Sea Exploration Plans. Oil & Gas Journal, 96: 15
- Kokh A.A., Novikov D.A., 2014. Hydrodynamic Conditions and Vertical Hydrogeochemical Zonality of Groundwater in the Western Khatanga Artesian Basin. Water Resources, 41(4): 396-405
- Kurchikov A.R., Plavnik A.G., 2009. Clustering of Groundwater Chemistry Data with Implications for Reservoir Appraisal in West Siberia. Russian Geology and Geophysics 50: 943-949
- Kudel'sky A.V., 1977. Prediction of Oil and Gas Properties on A Basis of Iodine Content of Subsurface Waters. Geologiya Nefti i Gaza, 4: 45-49
- Land L.S., 1991. Evidence for Vertical Movement of Fluids, Gulf Coast Sedimentary Basin. Geophys. Res. Lett., 18(5): 919-922
- Lawrence S.R., Cornfordt C., 1995. Basin Geofluids. Basin Research, 7: 1-7

- Leaver J.S., Thomasson M.R. 2002. Case Studies Relating Soil-Iodine Geochemistry to Subsequent Drilling Results. in Schumacher, D., and LeSchack, L. D., eds., Surface Exploration Case Histories: Application of Geochemistry, Magnetism and Remote Sensing, AAPG Studies in Geology no. 48, and SEG Geophysical References Series no. 11: 41-57
- Lee R., Seright R., Hightower M., Sattler A., Cather M., McPherson B., Wrotenbery L., Martin D., Whitworth M., 2002. Strategies for Produced Water Handling in New Mexico. Groundwater Protection Council Produced Water Conference, [http://www.gwpc.org/meetings/special/PW%202002/Papers/Robert\\_Lee\\_PWC2002.pdf](http://www.gwpc.org/meetings/special/PW%202002/Papers/Robert_Lee_PWC2002.pdf)
- Lemay T.G., Konhauser K.O., 2006. Water Chemistry of Coalbed Methane Reservoirs. Alberta Geological Survey. Special Report 081. 354 p.
- Levinson A.A., 1980. Introduction to Exploration Geochemistry, Applied Publishing, IL, p. 924.
- Li K., Cai C., He H., Jiang L., Cai L., Xiang L., Huang S., Zhang C., 2011. Origin of Palaeo Waters in the Ordovician Carbonates in Tahe Oilfield, Tarim Basin: Constraints from Fluid Inclusions and Sr, C and O Isotopes. *Geofluids*, 11: 71-86
- Lloyd J.W., Howard K.W.F., Pacey N.R., Tellam J.H., 1982. The Value of Iodide as A Parameter in the Chemical Characterization of Groundwaters. *Journal of Hydrology*, 57: 247-265
- Liu X., Fehn U., Teng R.T.D., 1997. Oil Formation and Fluid Convection in Railroad Valley, NV: A Study Using Cosmogenic Isotopes to Determine the Onset of Hydrocarbon Migration. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 123: 356-360
- Lu Z., Hummel S.T., Lautz L.K., Hoke G.D., Zhou X., Leone J., Siegel D.I., 2015. Iodine as A Sensitive Tracer for Detecting Influence of Organic-Rich Shale in Shallow Groundwater. *Applied Geochemistry*, 60: 29-36
- Mani D., Kumar T.S., Rasheed M.A., Patil D.J., Dayal A.M., Rao T.G., Balaram V., 2011. Soil Iodine Determination in Deccan Syncline, India: Implications for Near Surface Geochemical Hydrocarbon Prospecting. *Natural Resources Research*, 20(1): 75-88
- Martin J.B., Gieskes J.M., Torres M., Kastner M., 1993. Bromine and Iodine in Peru Margin Sediments and Pore Fluids: Implications for Fluid Origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 4377-4389
- Mazzini M., Svensen H., Planke S., Guliyev I., Akhmanov G.G., Fallik T., Banks D., 2009. When Mud Volcanoes Sleep: Insight from Seep Geochemistry at the Dashgil Mud Volcano, Azerbaijan. *Marine and Petroleum Geology*, 26: 1704-1715
- Means J.L., Hubbard N.J., 1987. Short-Chain Aliphatic Acid Anions in Deep Subsurface Brines: A Review of Their Origin, Occurrence, Properties, and Importance and New Data on Their Distribution and Geochemical Implications in the Palo Duro Basin, Texas. *Org. Geochem.* 11(3): 177-191
- Moran J.E., Fehn U., Hanor J.S., 1995. Determination of Source Ages and Migration of Brines from the U.S. Gulf Coast Basin Using <sup>129</sup>I. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 5055-5069



- Moran, J.E., Fehn, U., Ray, T.D., 1998. Variations in  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  in Recent Marine Sediments: Evidence for A Fossil Organic Component. *Chem. Geol.*, 152: 193-203
- Muramatsu Y., Wedepohl K.H., 1998. The Distribution of Iodine in the Earth's Crust. *Chemical Geology*, 147: 201-216
- Muramatsu Y., Yoshida S., Fehn U., Amachi S., Ohmomo Y., 2004. Studies with Natural and Anthropogenic Iodine Isotopes: Iodine Distribution and Cycling in the Global Environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 74: 221-232
- Muramatsu Y., Doi T., Tomaru H., Fehn U., Takeuchi R., Matsumoto R., 2007. Halogen Concentrations in Pore Waters and Sediments of the Nankai Trough, Japan: Implications for The Origin of Gas Hydrates. *Appl. Geochem.*, 22: 534-556
- Novikov D.A., 2012. Hydrogeology of Oil-And-Gas Bearing Deposits of the Severnyi Arch (Northern Areas of the West Siberian Megabasin (WSMB)). *Oil and Gas Business*, 4: 521-535
- Novikov D.A., 2013a. Hydrogeochemical Features of Petroleum-Bearing Deposits of the Yamal Peninsula. *Oil and Gas Business*, 1: 114-143
- Novikov D.A., 2013b. Hydrogeology of the Western Part of the Yenisei-Khatanga Regional Trough. *Neftegazovaya Geologiya, Teoriya I Praktika*, 8(1), [www.ngtp.ru/rub/4/2\\_2013.eng.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/4/2_2013.eng.pdf)
- Okandan E., Mehmetoğlu T., Doyuran V., Demiral B., Parlaktuna M., Gümrah F., Kuru E., Behlülgil K., Karacan Ö., Karaaslan U., 1994. Petrol Arama ve Üretim Faaliyetlerinin Çevre Üzerindeki Etkisi, Proje No.YBAG-0057, 92 s. (Yayımlanmamış)
- Oppo D., Capozzi R., Nigarov A., Esenov P., 2014. Mud Volcanism and Fluid Geochemistry in the Cheleken Peninsula, Western Turkmenistan. *Marine and Petroleum Geology*, 57: 122-134
- Oppo D., Capozzi R., 2015. Spatial Association of Mud Volcano and Sandstone Intrusions, Boyadag Anticline, Western Turkmenistan. *Basin Research*, 1-13, doi: 10.1111/bre.12136
- Osborn S.G., Mcintosh J.C., Hanor J.S., Biddulph D., 2012. Iodine-129,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , and Trace Elemental Geochemistry of Northern Appalachian Basin Brines: Evidence for Basinal-Scale Fluid Migration and Clay Mineral Diagenesis. *American Journal of Science*, 312: 263-287
- Özdemir A., 2009. İyot Üretimi Amaçlı Yapılan Sondaj Çalışmaları. *Madencilik Türkiye Dergisi*, 1: 26-28
- Özdemir A., 2018a. Güneydoğu Anadolu Havzasında Petrol ile İyot İlişkisi. *MTA Dergisi* <http://dx.doi.org/10.19076/mta.464160>
- Özdemir A., 2018b. Suda TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) Analizinin Petrol ve Doğalgaz Arama Amaçlı Kullanımı: Türkiye'den İlk Önemli Sonuçlar. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi* (baskıda)
- Özdemir A., 2018c. Relationships of Formation, Migration and Trapping between Petroleum and Iodine. *Natural and Engineering Sciences* (baskıda)

- Özdemir A., 2018d. Türkiye'nin İyotça Zengin Suları ve Petrol ve Doğalgaz Potansiyeli. *Sürdürülebilir Mühendislik Uygulamaları ve Teknolojik Gelişmeler Dergisi* (baskıda)
- Özdemir A., 2018e. Hasanoğlan (Ankara) Petrol Sisteminin Organik Hidrojeokimyasal Kanıtları. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, doi: 10.5505/pajes.2018.12316
- Özdemir A., Turgay S.O., Şahinoğlu A., 2018. High Accuracy Estimation with Computer-Aided Hydrogeochemical Methods of Oil and Gas Deposits in Wildcat Sedimentary Basins. *Journal of Applied Geology and Geophysics*, 6(4): 62-104
- Parker K.M., Zeng T., Harkness J., Vengosh A., Mitch, V.A., 2014. Enhanced Formation of Disinfection by Products in Shale Gas Wastewater-Impacted Drinking Water Supplies. *Environ. Sci. Technol.*, 48: 11161-11169
- Planke S., Svensen H., Hovland M., Banks D.A., Jamtveit, B., 2003. Mud and Fluid Migration in Active Mud Volcanoes in Azerbaijan. *Geo-Mar. Lett.* 23: 258-268
- Potter II, R.W., Harrington P.A., Silliman A.H., Viellenave J.H., 1996. Significance of Geochemical Anomalies in Hydrocarbon Exploration. in D. Schumacher and M. A. Abrams, eds., *Hydrocarbon migration and its near-surface expression: AAPG Memoir* 66: 431-439
- Price N.B., Calvert S.E., 1977. The Contrasting Geochemical Behaviors of Iodine and Bromine in Recent Sediments from the Namibian Shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41: 1769-1775
- Qiao X., Zhang Z., Yu J., Ye X., 2008. Performance Characteristics of a Hybrid Membrane Pilot-Scale Plant for Oilfield-Produced Wastewater. *Desalination*, 225(1-3): 113-122
- Reich M., Snyder G.T., Álvarez F., Pérez A., Palacios C., Vargas G., Cameron E.M., Muramatsu Y., Fehn U., 2013. Using Iodine Isotopes to Constrain Supergene Fluid Sources in Arid Regions: Insights from the Chuquicamata Oxide Blanket. *Economic Geology*, 108: 163-171
- Reichter B.C., Kreitler C.W., 1993. *Geochemical Techniques for Identifying Sources of Groundwater Salinization*. CRC Press, 272 p.
- Rogers S.G., 1917. *Chemical Relations of the Oil-Field Waters in San Joaquin Valley, California*. United States Geological Survey. 119 p.
- Sakroon S.A., 2008. *Effect of Oilfield Brine on Groundwater Quality in Marmul Area, Sultanate of Oman*. United Arab Emirates University, MSc. Thesis, 146 p.
- Schoeneich K., 1971. Indices of Oil Bearing Deposits as Based on the Formation Waters of Poland. *Nafta (Pol.)*, 27: 154-157 (in Coustau H., 1977. Formation waters and hydrodynamics. *Journal of Geochemical Exploration*, 7: 213-241)
- Senger K., Millett J., Planke S., Ogata K., Eide C.H., Festøy M., Galland O., Jerram D.A., 2017. Effects of Igneous Intrusions on the Petroleum System: A Review. *First Break*, 35: 1-10

- Shi P., Fu B., Ninomiya Y., Sun J., Li Y., 2012. Multispectral Remote Sensing Mapping for Hydrocarbon Seepage-Induced Lithologic Anomalies in the Kuqa Foreland Basin, South Tian Shan. *Journal of Asian Earth Sciences*, 46: 70-77
- Singh R.R., Saxena J.G., Sahota S.K., Chandra K., 1987. On the Use of Iodine as an Indicator of Petroleum in Indian Basins, 1st India Oil and Natural Gas Comm. Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region International Conference Proceedings, pp. 105-107
- Stueber A.M., Walter L.M., Huston T.J., Pushkar P., 1993. Formation Waters from Mississippian-Pennsylvanian Reservoirs, Illinois Basin, USA: Chemical and Isotopic Constraints on Evolution and migration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57, 163-784
- Snyder, G.T., Fehn, U., 2002. Origin of Iodine in Volcanic Fluids: <sup>129</sup>I Results from The Central American Volcanic Arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(21): 3827-3838
- Snyder G.T., Fabryka-Martin J.T., 2007. <sup>129</sup>I and <sup>36</sup>Cl in Dilute Hydrocarbon Waters: Marine-Cosmogenic, In Situ, and Anthropogenic Sources. In: G.T. Snyder & J.E. Moran (Eds.), special issue: The halogens and their isotopes in marine and terrestrial aqueous systems, *Applied Geochemistry*, 22: 692-704
- Tedesco S.A., 1995. *Surface Geochemistry in Petroleum Exploration*. Springer-Science+Business Media, BV., p. 206.
- Tedesco S.A., Goudge C., Fausnaugh J., Alexon S., 1987. Iodine-An Exploration Tool for Oil and Gas. *Oil & Gas Journal*, 85(26): 74-77
- Tedesco S., Goudge C., 1989. Application of Iodine Surface Geochemistry in the Denver-Julesburg Basin. *Association of Petroleum Geochemical Explorationists Bulletin*, 5(I): 49-72
- Tellam J.H., 1995. Hydrochemistry of the Saline Groundwaters of the Lower Mersey Basin Permo-Triassic Sandstone Aquifer, UK. *Journal of Hydrology*, 165: 45-84
- Togo Y.S., Takahashi Y., Amano Y., Matsuzaki H., Suzuki Y., Terada Y., Muramatsu Y., Ito, K., Iwatsuki T., 2016. Age and Speciation of Iodine in Groundwater and Mudstones of the Horonobe Area, Hokkaido, Japan: Implications for the Origin and Migration of Iodine During Basin Evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.07.012>
- Togo Y.S., Kazahaya K., Tosaki Y., Morikawa N., Matsuzaki H., Takahashi M., Sato T., 2014. Groundwater, Possibly Originated from Subducted Sediments, in Joban and Hamadori Areas, Southern Tohoku, Japan. *Earth, Planets and Space*, 66, 131
- Tomaru H., Lu Z., Fehn U., Muramatsu Y., 2009a. Origin of Hydrocarbons in the Green Tuff Region of Japan: <sup>129</sup>I Results from Oil Field Brines and Hot Springs in the Akita and Niigata Basins. *Chemical Geology*, 264: 221-231
- Tomaru H., Fehn U., Lu Z., Takeuchi R., Inagaki F., Imachi H., Kotani R., Matsumoto R., Aoike K., 2009b. Dating of Dissolved Iodine in Pore Waters from the Gas Hydrate Occurrence Offshore Shimokita Peninsula, Japan: <sup>129</sup>I Results from The D/V Chikyu Shakedown Cruise. *Resource Geology*, 59(4): 359-373

- Tsunogai S., 1971. Iodine in the Deep Water of the Ocean. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 18: 913-919
- Tullai S., Tubbs L. E., Fehn U., 1987. Iodine Extraction from Petroleum for Analysis of  $^{129}\text{I}/\text{I}$  Ratios by AMS. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 29: 383-386
- Urazov G.G., 1919. *Baku Iodine Lakes. Materials for the Study of Russian Natural Manufacturing Forces*. Petrograd.
- UNDP, 2007. *Groundwater Resources of the Kura-Aras River Basin*. 30 p.  
[http://aoa.pbe.eea.europa.eu/tools/virtual\\_library/bibliography-details-each-assessment/answer\\_4398130913/w\\_assessment-upload/index\\_html?as\\_attachment:int=1](http://aoa.pbe.eea.europa.eu/tools/virtual_library/bibliography-details-each-assessment/answer_4398130913/w_assessment-upload/index_html?as_attachment:int=1)
- UNESCO, 2004 (Zektser, I.S. and Everett, L.G., eds.). *Groundwater Resources of the World and Their Use*. 346 p.
- USGS, 2007. *Assessment of Undiscovered Natural Gas Resources of the Sacramento Basin Province of California*. Fact Sheet 2007-3014
- U.S. 2017. *Geological Survey National Produced Waters Geochemical Database v2.2*.  
<https://energy.usgs.gov/EnvironmentalAspects/EnvironmentalAspectsofEnergyProductionandUse/ProducedWaters.aspx>
- Veil J.A., 2006. Comparison of Two International Approaches to Controlling Risk from Produced Water Discharges. Paper presented at the 70th PERF meeting, Paris, France
- Warren J.K., 2006. *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1035 p.
- White D.E., 1957. Thermal Waters of Volcanic Origin. *Bulletin of the Geological Society of America*, 68: 1637-1668
- Whittemore D.O., Basel C.L., Galle O.K., Waugh T.C., 1981. *Geochemical Identification of Saltwater Sources in the Smoky Hill River Valley, Mcpherson, Saline, and Dickson Countries, Kansas*. Kansas Geological Survey, Open-file Report 81-6, p. 78
- Wilke-Dörfurt E., 1927. Über den Jodgehalt einiger Gesteine und seine Beziehungen zum chemischen Teil des Kropfproblems. *Ann. Chem.*, 453: 288 (in Correns, C.W., 1956. *The Geochemistry of the Halogens*. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1: 181-233)
- Worden R.H., 1996. Controls on Halogen Concentrations in Sedimentary Formation Waters. *Mineralogical Magazine*, 60: 259-274
- Xun Z., Cijun L., Xiumin J., Qiang D., Lihong T., 1997. Origin of Subsurface Brines in the Sichuan Basin. *Groundwater*, 35(1): 53-58
- Yang S. 2017. *Fundamentals of Petrophysics*. Springer-Verlag GmbH, 502 p.
- Zonn I.S., Kostianoy A.G., Kosarev A.N., Glantz M.H., 2010. *The Caspian Sea Encyclopedia*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 525 p.

## Farklı Su Stresi Düzeylerinde Yer Tabanlı Spektral Ölçümler ile Tatlı Mısırın Verim Tahmini

Gökhan ÇAMOĞLU<sup>1\*</sup>, Şerafettin AŞIK<sup>2</sup>, Levent GENÇ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Yapılar ve Sulama Bölümü

<sup>2</sup> Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarımsal Yapılar ve Sulama Bölümü

<sup>3</sup> Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Şehir Bölge Planlama

02.11.2018 Geliş/Received, 14.11.2018 Kabul/Accepted

### Özet

Uzaktan algılama, su stresinin ve buna bağlı olarak değişen bitki özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan önemli araçlardan biridir. Bu çalışmada, el spektrometresi ile yaprak düzeyinde yapılan yansıma ölçümlerinden yararlanarak su stresine bağlı olarak değişen mısır (*Zea mays saccharata* Sturt.) veriminin tahmin edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, Çanakkale’de, 2007 ve 2008 yıllarında altı sulama konusundan (%100, %80, %60, %40, %20 ve susuz) oluşan bir tarla denemesi yürütülmüştür. Çalışmada her sulamadan önce yansıma değerleri ölçülmüş ve bu ölçümlerden oniki spektral indeks hesaplanmıştır. Mısırın her bir büyüme dönemi için spektral indeksler ile hasatta elde edilen koçan verimleri arasında tek değişkenli ve çok değişkenli regresyon analizleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda, verim ile spektral indeksler arasında istatistiksel olarak önemli modeller elde edilmiştir. Tek değişkenli regresyon analizi sonuçlarına göre, söz konusu ilişkiler vejetatif dönemden sonra daha da güçlenmiştir. Çok değişkenli doğrusal regresyon analizine göre; en yüksek belirtme katsayıları ( $R^2$ ) vejetatif, çiçeklenme ve tane dolumu-hasat dönemlerine göre sırasıyla 2007 yılında 0.945, 0.905, 0.938 ve 2008 yılında 0.703, 0.946, 0.914 olarak bulunmuştur. Çalışmanın sonucu olarak uzaktan algılama ile yaprak düzeyinde belirlenen spektral indekslerden yararlanarak tatlı mısırın koçan veriminin yüksek doğrulukla belirlenebileceği söylenebilir.

**Anahtar Kelimeler:** mısır, spektrometre, sulama, uzaktan algılama

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Gökhan Çamoğlu  
(e-posta:camoglu@comu.edu.tr)

Bu makale Gökhan Çamoğlu'nun doktora tez konusu kapsamında yapılmıştır.

## Estimation of Corn's Yield by Ground-Based Spectral Measurements under Different Water Stress Levels

### Abstract

Remote sensing is one of the most important tools for determining water stress and related plant traits. In this study, it is aimed to estimate the corn yield depending on water stress by using the reflectance measurements performed at the leaf level via the hand-held spectroradiometer. For this purpose, in Canakkale, a field experiment consisting of six irrigation treatments (100%, 80%, 60%, 40%, 20% and 0%) was conducted in 2007 and 2008. The reflectance values were measured before each irrigation event and twelve different spectral indices were calculated from these measurements. Univariate and multivariate regression analyzes were performed between the cob yield obtained from the harvest and the spectral indices for each growth period of corn. As a result of the study, statistically significant models were obtained between the yield and spectral indices. In the univariate regression analysis, these relationships were further strengthened after the vegetative period. According to multivariate linear regression analysis; the highest coefficients of determination ( $R^2$ ) were 0.945, 0.905, 0.938 respectively according to vegetative, flowering and grain filling-harvest periods in 2007. They were found to be 0.703, 0.946, 0.914 respectively in 2008. Consequently, it can be said that the cob yield of sweet corn can be determined with high accuracy by using the spectral indices calculated at the leaf level with remote sensing.

**Keywords:** corn, spectroradiometer, remote sensing, irrigation

### 1. Giriş

Tatlı mısır; şeker, nişasta ve protein içeriği bakımından diğer mısırlara göre daha yüksek değerlere sahip olmasına rağmen, ülkemizde genellikle taze tüketimde at dişi ve sert mısır gibi silajlık amaçlı olanlar da kullanılmaktadır (Tuncay ve ark., 2005). Bu sebeple ana kullanım amacı taze tüketim olan tatlı mısırdan elde edilecek koçan verimi elde edilecek gelir bakımından büyük önem taşımaktadır. Verimi etkileyen başlıca faktörler arasında bitkilerin su stresine maruz kalmasıdır. Bu nedenle su stresinden kaynaklanabilecek olası verim kaybının bilinmesi de üretici için önemli olmaktadır. Günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte uzaktan algılama teknikleri ürünlerin verim tahmininde kullanılmaya başlanmıştır. Bununla ilgili olarak uydu görüntülerinden yararlanılabileceği gibi yersel yansıma ölçümleri de kullanılabilir. Bu amaçla yansıma ölçümlerinden hesaplanan çok sayıda spektral indeks geliştirilmiştir. Spektral indeksler; bitkilerin fizyolojik (yaprak su içeriği, klorofil vb.) ve morfolojik özelliklerinin (yaprak alan indeksi, biyokütle, örtü yüzdesi vb) belirlenmesinde kullanılan önemli araçlardır. Yansıma değerlerinden iki banda ait değerlerin farkının alınması, birbirine oranlanması gibi işlemler ile oldukça kullanışlı spektral indeksler elde edilebilmektedir. İndekslerde kullanılacak bantların seçiminde en önemli nokta ise iki bandın birbiri ile ters yansıma göstermesidir. Diğer bir ifadeyle birinin yansıma değeri artarken diğeri azalmalıdır. Örneğin bu çerçevede oluşturulan ve günümüzde oldukça yaygın olarak kullanılan spektral indekslerden biri olan Normalize Edilmiş Vejetatif Değişim İndeksi (NDVI), farklı iki banda (yakın kızıl ötesi ve kırmızı) ilişkin yansıma değerlerinin toplam ve farklarının oranlanması ile elde edilmiştir (Jackson ve ark., 1980). Söz konusu tekniklerin sulama alanında kullanımı ile ilgili dünyada yapılan çalışmalar hızla artarken ülkemizde bu tip araştırmalar sınırlı sayıda kalmıştır. İlave olarak koçan veriminin oldukça önemli olduğu tatlı

mısırdaki verim tahmini ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamış olması da bu araştırmanın özgün yönünü ortaya koymaktadır.

Bu çalışmanın amacı, tatlı mısırdaki oldukça önemli olan koçan veriminin su stresine bağlı olarak değişiminin spektral indeksler kullanılarak tahmini için gerekli modellerin oluşturulmasıdır.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Deneme Alanı

Deneme, 2007 ve 2008 yıllarında, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dardanos Araştırma ve Uygulama Çiftliği'nde Merit çeşidi tatlı mısırdaki (*Zea mays saccharata* Sturt.) yürütülmüştür. Toprak derinliklerine bağlı olarak hacim ağırlığı 1.30-1.67 gr/cm<sup>3</sup> ve etkili bitki kök bölgesindeki (0-90 cm) tarla kapasitesi, solma noktası ve kullanılabilir su tutma kapasitesi değerleri de sırasıyla 309.15 mm, 171.75 mm ve 137.40 mm'dir. Ayrıca deneme alanı topraklarının pH'ı 7.85, elektriksel iletkenliği 4.25 dS/m ve organik madde içeriği %2.4'tür. Mayıs ve Ağustos arasında gerçekleşen ortalama sıcaklık ve toplam yağış değerleri deneme yıllarına göre sırasıyla 24 °C ve 23 °C ile 80 mm ve 41 mm olmuştur.

### 2.2. Tarımsal İşlemler

Ekim, 2007 yılında 12 Mayıs ve 2008 yılında 15 Mayıs tarihinde 3 sıralı mekanik ekim makinesiyle yapılmıştır. Mısır tohumları, sıra arası 70 cm ve sıra üzeri 20 cm olacak şekilde yaklaşık 5 cm derinliğe ekilmiştir. Mısırın sulanmasında damla sulama sistemi kullanılmıştır. Yetiştirme periyodu boyunca her iki yılda da toplam iki gübre uygulaması yapılmıştır. İlk gübreleme, taban gübresi şeklinde ekimden önce dekara 35 kg 15-15-15 NPK; ikinci gübreleme ise bitki boyunun yaklaşık 50 cm olduğu dönemde damla sulama sisteminde yer alan gübre tankı vasıtasıyla dekara 200 gr 20-20-20 NPK içeren B5A sıvı organik gübre şeklinde uygulanmıştır. Ekimden hasada kadar olan tüm yetiştirme periyodu boyunca devamlı olarak çapa ile yabancı ot mücadelesi yapılmıştır. Söz konusu dönemde herhangi bir hastalık görülmemesi nedeniyle ilaç uygulaması yapılmamıştır.

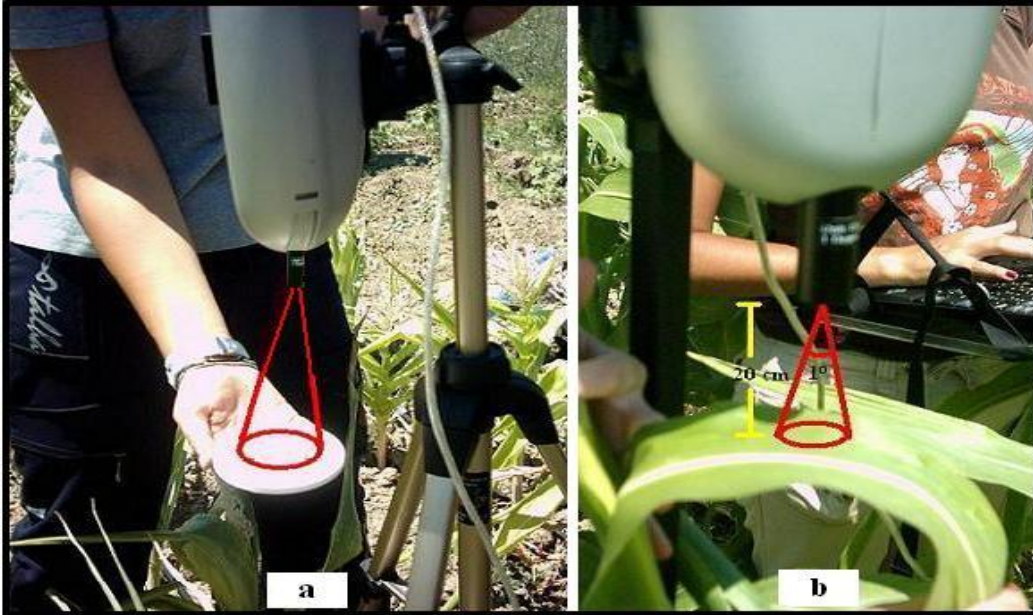
### 2.3. Deneme Konuları

Deneme, 1 tam sulama (kontrol-stressiz) ve bitkilerde farklı düzeylerde su stresi oluşturacak 5 kısıtlı sulama düzeyi olmak üzere toplam 6 konudan oluşmuş (eksilen toprak neminin tarla kapasitesine tamamlandığı konu (S<sub>100</sub>) ve bu konuya verilen suyun %80'i (S<sub>80</sub>), %60'ı (S<sub>60</sub>) %40'ı (S<sub>40</sub>), %20'si (S<sub>20</sub>) ve susuz (S<sub>0</sub>) ve 3 tekerrürlü tesadüf blokları deneme desenine göre kurulmuştur. Deneme parselleri, uzunluğu 10 m, genişliği 3.5 m olacak şekilde düzenlenmiştir. Her deneme parselinde 5 sıra yer almıştır.

Sulamalar 7 gün aralıklarla gerçekleştirilmiştir. Her sulamadan önce 0-90 cm toprak derinliğinin her 30 cm'den toprak örneği alınarak gravimetrik olarak nem içeriği belirlenmiştir.

## 2.4. Spektral Ölçümler

Bitkilerin spektral yansımalarının elde edilmesinde 325 nm ile 1075 nm arasında ölçüm yapan Analytical Spectral Devices (ASD) el spektrometresinden yararlanılmıştır. Ölçümler her sulama öncesinde, ölçümden önce referans alınarak (Şekil 2.1a) 1° görüş açılı lens ile yaprak düzeyinde yapılmıştır (Şekil 2.1b). Her parselin kenar sıraları, ortadaki sıraların başı ve sonunda yer alan bitkiler kenar etkisi için ayrılmış ve bu bitkilerde herhangi bir ölçüm yapılmamıştır. Yansıma ölçümlerine göre toplam 12 spektral indeks hesaplanmıştır. Söz konusu indeksler; Normalize Edilmiş Vejetatif Değişim İndeksi (NDVI), Kırmızı Sınırı Dikkate Alan Normalize Edilmiş Vejetatif Değişim İndeksi (NDVI<sub>705</sub>), Su İndeksi (WBI), Basit Oran (SR), Kırmızı Sınırı Dikkate Alan Basit Oran İndeksi (SR<sub>705</sub>), Yapısal Bağımsız Pigment İndeksi (SIPI), Yapısal Bağımsız Pigment İndeksi (SIPI<sub>pen</sub>), Pigment Spesifik Basit Oran İndeksi (PSSR), Değiştirilmiş Klorofil Absorpsiyon Yansıma İndeksi (MCARI), Dönüştürülmüş Klorofil Absorpsiyon Yansıma İndeksi (TCARI), Kırmızı Sınır Noktası (REPh<sub>t</sub>) ve Zarco ve Miller İndeksi (ZM)'dir.



Şekil 2.1. Spektrometre ile yapılan yansıma ölçümleri

## 2.5. Verim

Verim, dekara kavuzlu taze koçan olarak hesaplanmıştır. Bunun için her bir parselin sağ ve solundaki iki sıra ile ortadaki sıraların baş ve sonundaki bitkiler kenar etkisi olarak çıkarılıp, kalan tüm bitkiler üzerindeki koçanlar el yardımıyla toplanarak hasat edilmiştir. Hasat edilen kavuzlu taze koçanlar tartılarak dekara verim olarak hesaplanmıştır. Hasat işlemleri 2007 ve 2008 yıllarında sırasıyla 09 Ağustos ve 07 Ağustos tarihlerinde gerçekleştirilmiştir.

## 2.6. Verilerin Analizi

Yansıma verileri ASD Viewspec programıyla önce grafiksel olarak incelenmiş ve sapma gösterenler çıkarılmıştır. Daha sonra kalan yansıma verileri sırasıyla text ve excel formatına dönüştürülerek spektral indekslerin hesaplamaları yapılmıştır.



Verilerin istatistiksel analizlerinde SPSS 13.0 paket programı kullanılmıştır (SPSS, 2004). Verim tahmini için tek değişkenli (TDR) ve çok değişkenli doğrusal regresyon (ÇDDR) analizleri yapılmıştır. Tek değişkenli regresyon analizinde, önce veri setlerinin saçılma diyagramları oluşturulmuş ve daha sonra bu diyagramlara göre araştırmada kullanılacak modeller seçilmiştir. Her modele ilişkin belirtme katsayısı ( $R^2$ ), korelasyon katsayısı ( $r$ ) ve hata kareleri ortalamasının karekökü (RMSE) değerleri hesaplanmıştır. Çok değişkenli doğrusal regresyon analizinde, öncelikle verim ile spektral indeksler arasında doğrusal olmayan ilişkiler doğrusal forma dönüştürülmüş ardından tüm spektral indeksler analize alınarak stepwise yöntemi ile eleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ölçülen değerler ile regresyon analizleri sonucunda bulunan modellerden elde edilen tahmin değerleri arasında duyarlılık analizleri yapılmıştır.

### 3.Bulgular ve Tartışma

Mısır bitkisine ilişkin olarak elde edilen kavuzlu taze koçan verimi ile spektral indeksler arasında tek değişkenli ve çok değişkenli regresyon analizleri yapılmış ve en uygun modeller belirlenmiştir.

2007 yılında, verim ile spektral indeksler arasında yapılan TDR analizleri sonucunda doğrusal, üssel, eksponansiyel ve logaritmik ilişkiler elde edilmiştir (Çizelge 3.1). İstatistiksel olarak önemli bulunan bu ilişkilere ait  $R^2$ ,  $r$  ve RMSE değerleri; V döneminde sırasıyla 0.633-0.905, 0.80-0.94 ve 278-459 kg/da; Ç döneminde sırasıyla 0.271-0.918, 0.52-0.95 ve 233-647 kg/da; T döneminde ise sırasıyla 0.463-0.919, 0.68-0.96 ve 216-555 kg/da arasında değişmiştir. Üç büyüme döneminde de en düşük ilişki WBI indeksinde bulunmuştur. En yüksek ilişki V döneminde  $NDVI_{705}$ , Ç ve T dönemlerinde ise PSSR indeksinde elde edilmiştir. WBI indeksi dışında, her büyüme döneminde tüm indekslerin verim ile arasındaki ilişkileri %1 düzeyinde önemli bulunmuştur.

Çizelge 3.1. 2007 yılı verim ile spektral indeksler arasındaki ilişkiler

İndeks	BD	Model	Model Özeti			Parametre	
			R <sup>2</sup>	r	RMSE	a	b
NDVI	V	Doğrusal	0.633 <sup>***</sup>	0.80	459	-10574.287	15670.959
	Ç	Üssel	0.913 <sup>***</sup>	0.90	363	45159.987	12.466
	T	Üssel	0.832 <sup>***</sup>	0.87	391	33048.636	9.843
NDVI <sub>705</sub>	V	Üssel	0.884 <sup>***</sup>	0.94	278	116004.543	6.440
	Ç	Üssel	0.912 <sup>***</sup>	0.94	267	22105.075	3.681
	T	Doğrusal	0.854 <sup>***</sup>	0.92	290	-1034.150	5875.046
WBI	V	-	ns	-	-	-	-
	Ç	Doğrusal	0.271 <sup>*</sup>	0.52	647	-44557.033	43572.685
	T	Doğrusal	0.463 <sup>**</sup>	0.68	555	-73889.176	71742.701
SR	V	Logaritmik	0.635 <sup>***</sup>	0.80	458	-4324.726	2680.321
	Ç	Doğrusal	0.850 <sup>***</sup>	0.92	293	-1762.678	408.200
	T	Doğrusal	0.817 <sup>***</sup>	0.90	324	-1732.360	480.780
SR <sub>705</sub>	V	Doğrusal	0.855 <sup>***</sup>	0.92	289	-2747.696	1353.604
	Ç	Doğrusal	0.894 <sup>***</sup>	0.95	247	-1876.716	1168.976
	T	Doğrusal	0.875 <sup>***</sup>	0.94	268	-1280.566	1038.281
SIPI	V	Üssel	0.676 <sup>***</sup>	0.86	401	3797.775	-56.678
	Ç	Üssel	0.844 <sup>***</sup>	0.93	287	3214.024	-22.712
	T	Üssel	0.812 <sup>***</sup>	0.90	330	2862.940	-14.146
SIPI <sub>pen</sub>	V	Doğrusal	0.637 <sup>***</sup>	0.80	456	-9745.682	14799.960
	Ç	Üssel	0.918 <sup>***</sup>	0.92	329	41725.224	12.129
	T	Üssel	0.824 <sup>***</sup>	0.87	386	29680.543	9.657
PSSR	V	Doğrusal	0.838 <sup>***</sup>	0.92	305	-46341.372	45257.694
	Ç	Doğrusal	0.905 <sup>***</sup>	0.95	233	-36848.028	36409.109
	T	Doğrusal	0.919 <sup>***</sup>	0.96	216	-34864.470	34743.256
MCARI	V	Logaritmik	0.654 <sup>***</sup>	0.81	445	-2822.809	-2209.181
	Ç	Eksponansiyel	0.777 <sup>***</sup>	0.90	346	10315.714	-11.332
	T	Logaritmik	0.843 <sup>***</sup>	0.92	300	-938.220	-1433.080
TCARI	V	Eksponansiyel	0.756 <sup>***</sup>	0.83	448	25191.115	-12.230
	Ç	Eksponansiyel	0.798 <sup>***</sup>	0.88	396	17889.723	-9.422
	T	Logaritmik	0.853 <sup>***</sup>	0.92	290	-857.732	-1835.178
REPhT	V	Eksponansiyel	0.876 <sup>***</sup>	0.90	362	54962.452	-17.571
	Ç	Eksponansiyel	0.903 <sup>***</sup>	0.93	284	19161.994	-12.298
	T	Eksponansiyel	0.816 <sup>***</sup>	0.91	338	12233.371	-9.204
ZM	V	Doğrusal	0.861 <sup>***</sup>	0.93	282	-3381.155	1955.295
	Ç	Doğrusal	0.896 <sup>***</sup>	0.95	245	-2319.513	1638.051
	T	Doğrusal	0.881 <sup>***</sup>	0.94	261	-1638.392	1426.089

\*\*\* p < 0.001, \*\* p < 0.01, \* p < 0.05, ns : önemsiz (p ≥ 0.05), n = 18, BD: Büyüme dönemi, V: Vejetatif dönem, Ç: Çiçeklenme dönemi, T: Tane dolumu-hasat dönemi

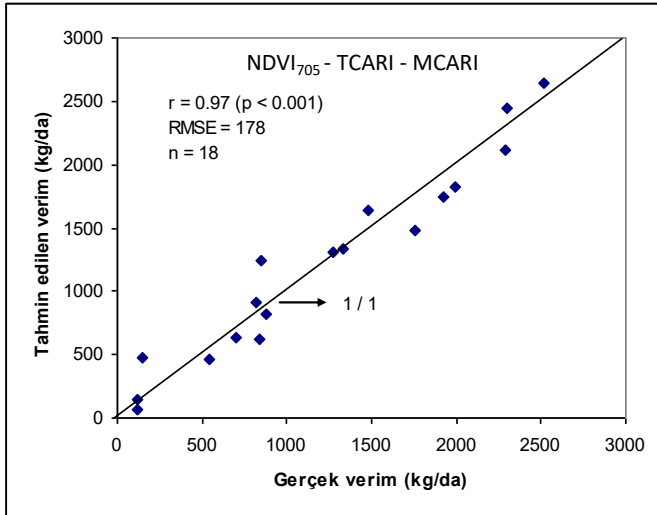
ÇDDR analizinde sonucunda V ve T dönemlerinde birden fazla spektral indeks modelde yer almıştır. V dönemine ilişkin analiz sonuçları Çizelge 3.2’de verilmiştir. Burada yer alan tüm spektral indeksler doğrusal olmayan fonksiyon olarak eşitliğe girmiştir. Bu nedenle f(indeks) şeklinde gösterilmiştir. Bu dönemde tek bir spektral indeks ile elde edilen R<sup>2</sup> değeri 0.884 iken, eşitliğe diğer iki indeksin de girmesi ile söz konusu değer 0.945’e yükselmiştir. Elde edilen R<sup>2</sup> değerleri %1 düzeyinde önemli bulunmuştur. Çizelgede en yüksek R<sup>2</sup> değerinin elde edildiği üçüncü modele ilişkin duyarlılık analizi Şekil 3.1’de verilmiştir. Söz konusu dönemde, r ve RMSE değerleri sırasıyla 0.97 ve 178 kg/da olarak elde edilmiştir. Şekilde

noktaların 1/1 doğrusunun etrafında toplandığı, yani ölçülen ile tahmin edilen verim değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.2. 2007 yılı V dönemi verim ile spektral indeksler arasındaki ÇDDR analiz sonuçları

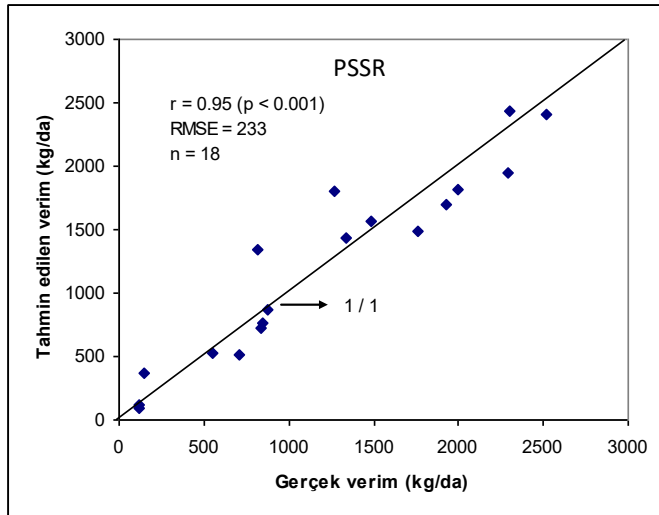
	Model	Parametre	Standart Hata	R <sup>2</sup>
1	Sabite	157.115	115.431	0.884 <sup>***</sup>
	f(NDVI <sub>705</sub> )	0.872	0.079	
2	Sabite	210.314	100.679	0.921 <sup>***</sup>
	f(NDVI <sub>705</sub> )	1.393	0.209	
3	f(TCARI)	-0.588	0.224	0.945 <sup>***</sup>
	Sabite	32.456	113.010	
	f(NDVI <sub>705</sub> )	1.431	0.182	
	f(TCARI)	-0.996	0.254	
	f(MCARI)	0.500	0.203	

\*\*\* p < 0.001, f(NDVI<sub>705</sub>) = 116004.543 NDVI<sub>705</sub><sup>6.44</sup>, f(MCARI) = -2822.809 - 2209.181 lnMCARI, f(TCARI) = 25191.115 e<sup>-12.23 TCARI</sup>



Şekil 3.1. 2007 yılı V dönemi ölçülen ve tahmin edilen verim arası ilişki

Çiçeklenme döneminde en yüksek R<sup>2</sup> ve r ile en düşük RMSE değerleri verim ile arasında doğrusal ilişki bulunan PSSR indeksinde bulunmuştur (Çizelge 3.1). Elde edilen ilişkiye ait duyarlılık analizi Şekil 3.2’de verilmiştir. Söz konusu dönemde, r ve RMSE değerleri sırasıyla 0.95 ve 233 kg/da olarak elde edilmiştir. Bu dönemde de noktaların doğru etrafında homojen olarak dağıldığı görülmektedir.



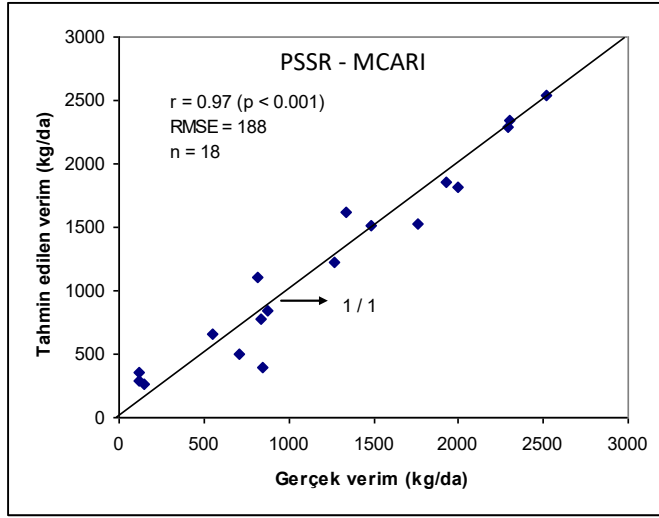
Şekil 3.2. 2007 yılı Ç dönemi ölçülen ve tahmin edilen verim arası ilişki

Tane dolumu-hasat dönemine ilişkin regresyon analizi sonuçları Çizelge 3.3'te verilmiştir. MCARI ile verim arasındaki ilişki logaritmik olduğu diğer bir ifadeyle doğrusal olmadığı için söz konusu spektral indeks  $f(\text{MCARI})$  şeklinde gösterilmiştir. Söz konusu dönemde PSSR indeksi tek başına verimin %91.9'unu açıklarken, MCARI ile birlikte bu değer %93.8'e yükselmiştir. Elde edilen  $R^2$  değerleri %1 düzeyinde önemli bulunmuştur. Çizelgede en yüksek  $R^2$  değerinin elde edildiği ikinci modele ilişkin duyarlılık analizi Şekil 3.3'te verilmiştir. Söz konusu dönemde,  $r$  ve RMSE değerleri sırasıyla 0.97 ve 188 kg/da olarak elde edilmiştir. Şekilde ölçülen ve tahmin edilen verim değerlerine ilişkin noktaların 1/1 doğrusunun etrafında toplandığı görülmektedir. Özellikle verim değerinin 2000 kg/da'dan fazla olduğu durumlarda oldukça doğru tahmin yapılabildiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 3.3. 2007 yılı T dönemi verim ile spektral indeksler arasındaki ÇDDR analiz sonuçları

	Model	Parametre	Standart Hata	$R^2$
1	Sabite	-34864.470	2678.106	0.919***
	PSSR	34743.256	2578.272	
2	Sabite	-62433.708	13028.455	0.938***
	PSSR	62275.292	12995.040	
	$f(\text{MCARI})$	-0.841	0.390	

\*\*\*  $p < 0.001$ ,  $f(\text{MCARI}) = -2822.809 - 2209.181 \ln \text{MCARI}$



Şekil 3.3. 2007 yılı T dönemi ölçülen ve tahmin edilen verim arası ilişki

2008 yılında, verim ile spektral indeksler arasında yapılan TDR analizleri sonucunda doğrusal, üssel ve logaritmik ilişkiler elde edilmiştir (Çizelge 3.4). İstatistiksel olarak önemli bulunan bu ilişkilere ait  $R^2$ ,  $r$  ve RMSE değerleri; V döneminde sırasıyla 0.231-0.571, 0.48-0.76 ve 412-551 kg/da; Ç döneminde sırasıyla 0.388-0.946, 0.62-0.97 ve 146-492 kg/da; T döneminde ise sırasıyla 0.448-0.914, 0.67-0.96 ve 185-467 kg/da arasında değişmiştir. V döneminde WBI, MCARI ve TCARI indeksleri ile verim arasındaki ilişki önemsiz (%5 önem düzeyinde) bulunmuştur. Söz konusu dönemde en yüksek ilişki PSSR indeksinde elde edilmiştir. Ç ve T dönemlerinde spektral indekslerin verim ile aralarındaki ilişkiler en az %5 düzeyinde önemli bulunmuştur. En düşük ve en yüksek ilişki Ç döneminde sırasıyla WBI ve  $SR_{705}$ , T döneminde ise sırasıyla MCARI ve REPht indekslerinde elde edilmiştir.

Çizelge 3.4. 2008 yılı verim ile spektral indeksler arasındaki ilişkiler

İndeks	BD	Model	Model Özeti			Parametre	
			R <sup>2</sup>	r	RMSE	a	b
NDVI	V	Doğrusal	0.239*	0.49	548	-5012.035	8362.859
	Ç	Doğrusal	0.832***	0.91	258	-7893.914	12695.273
	T	Doğrusal	0.884***	0.94	214	-5155.186	9597.912
NDVI <sub>705</sub>	V	Doğrusal	0.412**	0.64	482	-3840.404	10727.649
	Ç	Doğrusal	0.932***	0.97	164	-3202.161	10615.063
	T	Üssel	0.889***	0.94	214	14585.377	2.430
WBI	V	-	ns	-	-	-	-
	Ç	Doğrusal	0.388*	0.62	492	-53341.586	51558.781
	T	Doğrusal	0.744***	0.86	318	-56240.568	55014.063
SR	V	Doğrusal	0.305*	0.55	524	-439.794	224.363
	Ç	Logaritmik	0.856***	0.93	238	-4228.327	2882.226
	T	Logaritmik	0.861***	0.93	234	-2763.310	2361.376
SR <sub>705</sub>	V	Doğrusal	0.418**	0.65	480	-2466.910	1298.130
	Ç	Doğrusal	0.946***	0.97	146	-3125.410	1741.944
	T	Doğrusal	0.884***	0.94	214	-2013.484	1513.268
SIPI	V	Doğrusal	0.397**	0.63	488	54384.188	-51908.459
	Ç	Üssel	0.815***	0.90	282	5228.015	-41.220
	T	Üssel	0.795***	0.81	374	3218.016	-12.283
SIPI <sub>pen</sub>	V	Doğrusal	0.231*	0.48	551	-4596.995	7961.926
	Ç	Doğrusal	0.864***	0.93	232	-7392.429	12220.931
	T	Doğrusal	0.902***	0.95	197	-5445.521	10101.693
PSSR	V	Doğrusal	0.571***	0.76	412	-60730.725	58938.308
	Ç	Doğrusal	0.936***	0.97	159	-54758.032	53713.883
	T	Doğrusal	0.798***	0.89	282	-46410.220	45982.889
MCARI	V	-	ns	-	-	-	-
	Ç	Doğrusal	0.571***	0.76	412	4143.617	-13924.376
	T	Doğrusal	0.448**	0.67	467	2743.459	-6124.304
TCARI	V	-	ns	-	-	-	-
	Ç	Logaritmik	0.822***	0.91	265	-3216.833	-3806.302
	T	Logaritmik	0.713***	0.84	337	-1189.957	-2345.478
REPh <sub>t</sub>	V	Logaritmik	0.326*	0.57	516	-2596.381	-2516.834
	Ç	Logaritmik	0.912***	0.96	186	-3252.374	-3264.404
	T	Logaritmik	0.914***	0.96	185	-1721.625	-2559.407
ZM	V	Doğrusal	0.430**	0.66	475	-3254.691	1944.801
	Ç	Doğrusal	0.945***	0.97	147	-3914.550	2501.092
	T	Doğrusal	0.865***	0.93	231	-2582.004	2103.389

\*\*\* p < 0.001, \*\* p < 0.01, \* p < 0.05, ns : önemsiz (p ≥ 0.05), n = 18, BD: Büyüme dönemi, V: Vejetatif dönem, Ç: Çiçeklenme dönemi, T: Tane dolumu-hasat dönemi

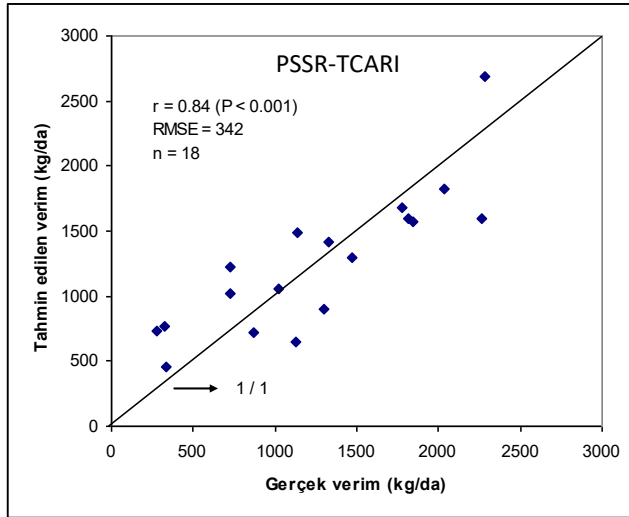
ÇDDR analizinde, öncelikle verim ile spektral indeksler arasında doğrusal olmayan ilişkiler doğrusal forma dönüştürülmüş ve daha sonra stepwise yöntemine göre analiz yapılmıştır. Bu analiz sonucunda sadece V döneminde birden fazla spektral indeks modelde yer almıştır. Vejetatif döneme ilişkin analiz sonuçları Çizelge 3.5'te verilmiştir. Modelde yer alan her iki spektral indeks de verim ile doğrusal ilişki göstermiştir. Söz konusu dönemde, PSSR indeksi verimin %57.1'ini açıklarken, TCARI indeksi ile birlikte bu değer %70.3'e yükselmiştir.

Çizelge 3.5. 2008 yılı V dönemi verim ile spektral indeksler arasındaki ÇDDR analiz sonuçları

	Model	Parametre	Standart Hata	R <sup>2</sup>
1	Sabite	-60730.725	13441.611	0.571***
	PSSR	58938.308	12779.689	
2	Sabite	-90513.509	16290.855	0.703***
	PSSR	84636.033	14792.383	
	TCARI	10255.451	3959.558	

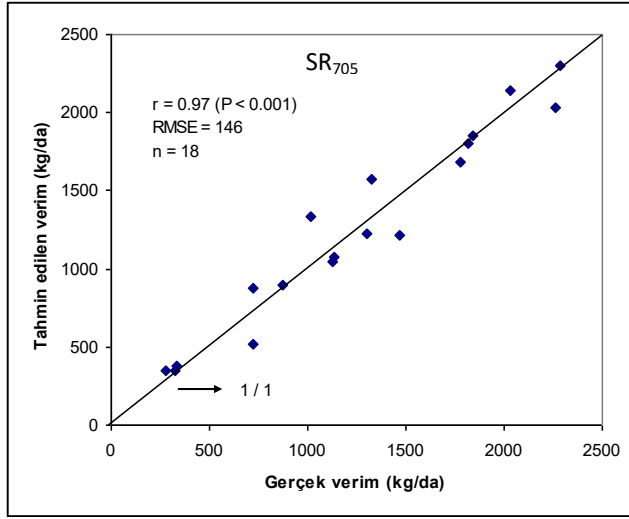
\*\*\* p < 0.001

Elde edilen R<sup>2</sup> değerleri %1 düzeyinde önemli bulunmuştur. Çizelgede en yüksek R<sup>2</sup> değerinin elde edildiği ikinci modele ilişkin duyarlılık analizi Şekil 3.4'te verilmiştir. Söz konusu dönemde, r ve RMSE değerleri sırasıyla 0.84 ve 342 kg/da olarak elde edilmiştir. Şekilde ölçülen ve tahmin edilen verim değerlerine ilişkin noktaların, özellikle 500-1500 kg/da aralığında 1/1 doğrusunun etrafında yeknesak dağıldığı; 500 kg/da'nın altındaki verim değerlerinde doğrunun üzerinde, 1500 kg/da'nın üzerindeki değerlerde ise genel olarak doğrunun altında toplandığı görülmektedir.



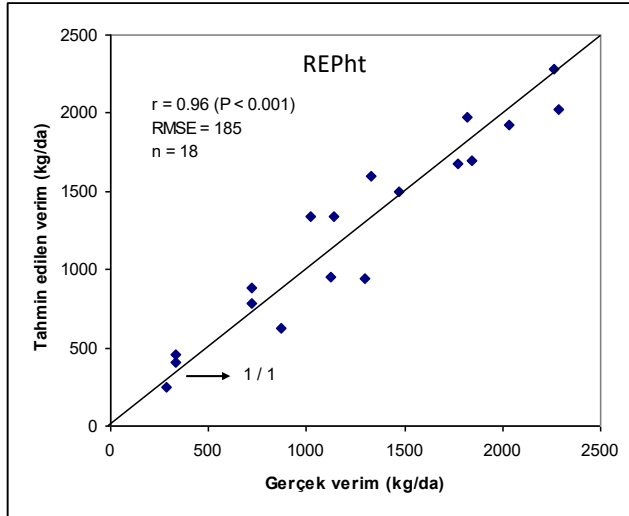
Şekil 3.4. 2008 yılı V dönemi ölçülen ve tahmin edilen verim arası ilişki

Çiçeklenme döneminde en yüksek R<sup>2</sup> ve r ile en düşük RMSE değerleri, verim ile arasında doğrusal ilişki bulunan SR<sub>705</sub> indeksinde bulunmuştur (Çizelge 3.4). Elde edilen ilişkiye ait duyarlılık analizi Şekil 3.5'te verilmiştir. Söz konusu dönemde, r ve RMSE değerleri sırasıyla 0.97 ve 146 kg/da olarak elde edilmiştir. Bu dönemde noktaların doğruya yakın ve etrafında genel olarak yeknesak dağıldığı söylenebilir.



Şekil 3.5. 2008 yılı Ç dönemi ölçülen ve tahmin edilen verim arası ilişki

Tane dolumu-hasat döneminde ise en yüksek  $R^2$  ve  $r$  ile en düşük RMSE değerleri, verim ile arasında logaritmik ilişki bulunan REPht indeksinde elde edilmiştir (Çizelge 3.4). Bu ilişkiye ait duyarlılık analizi Şekil 3.6’da verilmiştir. Söz konusu dönemde,  $r$  ve RMSE değerleri sırasıyla 0.96 ve 185 kg/da olarak elde edilmiştir. Ç döneminde olduğu gibi burada da noktaların genel olarak doğru etrafında yeknesak dağıldığı görülmektedir.



Şekil 3.6. 2008 yılı T dönemi ölçülen ve tahmin edilen verim arası ilişki

Elde edilen bulgular, spektral indeksler yardımıyla verimin yüksek doğrulukla tahmin edilebileceğini göstermektedir. Tahmin gücünün V döneminden sonra hasada yaklaştıkça arttığı görülmektedir. Önceki çalışmalarda da, farklı bitkilerde ve mısırdaki verim ile spektral yansımalar veya indeksler arasında önemli ilişkiler elde edilmiştir. Kleman ve Fagerlund (1987), arpada SR ile verim arasında önemli istatistiksel ilişki bulunduğunu belirtmiştir. Fernandez ve ark. (1994) ve Raun ve ark. (2001), buğday bitkisinde verimin NDVI ile tahmin edilebileceğini bildirmişlerdir. Strachan ve ark. (2002) mısır bitkisinde azot ve su stresine bağlı olarak verimin spektral indeksler ile tahmin edilebileceğini belirtmişlerdir. Gopalapillai and Tian (1999) NDVI ile verim arasındaki korelasyon katsayılarını 0.13 ile 0.98 arasında bulmuşlardır. Babar ve ark. (2003), tam ve kısıtlı sulama koşullarında, yansıma değerleri (750 nm, 850 nm, 900 nm, 970 nm ve 1000 nm) ve NDVI ile buğdayın tane veriminin



belirlenmesi üzerine yaptıkları çalışmada,  $R^2$  değerlerini 0.39 ile 0.55 arasında bulmuşlardır. Baez-Gonzales ve ark. (2002) uydu görüntülerinden hesapladıkları NDVI indeksini kullanarak mısır veriminin değerlendirilmesinde başarılı bir şekilde kullanılacağını belirtmişlerdir. Chang ve ark. (2003), mısırın verimini tahmin etmeye yönelik model geliştirmek amacıyla yaptıkları çalışmada; yeşil, kırmızı ve NIR bantlar ile NDVI ve GNDVI indekslerini kullanmışlar ve stepwise yöntemini kullanarak yapılan çok değişkenli regresyon analizi sonucunda  $R^2$  değerlerini 0.17 ile 0.85 arasında bulmuşlardır. Araştırmacılar, model geliştirmek için farklı tarihlerde alınan verilerin mısırın verimini tahmin etme gücünü etkilediğini bildirmişlerdir. Söz konusu bulgu bu çalışma ile uyum içindedir. Baez-Gonzales ve ark. (2005) uydu görüntülerinden yararlanarak büyük alanlarda mısır verimini tahmin etmek için yaptıkları çalışmalarında, NDVI indeksini kullandıkları model yardımıyla verimin %9.2 hata ile tahmin edilebileceğini bildirmişlerdir. Panda ve ark. (2010) spektral indeksler ile mısırın verimini tahmin etmek için yaptıkları çalışmalarında, en iyi modelde yıllara bağlı olarak tahmin doğruluğunu %83.5 ile 96 arasında bulmuşlardır. Araştırmacılar spektral tekniklerin mısır verimini tahmin etmede başarılı bir şekilde kullanılabileceğini bildirmişlerdir. Weber ve ark. (2012) mısır tane veriminin yaprak düzeyindeki yansılardan yararlanarak tahmin edilmesi üzerine yaptıkları çalışmada, farklı büyüme dönemlerine bağlı olarak  $R^2$  değerinin 0.36 ile 0.69 arasında değiştiğini ve tane dolun döneminde en iyi değer elde edildiğini bildirmişlerdir. Söz konusu çalışmadan elde edilen sonuçlar bu çalışma ile uyum içindedir. Demirel ve ark. (2014), aynı yörede farklı iki bitkide (biber ve patlıcan) yaptıkları çalışmada spektral indeksler ile verim arasındaki korelasyon katsayılarını 0.857 ile 0.997 arasında bulmuşlardır. Söz konusu çalışmada da farklı bitkiler için verim tahmini yapılabileceği vurgulanmıştır.

#### 4.Sonuç

Spektral indeksler ile mısırın verimi arasında yapılan regresyon analizleri sonucunda istatistiksel olarak oldukça önemli ilişkiler elde edilmiştir. Söz konusu ilişkilerin özellikle vejetatif dönemden sonra güçlendiği ve bu nedenle de verime ilişkin tahminlerin çiçeklenme ve tane dolunu-hasat dönemlerinde yapılmasının daha sağlıklı sonuçlar vereceği kanaatine varılmıştır. Mısırın verim tahmininde, vejetatif dönem için  $NDVI_{705}$  ve  $PSSR$ , çiçeklenme dönemi için  $PSSR$  ve  $SR_{705}$ , tane dolunu-hasat dönemi için  $PSSR$  ve  $REPht$  indekslerinin en başarılı spektral indeksler olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak, mısır bitkisinin su stresine karşı oldukça duyarlı olduğu ve su stresinden kaynaklanabilecek verim değişiminin belirlenmesinde uzaktan algılama araçlarının kullanılabilceği ortaya çıkmıştır. Yaprak düzeyindeki spektral yansılardan hesaplanan spektral indeksler ile verim arasında tek değişkenli ve çok değişkenli olmak üzere istatistiksel olarak önemli modeller oluşmuştur. Elde edilen bu modeller, zamansal ve mekansal olarak çok sayıda ölçüm yapılmak koşuluyla, hasatta elde edilecek verimin doğru tahmini konusunda önemli bilgiler verecektir. Hassas tarım teknolojilerinin hızla yaygınlaştığı günümüzde, ülkemiz koşullarında da bu uygulamaların yapılması üreticilerin tarımda modernleşme sürecine katılımını sağlayacaktır.

#### Teşekkür

Çalışma, Gökhan ÇAMOĞLU'nun doktora tez çalışmasının bir bölümüdür.

**Kaynakça**

- Babar M.A., Reynolds M.P., Klatt A.R., Van Ginkel M., Raun, W.R., 2003. Using Spectral Reflectance as a Selection Tool for Yield and Biomass in Spring Wheat. International Symposium on Plant Breeding, 17-22 August, Mexico City.
- Baez-Gonzalez A.D., Chen P., Tiscareno-Lopez M., Srinivasan R., 2002. Using Satellite and Field Data with Crop Growth Modeling to Monitor and Estimate Corn Yield in Mexico. *Crop Science* 42: 1943-1949.
- Baez-Gonzalez A.D., Kiniry J.R., Maas S.J., Tiscareno M.L., Macias J.C., Mendoza J.L., Richardson C.W., Salinas J.G., Manjarrez J.R., 2005. Large-Area Maize Yield Forecasting using Leaf Area Index Based Yield Model. *Agron. J.* 97: 418-425.
- Chang J., Clay D.E., Dalsted K., Clay S.A., O'Neill M., 2003. Corn (*Zea Mays* L.) Yield Prediction Using Multispectral and Multidate Reflectance. *Agronomy J.* 95:1447-1453.
- Demirel K., Genc L., Bahar E., Inalpulat M., Smith S., Kizil U., 2014. Yield Estimate using Spectral Indices in Eggplant and Bell Pepper Grown under Deficit Irrigation. *Fresenius Environmental Bulletin* 23(5): 1232-1237.
- Fernandez S.D., Vidal D., Simon E., Sole-Sugranes L., 1994. Radiometric Characteristics of *Triticum Aestivum* cv. Astral under Water and Nitrogen Stress. *Int. J. of Remote Sensing* 15:1867-1884.
- GopalaPillai S., Tian L., 1999. In-field Variability Detection and Yield Prediction in Corn using Digital Aerial Imaging. *Trans. ASAE* 42: 1911-1920.
- Jackson R.D., Pinter P.J. Jr., Reginato R.J., Idso S.B., 1980. Hand-Held Radiometry. A Set of Notes Developed for Use at the Workshop on Hand-Held Radiometry, Phoenix, Ariz., February 25–26.
- Kleman J., Fagerlund E., 1987. Influence of Different Nitrogen and Irrigation Treatments on the Spectral Reflectance of Barley. *Remote Sensing of Environment* 21: 1-14.
- Panda S.S, Daniel P.A., Panigrahi, S., 2010. Application of Vegetation Indices for Agricultural Crop Yield Prediction Using Neural Network Techniques. *Remote Sensing* 2: 673-696.
- Raun W.R., Solie J.B., Johnson G.V., Stone M.L., Lukina E.V., Thomason W.E., Schepers J.S., 2001. In-Season of Potential Grain Yield in Winter Wheat Using Canopy Reflectance. *Agronomy Journal* 93: 131-138.
- Strachan I.B., Pattey E., Boisvert J.B., 2002. Impact of Nitrogen and Environmental Conditions on Corn as Detected by Hyperspectral Reflectance Remote Sensing of Environment 80(2): 213-224.
- Tuncay Ö., Bozokalfa M.K., Eşiyok D., 2005. Ana Ürün ve İkinci Ürün Olarak Yetiştirilen Bazı Tatlı Mısır Çeşitlerinde Koçanın Agronomik ve Teknolojik Özelliklerinin Belirlenmesi. *Ege Üniv. Ziraat Fak. Derg.* 42(1): 47-58.
- Weber V.S., Araus J.L., Cairns J.E., Sanchez C., Melchinger A.E., Orsini, E., 2012. Rediction of Grain Yield using Reflectance Spectra of Canopy and Leaves in Maize Plants Grown under Different Water Regimes. *Field Crops Research* 128: 82–90.

## Kompleks Etken Madde Oranına Bağlı Olarak $ZnFe_2O_4$ Filmlerin İncelenmesi

Fatma Sarf<sup>1\*</sup>, Emin Yakar<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

<sup>2</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

25.09.2018 Geliş/Received, 14.11.2018 Kabul/Accepted

### Özet

Son yıllarda spinel ferrit malzemeler ( $MFe_2O_4$ ; M= Fe, Ni, Co, Mg vb.) oldukça farklı alanlarda, örneğin indüktörler, manyetik sensörler, magneto-optik depolama ve kayıt cihazları vb., kullanımı ile dikkat çekmektedir. Spinel ferrit malzeme grubu içerisinde yer alan  $ZnFe_2O_4$  (çinko-ferrit) yüksek direnci, mekanik stabilitesi ve düşük dielektrik kayıpları ile özellikle yüksek frekans uygulamalarında karşımıza çıkmaktadır. Basit sentezlenme sürecine ve düşük üretim/güç maliyetine sahip  $ZnFe_2O_4$  malzemelerine olan ihtiyaç bu yöndeki araştırma ve geliştirme çalışmalarını arttırmaktadır.

Bu çalışmada çinko-ferrit filmleri kimyasal banyo depolama ile ITO alttaşlar üstüne farklı oranlarda kompleks etken madde kullanılarak sentezlenmiştir. Kompleks etken madde olarak amonyak tercih edilmiştir. Filmlerin amonyak oranına ve dolayısıyla çözeltinin pH'ına bağlı olarak değişen yapısal, yüzeysel ve optik özellikleri sırasıyla XRD, SEM ve Uv-Vis/Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. XRD spektrumlarından elde edilen veriler ışığında, kristalleşmenin amonyak oranı artışı ile birlikte arttığı tespit edilmiştir. SEM-yüzey morfoloji görüntüleri ile amonyak oranı değişiminin farklı biçimlerde nanoparçacıklar oluşumuna sebep olduğu gözlenmiştir. Ayrıca filmlerin optik özelliklerinin amonyak oranı artışı ile iyileştiği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:**  $ZnFe_2O_4$  filmleri, kimyasal depolama yöntemi, kompleks etken madde, karakterizasyon, optiksel özellikler

### Investigation of $ZnFe_2O_4$ Films Depending on the Complex Agent Ratio

#### Abstract

Recently, spinel ferrite materials ( $MFe_2O_4$ ; M= Fe, Ni, Co, Mg etc.) have been so attractive, such as inductors, magnetic sensors, magneto-optical storage and memory devices etc. in quite different areas. In the spinel ferrite material group,  $ZnFe_2O_4$  (zinc-ferrite) has high resistance, mechanical stability and low dielectric losses, especially in high frequency applications. The need for  $ZnFe_2O_4$  materials with simple synthesis process and low production/power cost increases research and development in this direction.

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Fatma Sarf  
(e-posta:fatmaozutok@comu.edu.tr)

Bu çalışma ÇOMÜ BAP Koordinasyon Birimince desteklenmiştir. Proje numarası: FBA-2017-1265

In this study, zinc-ferrite films were synthesized by chemical bath deposition on ITO substrates, using different concentration of complex agent. Ammonia was preferred as a complex agent. Structural, surface morphology and optical properties of the films were investigated with XRD, SEM and UV Vis/Raman spectroscopy devices, respectively which depend on the ammonia ratio and therefore pH of solution. In light of the data obtained from XRD spectra, it was determined that crystallization increased with the increase in ammonia ratio. Ammonia ratio changes have been observed to cause nanoparticles in different forms in SEM-surface morphology images. In addition, optical properties of the films have improved with the increase of ammonia ratio.

**Keywords:** ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films, chemical bath deposition, complex agent, characterization, optical properties

## 1. Giriş

Üstün ferro-magnetik karaktere, düşük seviyede gürültüye, oldukça düşük iletkenliğe ve mekanik stabiliteye sahip spinel ferrit polikristal malzemeler (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; M= Fe, Ni, Co, Mg vb.) indüktörler, magneto-optik depolama ve kayıt cihazları, manyetik sensörler and yüksek frekanslı mikro-dalga cihazlarında sıklıkla kullanılmaktadır (Valenzuela, 2012; Kmita, 2016). Kristal yapısında Zn<sup>2+</sup> ve Fe<sup>3+</sup> iyonlarının tetrahedral and octahedral katyon sitelerinde bulunmasının yanısıra, oksijen boşlukları konsantrasyonu özellikleri iyileştirmede ve değiştirmede büyük önem taşımaktadır. Yüksek frekans uygulamalarında, örneğin planar indüktörler, dalga kılavuzları, dönüştürücü özler ve faz kaydırıcılar, basit sentez sürecine ve düşük-üretim maliyetine sahip ferrit malzeme ihtiyacı bu yöndeki çalışmaları arttırmıştır (Singh, 2011; Stergioul, 2015). Farklı tipte ferrit malzemeler arasında çinko ferrit (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) düşük direnci, geçirgenliği ve dayanıklı oluşu ile daha fazla dikkat çekmektedir.(Deraz, 2012).

Çinko ferrit filmlerin optik ve elektriksel özelliklerini ve dolayısıyla uygulandıkları cihaz performansını etkileyen temel parametreler film kalınlığı ve örgü uyumu olarak verilebilir. Bu parametrelerin ayarlanabilmesi büyük ölçüde sentez metoduna bağlıdır. Literatüre bakıldığında çinko ferrit filmlerini kimyasal yöntemler ile, örneğin spin kaplama, hidrotermal metod, ultrasonik sprey paroliz vb., sentezlendiği birçok çalışma bulunmaktadır (Sugimoto, 1999). Kimyasal banyo depolama metal oksit malzeme grubunun (ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vb.) düşük sıcaklıklarda geniş bir tane büyüklüğü, şekil ve kimyasal bileşim skalasında üretimine olanak sağlayan bir tekniktir (Taunk, 2015). Kimyasal banyo depolama geniş yüzey alanlarına uygulanabilmesinin yanısıra basit kurulumu ve vakum-gerektirmeyen ortamda üretim gibi avantajlara da sahiptir (Ebrahimasl, 2011).

Kimyasal banyo depolama parametrelerinden biri olan kompleks katkı maddesi denge koşulları altında iyonların alttaşa daha kolay tutunmasında ve film büyüme sürecinin iyileşmesinde önemli bir rol oynar.

Bu çalışmada, çinko ferrit filmleri ITO alttaşlar üstüne kimyasal banyo depolama ile büyütülmüş ve kompleks etken katkı maddesinin filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri üstüne etkisi incelenmiştir. Amonyak kompleks etken katkı maddesi olarak tercih edilmiş ve amonyak oranları dolayısıyla çözeltilerin pH değerlerini etkilemiştir. Yapısal özellikler, yüzey morfolojileri ve elementel bileşimler sırasıyla XRD, SEM ve EDX cihazları kullanılarak ölçülmüştür. Çalışmanın temel amacı ise Raman ve UV-Vis spektrometresi ile çinko-ferrit filmlerinin detaylı optik özelliklerini incelemektir.

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada çinko ferrit filmleri ucuz, kolay uygulanabilen ve vakum süreci gerektirmeyen kimyasal banyo depolama ile sentezlenmiştir (Singh, 2017). Kimyasal banyo depolama metodunun pek çok farklı parametresi bulunmaktadır. Bu parametrelerin optimizasyonu kaliteli ve alttaşa yapışan filmlerin elde edilmesinde oldukça önemlidir. Çizelge 1’de çinko ferrit filmlerinin sentez koşulları verilmektedir.

Çizelge 1. Çinko ferrit filmlerinin üretim parametreleri

Parametre	
Zn-kaynağı	Çinko sülfat heptahidrat
Fe-kaynağı	Demir-II sülfat heptahidrat
$M_{Zn}/M_{Fe}$	$\frac{1}{2}$
Çalışma sıcaklığı (°C)	90
Çalışma süresi (dk.)	45
Tavlama sıcaklığı (°C)	300
Tavlama süresi (st)	2
pH	9.4, 9.6 ve 9.8

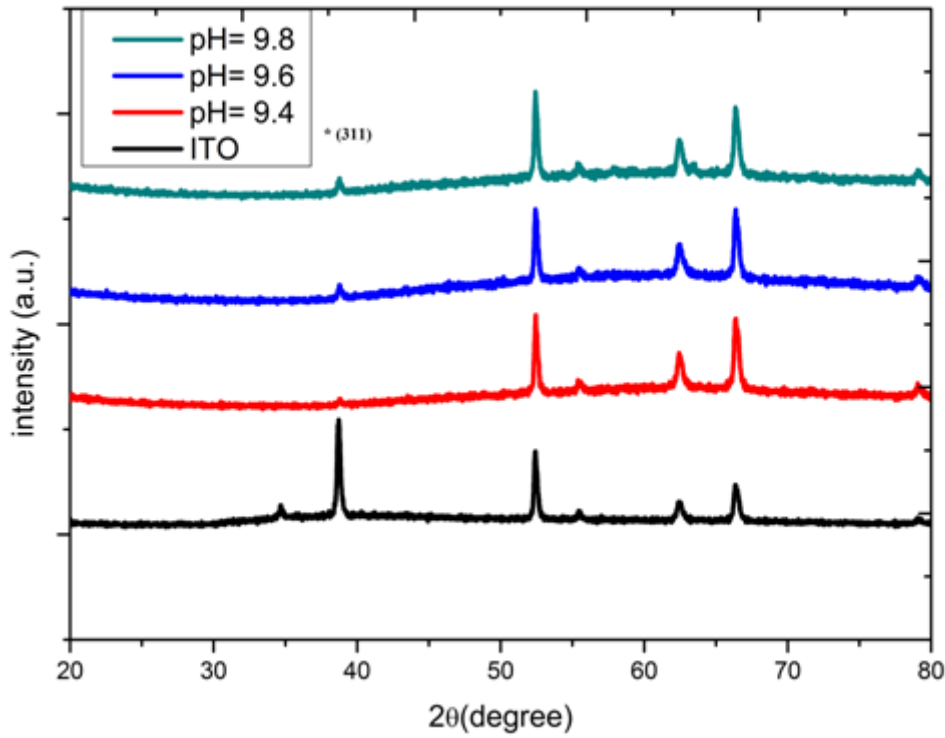
Yukarıda verilen Çizelge 1’de çinko ferrit filmlerinin üretim parametreleri verilmiştir. 100 ml. saf su içerisine Zn- ve Fe-kaynakları Çizelge 1’de verilen oranlarda eklenmiştir. Çinko-tabanlı filmlerin bazik ortamda büyüdüğü daha önceki ve bizim çalışmalarımızdan bilinmektedir (Özütok, 2017; Winkler, 2018). Daha sonra pipetle damlatılan amonyak belirtilen pH değerleri elde edilinceye kadar çözeltiye eklenmiştir ve çözeltideki amonyak oranı arttıkça pH artmıştır. pHmetre ile çözeltinin pH’ı belirlenmiştir. Manyetik karıştırıcıda 45 dk boyunca 90 °C ‘de bekleyen filmler bir gün kurutulmaya bırakılmıştır. Ardından filmler 300 °C’de 2 saat fırında tavlansmıştır. Böylece 3 farklı türde  $ZnFe_2O_4$  filmleri elde edilmiştir.

Filmlerin yapısal özellikleri Rigaku SmartLab X-ışını difraktometresi ile ( $CuK_{\alpha}$  (1.5406 Å)), toz kırınım metodu kullanılarak, 0.013 adımlarında ve 40 KV-30 mA değerleri altında gerçekleştirilmiştir. Filmlerin yüzeysel morfolojileri JEOL JSM-7100 F-SEM cihazı ile şu koşullar altında incelenmiştir;  $8 \times 10^{-1}$  mbar/Pa vakum operatörü, 10 mA akım ve Au-Pd (80-20 %) kaplama. Birbirine bağlı SEM-EDX cihazları için, SEM görüntüsünde incelenen bölgenin elementel analizi OXFORD Instruments X-Max-EDX cihazı ile incelenmiştir. Optik özellikler Analytic Jena Uv-Vis spektroskopisi ile 300-900 nm. dalga boyu aralığında incelenmiştir. Filmlerin Raman spektrumu Thermo DXR Raman spektrometresi kullanılarak 3000-400  $cm^{-1}$  aralığında ve 780 nm lazer hattı kullanılarak elde edilmiştir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1 Yapısal Özellikler

Şekil 1’de çinko ferrit filmlerinin XRD desenleri  $2\theta=20^\circ-80^\circ$  verilmektedir. Alttaş ITO kaynaklı pikler çinko-ferrit filmlerinde de tespit edilmiştir. Buradan filmlerin yüzeye yapışma düzeyinin nispeten düşük olduğu ve filmlerde ikinci bir faza, örneğin ZnO, ZnOH<sub>2</sub>, rastlanmadığı söylenebilir. JCPDS Kart No: 22-1012 ile eşleştirildiğinde (311) pikinin yüz-merkezli spinel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapısına karşılık geldiği ve filmlerin tercihli yöneliminin (311) düzlemi olduğu söylenebilir. Aynı zamanda, amonyak oranı artışının (311) pikinin şiddetini reaksiyon koşullarının değişmesi nedeni ile arttırdığı söylenebilir. Çizelge 2’de filmlerin detaylı yapısal özellik değerleri verilmektedir. Filmlerin ortalama tane büyüklükleri tercihli yönetime bağlı olarak ve Debye-Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Monshi, 2012);



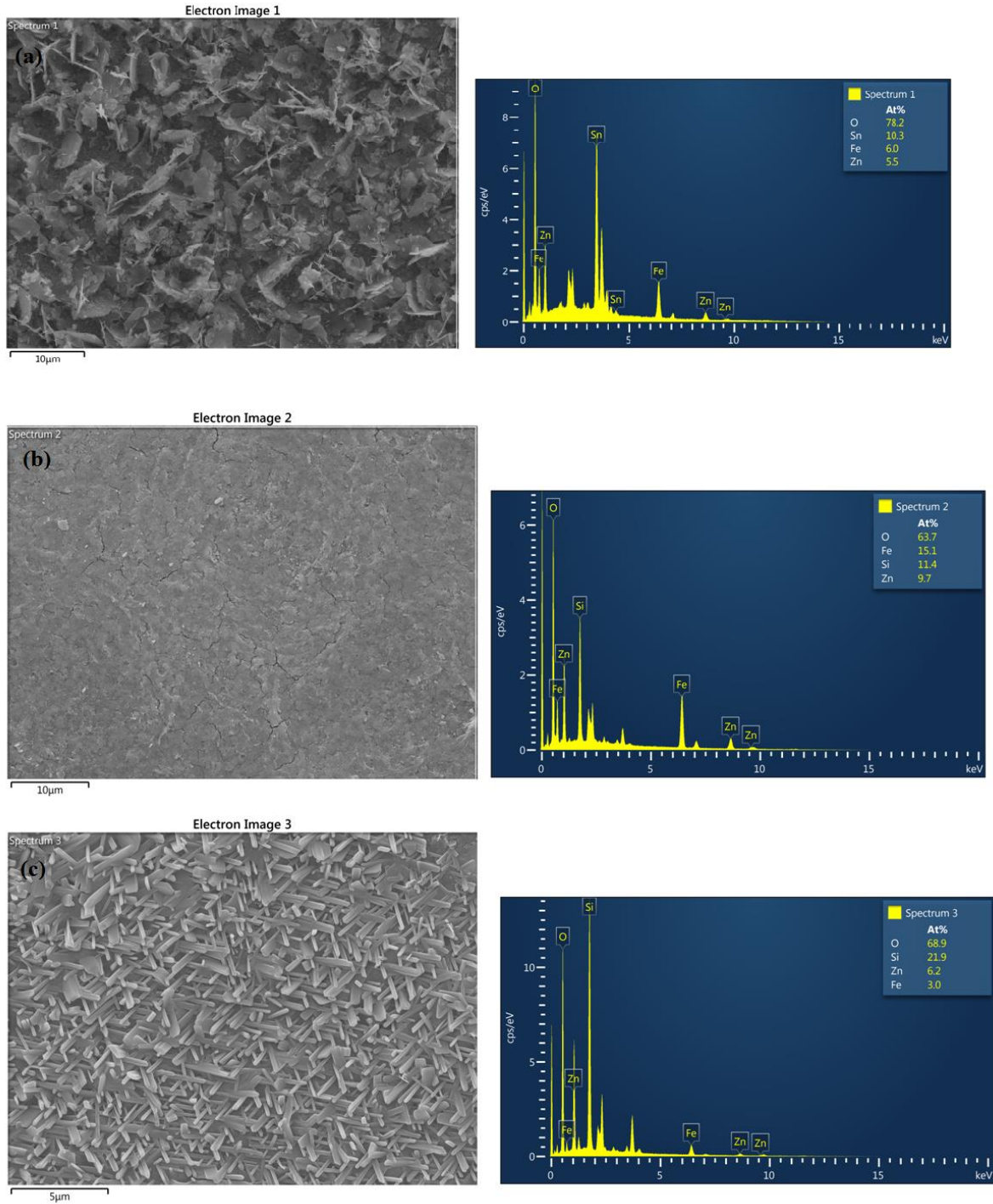
Şekil 3.1. Çinko ferrit filmlerinin XRD desenleri

Çizelge 2. Çinko ferrit filmlerinin yapısal özellikleri (FWHM: Full Width at Half Maximum)

	pH=9.4	pH=9.6	pH=9.8
2θ	38.78	38.78	38.76
Düzlemler arası uzaklık (d) (Å)	2.3204	2.3219	2.3230
FWHM	0.1535	0.1023	0.2047
Tane büyüklüğü(D)(nm)	175.18	261.56	130.65

### 3.2 Elementel Analiz

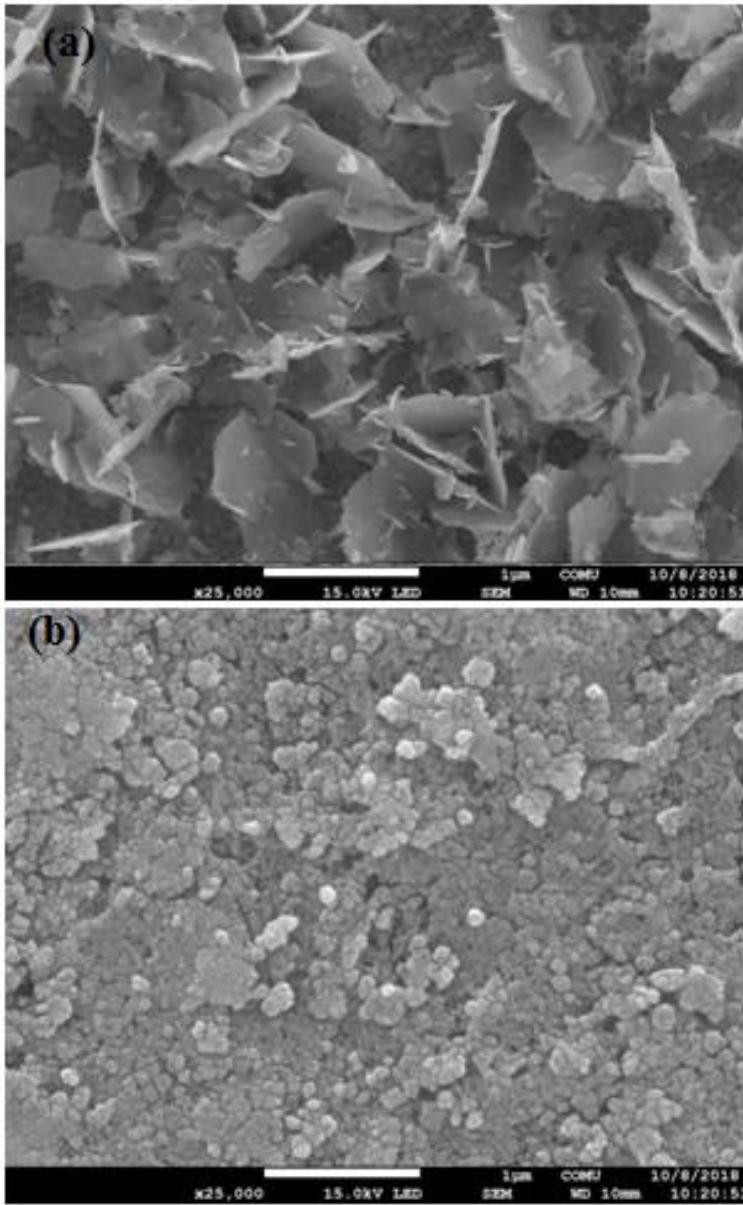
Şekil 2’de amonyak katkı oranları dolayısıyla pH değerleri farklı olan üç farklı çinko ferrit filmlerinin elementel analizi sonuçları EDX spektromu kullanılarak verilmiştir. EDX spektromu sentezlenen filmlerde Zn, Fe ve O olduğunu ispatlamaktadır. Oksijen ve silisyum değerlerinin yüzdesel fazlalığı filmlerin alttaşa tutunma seviyelerini göstermektedir (Campos-Ramos, 2010). pH=9.6 örnekleri için yapıda en fazla Fe ve Zn oranı tespit edilmiştir. Ayrıca, pH=9.8 örnekleri için  $ZnFe_2O_4$  yapısının Zn/Fe oranının yaklaşık olarak sağlandığı görülmektedir.



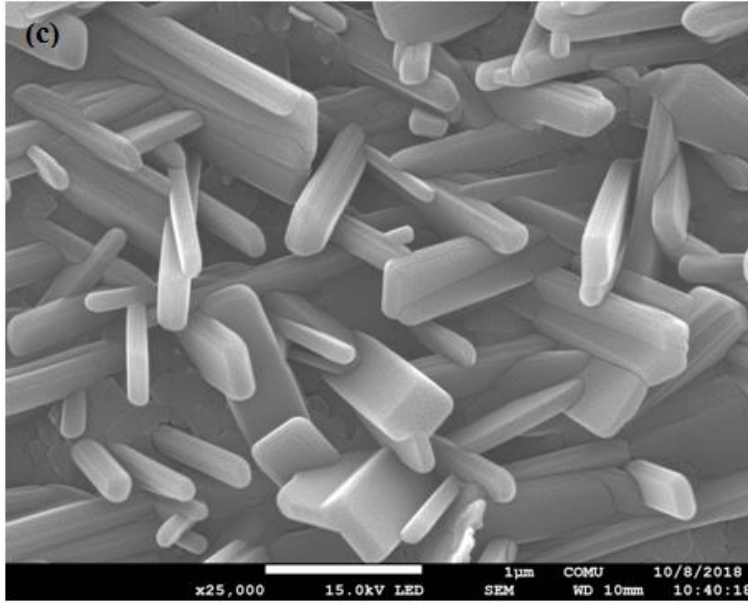
Şekil 3.2. Çinko ferrit filmlerinin uygun SEM görüntülerinden elde edilen elementel analiz sonuçları

### 3.3 Yüzey Morfolojileri

Şekil 3’de çinko ferrit filmlerinin  $\times 25000$  büyütme oranı altında SEM görüntüleri verilmektedir. Buradan görülmektedir ki, tüm filmler nispeten homojen dağılıma sahiptir ve kompleks etken madde (amonyak) oranı değiştiğinde çinko ferrit filmleri farklı morfolojilerde yapılar sergilemektedir. Literatürde de farklı morfolojilere sahip çinko ferrit yapılar rastlanmaktadır. Örneklerin pH değerlerine göre; pH=9.4 için nanoflake, pH=9.6 için granül ve pH=9.8 için de nanoçubuk tarzı oluşumlar görülmektedir. (311) tercihli yöneliminin en belirgin görüldüğü filmler nanoçubuk oluşumu gösteren pH=9.8 olan çinko ferrit filmleridir. Filmlerin SEM görüntülerinde ölçülen tane büyüklükleri Çizelge 2’deki hesaplanan değerler ile yaklaşık olarak uyumludur.





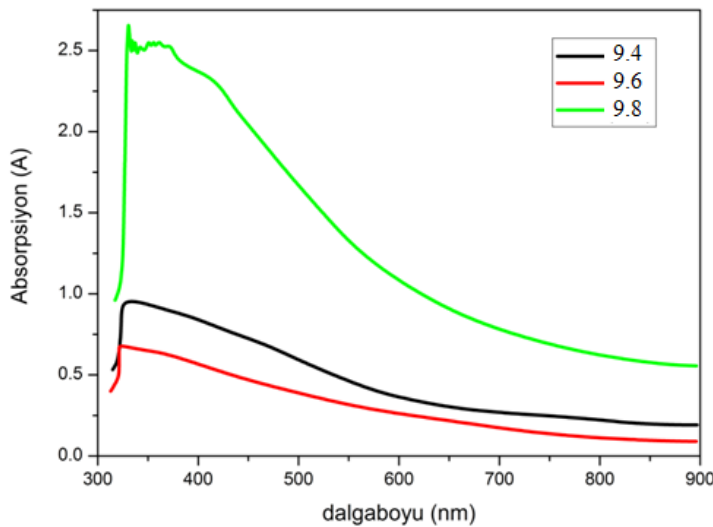


Şekil 3.3. Çinko ferrit filmlerinin  $\times 25000$  büyütme oranı altında SEM görüntüleri

### 3.4 Optik Özellikler

#### 3.4.1 UV-Vis Spektrumu

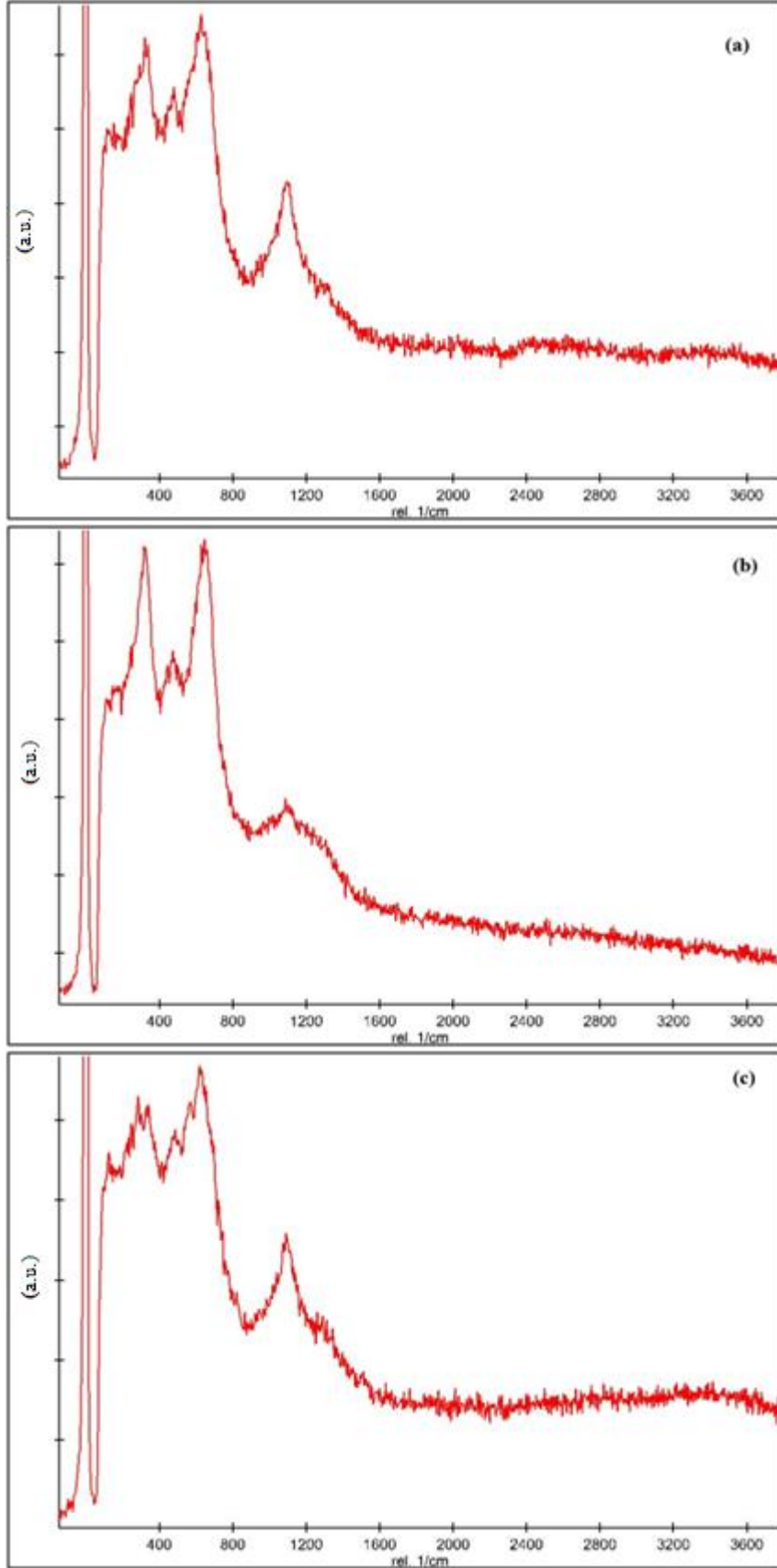
Çinko ferrit filmlerinin absorpsiyon spektrumu Şekil 4'te verilmektedir. Optik olarak aktif çinko ferrit filmlerinin Uv-Vis bölgesinde güçlü absorpsiyon yaptığı bilinmektedir (Kumar, 2012). Optik özelliklerin Beer-Lambert yasasıyla örtüşüğünü yaklaşık 334 nm'de tespit edilen güçlü absorpsiyon bandı göstermektedir. Ayrıca, örneklerin pH değerleri arttıkça absorpsiyonları ciddi şekilde azalmaktadır. Bu da göstermektedir ki kompleks etken maddenin artan miktarı kristal yapıyı iyileştirdiği gibi sentetik yüzey kusurlarını da azaltmaktadır (Arslan, 2015). Ayrıca, pH=9.4 örnekleri için absorpsiyon spektrumunda görülen gürültülerin ve yüksek absorpsiyonun bu örneklerin safsızlık ve kusur seviyeleri ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Luk, 2016). Elektronik uyarımdaki değişiklik pH=9.6 örneklerinin kayan dalga boyu değerinden görülmektedir.



Şekil 3.4. Çinko ferrit filmlerinin 300-900 nm. aralığında ölçülen absorpsiyon spektrumu

### 3.4.2 Raman Spektrumu

Çinko ferrit filmlerinin 300-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga-numarası aralığında incelenen Raman spektrumları Şekil 5'te verilmektedir. Raman spektrumu spinel ferrit malzeme çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Rivero, 2016). Kübik spinel çinko ferritin Raman saçılma pikleri yani birinci dereceden Raman modları genelde 338, 490, 654 ve 1089  $\text{cm}^{-1}$ 'de tespit edilen titreşimlerdir (Galinetto, 2018). Ancak, tetrahedral ve oktahedral bölgelerde Zn ve Fe kationlarının bulunması yani aynı sitedeki bu iki kationla ilgili titreşimler, iki ayrı birinci dereceden Raman modunu görüntüleyebilir. İki modun çok yakın titreşim frekansları varsa, ortalama değerleriyle örtüşen geniş bir tepe gözlemlenmelidir. Böylece, Zn ve Fe iyonları Şekil 5'de görüldüğü gibi farklı frekanslara sahip karşılık gelen titreşimlere neden olur (Tahir, 2010). Filmlerin Raman spektrumları genel olarak birbirine benzese de pH=9.6 örnekleri için 1100  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde değişim gözlenmiştir. Çinko ferrit malzemelerinin Raman spektrumunda genellikle  $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$  modları bulunur (Chaudhari, 2016). 600–800  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki  $A_{1g}$  modları şunlardır; 410–550  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi  $F_{2g(3)}$  modlarına ve 260–380  $\text{cm}^{-1}$   $F_{2g(2)}$  modlarına karşılık gelir. Böylece 654  $\text{cm}^{-1}$ 'deki mod  $A_{1g}$  simetrisi olarak kabul edilebilir.



Şekil 3.5. Çinko ferrit filmlerinin 3000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga-numarası (rel) aralığında ölçülen Raman spektrumu

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada kimyasal banyo depolama tekniği kullanılarak  $ZnFe_2O_4$  filmleri sentezlenmiştir. Her bir film için kompleks etken madde oranı değişimi çözelti pH'ını etkilemiştir. Buna bağlı olarak çinko ferrit filmlerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişimler gözlenmiştir. pH değeri artan örneklerin 9.8 değerinde kristalleşmelerinin iyileştiği ve parçacık boyutlarının küçüldüğü gözlenmiştir. Ayrıca nanoçubuk formunda büyüyen bu filmler en düşük optik absorpsiyona ve kusur seviyelerine sahiptir. Optik olarak aktif bu malzemelerin ilerleyen dönemde genişleyen çalışmalar ile optik cihazlarda kullanımının artacağı öngörülmektedir.

#### Teşekkür

Bu çalışma ÇOMÜ BAP Birimi tarafından FBA-2017-1265 no'lu proje ile desteklenmiştir.

## Kaynakça

- Arslan O., Belkoura L., Mathur S., 2015. Swift Synthesis, Functionalization and Phase-transfer Studies of Ultrastable, Visible Light Emitting Oleate@ZnO Quantum Dots. *Journal of Materials Chemistry-C*. 10:003377-003378.
- Campos-Ramos A., Pina A.A., Querol X., Alastuey A., 2010. Methodology for the characterization and identification by SEM-EDS of atmospheric particles from different pollution emission. *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*. 1:328-333.
- Chaudhari P.R., Gaikwad V.M., Acharya S.A., 2016. Role of mode of heating on the synthesis of nanocrystalline zinc ferrite. *Appl Nanosci*. 5:711–717.
- Deraz N.M., Alarifi A., 2012. Microstructure and Magnetic Studies of Zinc Ferrite Nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7: 6501 – 6511.
- Ebrahimiasl S., Yunus W., Kassim A., Zainal Z., 2011. Synthesis of Nanocrystalline SnO<sub>x</sub> (x=1–2) Thin Film Using a Chemical Bath Deposition Method with Improved Deposition Time, Temperature and pH. *Sensors*. 11 :9207–9216.
- Galinetto P., Albini B., Bini M., Mozzati M.C., 2018. Raman Spectroscopy in Zinc Ferrites Nanoparticles. *Iopscience*. Chapter 11. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.72864>.
- Kmita A., Pribulova A., Holtzer M., Futas P., Ro A., 2016. Use of Specific Properties of Zinc Ferrite in Innovative Technologies. *Arch. Metall. Mater*. 61:2141–2146.
- Kumar G.S.Y., Naik H.S.B., Roy A.S., Harish K.N., Viswanath R., 2012. Synthesis, Optical and Electrical Properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites. *Nanomaterials and Nanotechnology*. 2(19):6 sayfa.
- Luk H.L., Bhattacharyya N., Montisci F., Morrow J.M., Melaccio F., Wada A., Sheves M., Fanelli F., Chang S.W.B., Olivuc M., 2016. Modulation of thermal noise and spectral sensitivity in Lake Baikal cottoid fish rhodopsins. *Scientific Reports*. 6:38425-38434. DOI: 10.1038/srep38425.
- Monshi A., Foroughi M.R., Monshi M.R., 2012. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2:154-160.
- Özütok F., Demiri S., 2017. Nanoflower-Like ZnO Films Prepared by Modified Chemical Bath Deposition: Synthesis, Optical Properties and NO<sub>2</sub> Gas Sensing Mechanism. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 12:309-317.

- Rivero M., Campo A., Mayora A., Mazario E., Marcos J., Munoz-Bonilla A., 2016. Synthesis and structural characterization of  $Zn_xFe_{3-x}O_4$  ferrite nanoparticles obtained by an electrochemical method. *RSC Adv.* 6: 40067–40076.
- Singh B., Tiwary S.K., 2017. CuO Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposition Technique: A Review. *International Journal of NanoScience and Nanotechnology.* 8:11-15.
- Singh M., Psud S., 2011. Mg–Mn–Al Ferrites for High Frequency Applications. *Modern Physics Letters B* 14(14). DOI:10.1142/S0217984900000677.
- Stergioul C.A., Zaspalis V., 2015. High Frequency Properties of Ferrite/Fe-Si-Al Alloy Soft Magnetic Composites. *Physics Procedia.* 75:1389-1395.
- Sugimoto M., 1999. The Past, Present, and Future of Ferrites. *J. Am. Ceram. Soc.,* 82: 269–280.
- Tahir A.A., Wijayantha K.G.U., 2010. Photoelectrochemical water splitting at nanostructured  $ZnFe_2O_4$  electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216: 119–125.
- Taunk P.B., Das R., Bisen D.P., Tamrakar R.K., Rathor N., 2015. Synthesis And Optical Properties of Chemical Bath Deposited ZnO Thin Film. *Karbala Int. Journal of Modern Science.* 1:159-165.
- Valenzuela R., 2012. Novel Applications of Ferrites. *Physics Research International.* 9 sayfa. Article ID 591839.
- Winkler N., Edinger S., Kautek W., Dimopoulos T., 2018. Mg-doped ZnO films prepared by chemical bath deposition. *J.Mat.Sci.* 53: 5159-5171.

## Geleceğin Teknolojisi Yenilenebilir Enerji Sistemlerine Geçişte Çanakkale Yöresi Elektrik Şebekelerinin Mevcut Durumu ve Optimizasyonu

Yıldıray Özgören<sup>1\*</sup>, Sermet Koyuncu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Türkiye Elektrik İletim A.Ş. Çanakkale İşletme Bakım Müdürlüğü, 17400 Çanakkale

<sup>2</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Kaynakları ve Yönetimi ABD  
17400 Çanakkale

25.09.2018 Geliş/Received, 27.11.2018 Kabul/Accepted

### Özet

İnsanoğlu çağlar boyunca enerji kaynakları ile hep iç içe yaşamıştır. Sanayi devriminin başlangıcından itibaren artan enerji ihtiyaçları ile fosil kaynaklar yoğun olarak kullanılmıştır. Günümüzde ise, dünya ve ülkemiz geneline bakıldığında yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim her geçen gün artmaktadır. Özellikle son 10 yıldır yenilenebilir, temiz enerji kaynaklarından üretilen enerjinin, tüm kaynaklardan üretilen enerji içerisindeki payı olağanüstü bir şekilde yükselmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının farklı bölgelerde yoğunlaşması, özellikle düşük güçlerde adet olarak çok ve coğrafi yönden dağınık olması, elektrik şebekesinde enerji kalitesi yönünden sorunlara neden olmaktadır. Üretim santrallerinin artışına paralel olarak elektrik şebekesi güçlendirilemez ise, üretim kaynakları artsa da enerji kalitesi ve sürekliliği sağlanamayabilir. Önümüzdeki süreçte, yenilenebilir enerji kaynaklarının şebekeye olan etkisi ve üretim kaynağına göre her bir sistemin olumlu ve olumsuz durumlarının daha çok araştırılacağı muhakkaktır. Çünkü dağıtım ve iletim sistemine dahil olacak her yenilenebilir enerji kaynağının, sistemin talebinin karşılanması, kalitenin yükseltilmesi hedefleri ile irdelenmesi gereklidir. Elektrik şebekesinin kararlı çalışması için şebekenin hangi bölümlerine ne oranda yenilenebilir enerji santrallerinin irtibatlandırılabilirliğinin, önceden tespit edilmesi son derece önemlidir. Dolayısıyla, bu çalışmada Çanakkale yöresindeki elektrik şebekelerinin mevcut durumu araştırılmış ve yenilenebilir enerji sistemlerine geçişte yapılması gerekenler ortaya konulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Yenilenebilir Enerji, Enerji Optimizasyonu, Enerji Kalitesi, Çanakkale ve Yöresi

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Yıldıray Özgören  
(y.yasir@hotmail.com)

Bu çalışma Yıldıray Özgören'in tez konusu kapsamında yazılmıştır.

## Current Status and Optimization of Electrical Grids in Çanakkale Region for Renewable Energy Systems as Future Technology

### Abstract

Mankind has been intertwined with energy sources throughout the ages. Since the beginning of industrial revolution, fossil resources have been used intensively due to increasing energy requirements. Today, when we look at the world and our country in general, a trend towards renewable energy sources is growing day by day. Especially in the last 10 years, the share of energy produced from renewable and clean energy sources has been extraordinarily increased. Concentration of renewable energy sources at some regions, especially scattered as low-power plants in the several geographic locations causes many problems in the electricity grid in terms of energy quality. If the electricity grid cannot be strengthened in parallel with the increase of production power plants, the quality of production and continuity of electricity may not be achieved, even though production resources increase. It is certain that, in the future, the effects of renewable energy sources on the grid, and the positive and negative aspects of each system according to the source will be further investigated. It is because each renewable energy source included in the distribution and transmission system should be examined together with the objectives of satisfying the demand of the system and increasing the quality. It is important to determine in advance which parts of the network are available for connection of the renewable power plants, in order to ensure the stable operation of the electricity network. Therefore, the current state of electricity networks in Çanakkale region has been investigated in this study and it has been determined what should be done in transition to renewable energy systems.

**Keywords:** Renewable Energy, Energy Optimization, Energy Quality, Çanakkale and its region

### 1.Giriş

Yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen enerjinin temiz enerji olmasının yanında, planlı bir şekilde kurulmadıklarında, elektrik şebekesi yönünden olumsuz yönleri de bulunmaktadır. Kurulacak her yenilenebilir enerji üretim santrali için, şebeke yönünden etütler yapılmalı ve sistem en optimal seviyeye getirilmeye çalışılmalıdır. Enerji üretim kaynakları çeşitliliği fazla olduğu için, üretilecek her enerji kaynağının olumlu ve olumsuz yönleri tespit edilmeli ve üretim yapacak yatırımcılar bu tespitlere göre yönlendirilmelidir. Bu çalışmamızda, ülkemizdeki yenilenebilir enerji kaynaklarının ve elektrik şebekesinin mevcut durumlarından tespitler yapılarak geleceğe dair öngörülerde bulunulmuştur. Ayrıca kaynağa göre her bir yenilenebilir enerji kaynağı, enerji kalitesi ve elektrik şebekeleri açısından incelenerek, yeni üretim tesisi kuracak yatırımcılara yön vermek amaçlanmaktadır. Ülkemiz, batı bölgesi ve Çanakkale ili özelinde şebeke eksikliklerinin tespitleri yapılmıştır ve çözüm önerileri sunulmaya çalışılacaktır. Mevcut elektrik şebekesinin hangi bölümlerine ne kadar yenilenebilir enerji kaynağının bağlanabileceğinin tespitleri yapılmaya çalışılmıştır.

Sonuç olarak, tükenme tehlikesiyle karşı karşıya olan enerji kaynaklarının planlı bir şekilde kullanımını sağlamak ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını düzenleyebilmek amacıyla dünyadaki ve ülkemizdeki enerji kaynakları için bir durum tespitinin yapılması gelecek açısından elzem bir durumdur ( Koç ve Şenel, 2013).



## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Elektrik Şebekesi

Ülkemizde üretim santralinde üretilen enerji iletim hatları ile Türkiye Elektrik İletim A.Ş (TEİAŞ) trafo merkezlerine (TM) iletilir. Ülke genelindeki tüm trafo merkezleri birbirilerine 154 kV ve 380 kV enerji iletim hatları (EİH) ile bağlıdır. TEİAŞ'da 2017 yıl sonu itibarı ile tüm ülkeyi dolaşan 66285 km enerji iletim hattı ve 2018 yılı Nisan ayı sonu itibarı ile 86930 MW santral kurulu gücü bulunmaktadır. TEİAŞ trafo merkezlerinde, düşürücü trafolar yardımı ile elektriğin gerilim seviyesi orta gerilime (34.5 kV, 15.8 kV, 6.3 kV) dönüştürülerek dağıtım şirketi sorumluluğuna verilir. Dağıtım şirketi de orta gerilim olarak enerjiyi taşır, talep (yerleşim) yerlerinde düşürücü trafolar yardımı ile alçak gerilime (380 V) çevirerek tüketicinin kullanımına sunar.

### 2.2. Enterkonnekte Sistem

Geçmiş yıllarda, dünyada ve ülkemizde elektrik enerjisi üretimi için çeşitli enerji kaynakları ile çalışan elektrik santralleri kurulmuştur. Tüketimin daha az olduğu geçmiş zamanlarda, santraller mahalli olarak çalışmakta ve belli bölgeyi beslemekteydiler. Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte, sanayi tesislerinin kurulması neticesinde enerji ihtiyaçları artmış ve mahalli üretimler bunu karşılayamaz hale gelmiştir. Jeneratör güçleri arttırılmış, santrallerin üretimlerini birleştirme amacıyla uzun iletim hatları tesis edilmiş ve kayıpların azaltılması için de gerilim değerleri arttırılmıştır. Enerji sektöründeki gelişmelere bağlı olarak her bir bölge için üretilen elektrik enerjisinin tüketim için uygun olmadığı görülmüştür. Buna bağlı olarak üretim için kurulan santrallerin yerlerinin uygun ve üretimde kullandıkları yer altı kaynaklarının ekonomik olması istenmektedir. Bu nedenle hidroelektrik santrallerinin, su kuvvetinin ve inşaatının en müsait olduğu yerlere, termik santrallerin ise kömür rezervinin yüksek olduğu yerlere kurulması gerekir (Demirkurt, 1971). Aynı şekilde taşkömürü, doğalgaz, petrol, rüzgar ve jeotermal santraller içinde benzer özellikler bulunmaktadır.

Enerji nakil hatları, bütün bölgenin elektrikleştirilmesini temin edecek şekilde tertip ve tesis edilirler. Bir ülkenin tamamının veya belli bölgelerinin elektrik enerji ihtiyacını karşılayacak üretim ve tüketim merkezleri arasındaki enerji alışverişinin teminine yarayan enerji nakil hatlarının teşkil ettiği sisteme enterkonnekte sistem denir (Çakır, 1989). Enterkonnekte sistemi besleyen santraller, muhtelif tip ve kapasitede termik, taşkömürü, doğalgaz, petrol, rüzgar, jeotermal ve hidroelektrik santraller olabilirler. Bu santrallerdeki alternatörlerin çıkış gerilimleri ise 6,3, 6,9, 10,5, 10,8, 13,8 ve 14,4 kV'den biri olmaktadır (Gönen, 1988). Alternatör çıkış gerilimleri, yükseltici trafolar yardımı ile yükseltilerek enterkonnekte sisteme bağlanmaktadır.

Enterkonnekte sistemin üretim ve tüketim yönünden emniyetli, kaliteli ve ekonomik olarak işletilmesine devamlı olarak nezaret eden, işletme manevralarının koordinasyon ve kumandasını yapan işletme merkezine, yük tevzi merkezi adı verilir (Bergen, 1986). Bölge santrallerinin gücü, kendi bölgelerini beslemeye yeterli gelmediği zaman, bağlı bulunduğu enterkonnekte sistemden istenilen kadar enerji çekebilmesi ekonomik olarak sağlanmaktadır (Pamuk, 2011).

Enterkonnekte yapıların büyüklüğü ve geniş alana yayılması sistemdeki enerji kalitesi için önemlidir. Enterkonnekte sistem ne kadar büyük olursa enerji kalitesi o kadar iyi olur. Çünkü sistem büyüdükçe sistem içindeki herhangi bir arızanın sistemi olumsuz etkileme oranı o

derece düşer. Sistemde kayıplar azalır. Enterkonnekte sistemin büyük olmasının avantajlarından faydalanmak isteyen ülkeler, komşu ülkeler ile iletim hatlarını irtibatlandırarak, hem enerji alışverişi yapmakta hem de enterkonnekte sistemlerini daha kararlı tutmaya çalışmaktadırlar.

1952 yılında 7 üye ile senkron (eşzamanlı) paralel ve enterkonnekte bir şekilde işletilmeye başlayan Avrupa Elektrik İletim Koordinasyon Birliği (UCTE), son gelişmelerle üye sayısı 41'e ulaşmış olan Avrupa Elektrik İletim Sistemi İşleticileri (ENTSO-E) çatısı altında toplanmıştır. Ülkemizin de yakın gelecekte kalıcı olarak dahil olacağı bu sistemin temel amacı daha fazla ülkenin iletim sistemini içerisine dahil etmek, geçerli tek tip piyasa modeli oluşturmak, bu sayede enerji arzı güvenliğini artırmak, enerjinin üretim, iletim, dağıtım ve kullanım verimliliğini en üst düzeye çıkarmak, çevre sorunlarını en aza indirmek ve her ülkenin sahip olduğu farklı üretim kaynaklarını en verimli şekilde kullanabilmektir (Cengiz, 2014).

### 2.3. Türkiye'de Elektrik İletim Sistemi

Türkiye'de iletim sisteminde iki ana gerilim seviyesi kullanılmaktadır. Bunlar 380 kV ve 154 kV gerilim seviyeleridir. Ana omurga iletim sistemimiz 380 kV sistemdir. Bunların haricinde Bulgaristan, Irak, Gürcistan, Ermenistan gibi ülkelere enerji alış ve satışı amacı ile bağlantı hatları yapılmış, bu ülkelerin gerilim seviyelerine uyulduğu için de bu bağlantı hatlarının gerilim seviyeleri değişiklik gösterebilmektedir (220 kV).

Türkiye Elektrik İletim Sistemi; 233 sayılı kanun hükmünde kararname (KHK) sistemi içinde, iktisadi devlet teşekkülü olarak ve mevcut mevzuat ve ana statüsü hükümleri çerçevesinde, Enerji Piyasası Düzenleme Kurumundan (EPDK) 13.03.2003 tarihinde iletim lisansı alan Türkiye Elektrik İletim Anonim Şirketi (TEİAŞ) tarafından işletilmektedir (Anonim, 2017).

### 2.4. Çanakkale Elektrik İletim Sistemi

Çanakkale ili de ülkemizin enterkonnekte sisteminin bir parçasıdır. Çanakkale ili geçmişte enerji tüketim noktası iken, son yıllarda kamu ve özel sektör yatırımları ile ülkemizin önemli üretim bölgelerinden biri olmuştur. Çanakkale ili sanayi bölgelerine (İstanbul, Bursa, İzmir) yakın olması sonucunda üretilen bu enerjinin sanayi bölgelerine iletilmesi çok önemli hale gelmiştir.

Çanakkale ilinde 7 adet 380 kV'lik enerji iletim hattı (EİH) ve 4 adet 380 kV'lik denizaltı kablosu bulunmaktadır. 380 kV'lik enerji iletim hattı uzunluğu 314.756 km ve 726 adet direk bulunmaktadır. TEİAŞ'a ait tüm Türkiye genelindeki 380 kV'lik enerji iletim hattı uzunluğu 18.484 km olduğundan, Çanakkale'deki 380 kV hatlar Türkiye'deki hatların %1,7'sini oluşturmaktadır.

Çanakkale ilinde 21 adet 154 kV'lik enerji iletim hattı bulunmaktadır. 154 kV'lik EİH uzunluğu 836.708 km ve 2074 adet direk bulunmaktadır. TEİAŞ'a ait tüm Türkiye genelindeki 154 kV'lik EİH uzunluğu 37.593 km olduğundan, Çanakkale'deki 154 kV hatlar Türkiye'deki hatların %2,3'ünü oluşturmaktadır.

Çanakkale ilinde 5 adedi kamuda 4 adedi de özel sektörde olmak üzere toplam 9 adet 380 kV trafo merkezi bulunmaktadır. TEİAŞ'a ait Türkiye genelinde 97 adet 380 kV merkez olduğundan, Çanakkaledeki trafo merkezleri, Türkiye'deki merkezlerin %9,2'sini

oluşturmaktadır. Bu durum Çanakkale ilinin 380 kV hatlar açısından son derece kritik bir öneme sahip olduğunu göstermektedir.

Çanakkale ilinde 8 adedi kamuda 10 adedi de özel sektörde olmak üzere toplam 18 adet 154 kV trafo merkezi bulunmaktadır. TEİAŞ'a ait Türkiye genelinde 584 adet 154 kV merkez olduğundan, Çanakkaledeki trafo merkezleri, Türkiye'deki merkezlerin %3,1'ini oluşturmaktadır. Kamudaki 8 adet merkezin 5 adedi hizmet alımı ile işletilmektedir.

Çanakkale ilinde 154 kV ve 380 kV toplam 27 adet merkez bulunmaktadır. Bu merkezlerin iletim sistemine olan katkılarının tamamı TEİAŞ tarafından takip ve kontrol edilmektedir.

## 2.5. Çanakkale Elektrik Üretim Santralleri

Çanakkale'nin elektrik santrali toplam kurulu gücü Çizelge 2.1'de de görüleceği üzere, 3.611 megawatt (MW)'dır. Toplam 24 adet elektrik enerji santrali bulunan Çanakkale'deki elektrik santralleri yıllık yaklaşık 20.172 gigawatt (GW) elektrik üretimi yapmaktadır. Çanakkale'nin elektrik dağıtım hizmeti Uludağ Elektrik Dağıtım Anonim Şirketi (UEDAŞ) tarafından sağlanmaktadır (Anonim, 2018).

Çanakkale'de kaynaklara göre geniş bir üretim yelpazesi bulunmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından da rüzgarın Çanakkale'ye hakim olduğu, güneş enerjisinin de gelişmeye başladığı görülmektedir. Çanakkale ilinde yapım aşamasında olan enerji santralleri 13 adettir. Yapım aşamasında olan santrallere bakıldığında, yenilenebilir enerji kaynağı olan rüzgara yönelimin hızla arttığı görülmektedir.

Çizelge 2.1'de, Çanakkale ilinde elektrik üretilen kaynaklara baktığımızda ilk sırayı %90'lık pay ile kömür (termik) santraller almaktadır. İkinci sırada ise %8,29'lık pay ile rüzgar gelmektedir. Bu durum çok önemlidir, çünkü yenilenebilir enerji kaynaklarının Çanakkale ilinde üretilen elektriğin %10'nunu karşılaması çok yüksek bir değerdir.

Çizelge 2.1. Çanakkale Üretim Kaynaklarına göre mevcut elektrik üretimi

Elektrik Santral Tipleri		
Güneş	1,18 MW	0,03 %
Rüzgar	299,3 MW	8,29 %
Jeotermal	15,5 MW	0,43 %
Biyogaz	15,20 MW	0,42 %
Hidroelektrik	13,09 MW	0,36 %
Doğalgaz	21,60 MW	0,60 %
Kömür	3245 MW	90 %
Diğer	0 MW	0 %

Çizelge 2.2'de, Çanakkale ilinde yapılması planlanan santrallere baktığımızda en yüksek payın (%60) ile yine kömürde olduğu, daha sonra onu rüzgarın (%22,80) takip ettiği görülmektedir.

Çizelge 2.2. Çanakkale ilinde planlanan santrallerin kaynaklara göre payları

Elektrik Santral Tipleri		
Güneş	3 MW	0,08 %
Rüzgar	760 MW	22,80 %
Jeotermal		
Biyogaz		
Hidroelektrik		
Doğalgaz	583 MW	17,50 %
Kömür	1995 MW	60 %
Diğer	0 MW	0 %

Çanakkale ilinde planlanan santrallerin toplam kurulu gücü, Çizelge 2.2’den de görüldüğü üzere, 3341 MW’tır. Planlanan santraller tamamlandığında, Çizelge 2.3’ten de anlaşıldığı üzere, Çanakkale ili’nin kurulu gücü 6952 MW’a ulaşacaktır. Çanakkale ilinde mevcut santral sayısı 24, planlanan santral sayısı ise 28’dir. Planlanan santraller de tamamlandığında Çanakkale ilinde santral sayısı 52 olacaktır. Türkiye’nin mevcut kurulu gücü 86930 MW’dır. Çanakkale mevcut durumda 3611 MW ile ülke elektrik enerjisinin %4,15’ini karşılamaktadır. Planlanan santraller tamamlandığında Çanakkale ilinin Türkiye elektrik enerjisinin %8’ini karşılaması öngörülmektedir.

Çizelge 2.3. Çanakkale ilinde planlanan santraller tamamlandığında elektrik üretiminin kaynaklara göre payları

Elektrik Santral Tipleri		
Güneş	4,18 MW	0,06 %
Rüzgar	1059,30 MW	15,24 %
Jeotermal	15,5 MW	0,23 %
Biyogaz	15,2 MW	0,22 %
Hidroelektrik	13,09 MW	0,19 %
Doğalgaz	604,6 MW	8,70 %
Kömür	5240 MW	75,3 %
Diğer	0 MW	0 %

## 2.6. PSS/E (Power System Simulation for Engineering) Programı

“Power System Simulation for Engineering” (PSS/E), aşağıdaki güç sistemi analizlerini işleyen entegre bir bilgisayar programı setidir. PSS/E programı Türkiye’nin iletim sistemi operatörü tarafından mevcut durumun incelenmesi ve gelecekte tesis edilecek projelerin sistem üzerindeki etkilerinin simülasyon olarak gözlemlenmesi amacıyla kullanılan programlardan biridir (Atabey, 2017).

PSS/E programıyla modellenen Çanakkale ili ve çevresinin elektrik sisteminin birçok değeri izlenebilmektedir. Modellenen her trafo merkezinin bara gerilim kV mertebesinde ve birim başına değerleri olarak gözlemlenebilmektedir. Şekil 3.2’deki simülasyona baktığımızda; Dikey koyu barlar: baraları, Çizgiler: Enerji İletim Hatlarını, Daireler(O): jeneratör(üretim kaynaklarını), Üçgenler( $\Delta$ ): İlgili barada bulunan tüketimi ifade etmektedir. Enterkonnekte sis-

temde Enerji İletim Hatları 3 fazdır, bu durum PSS/E programında tek çizgi olarak gösterilir. PSS/E ile elektrik şebekesinin analizi yapılırken mevcut durumun hesaplamaları yapılabileceği gibi, elektrik şebekesindeki gelecekteki değişimler öngörülerek sistem tekrar tasarlanabilir ve yeni sistemin yük akış analizi etütleri de yapılabilir. Dolayısıyla gelecekte şebekede oluşabilecek değişimler önceden hesaplanıp, yorumlanabilir.

## 2.7. Planlama

Elektrik sistemini düşündüğümüzde santrallerde üretilen enerji ile iletim hatlarında iletilen enerjiyi bir bütün olarak düşünüp, planlama yapmak gerekmektedir. Üretim tesislerini istenilen yerde planlamanın zorluğu, tesislerin üretim kaynağına bağımlı olmasıdır. İletim tesislerini planlamanın zorluğu ise, yapılacak hatların arazi şartlarına uygunluğunun her zaman sağlanamaması, hatların işletmesinin kolay olacağı güzergahların her zaman belirlenememesidir. Bu nedenlerden dolayı üretim ve iletim hatları birbirine en optimal seviyede uyum sağlayacağı durumları tespit edip, bu sonuçlara göre de projelerin üretilmesi gerekmektedir.

İletim sistemi tasarlanırken mevcut tüketim üretim kapasitesinden fazla kapasite varmış gibi düşünülmeli iletilecek olan güçten fazla bir güç iletilecekmiş gibi bir sistem oluşturulmalıdır. Gerekli olan iletim kapasitesinden fazla bir iletim talebi varmış gibi düşünülmesi herhangi bir arıza dolayısıyla bir hattın devre dışı olması durumlarında (birinci arıza durum), yeterli iletim kapasitesinin sağlanabilmesi için gereklidir (Lamoree, 1994).

İletim sisteminin herhangi bir bileşeninin (hat, trafo vb) arıza dolayısıyla devre dışı olması halinde; herhangi bir müşteri kaybedilmeyecek, sistemin kararlılığı (stabilite) bozulmayacak ve sistem parçalara bölünmeyecek (adalara ayrılma) şekilde çalışmalar yapılmalıdır (Lamoree, 1994).

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Çanakkale İlinin Mevcut İletim Şebekesinin Güç Sistem Analizi

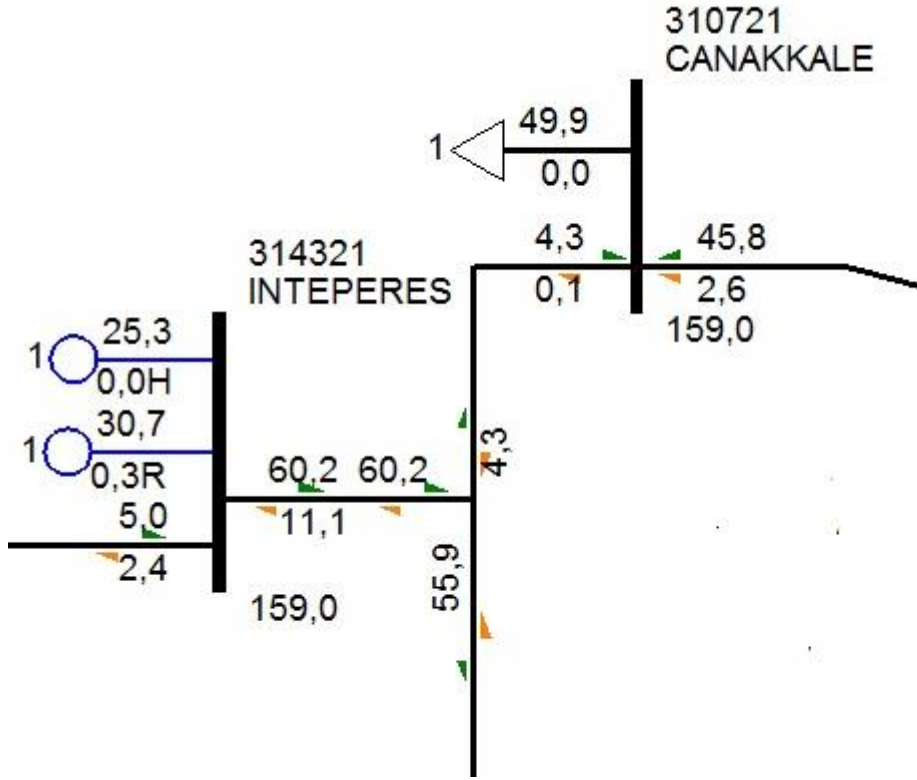
Çanakkale ilindeki elektrik şebekesi ile ilgili tüm verilere ulaşılmış ve bu veriler PSS/E programına girilerek, PSS/E programında Şekil 3.1 deki görüntü oluşturulmuştur. Şekilde görülen kırmızı çizimler 380 kV'lik hat ve trafo merkezlerini, siyah çizimler ise 154 kV'lik hat ve trafo merkezlerini göstermektedir.

Çanakkale ili için PSS/E programı ile yapılan analiz aşamaları sıralanırsa, analizlerimizi etkileyecek en önemli faktör, santrallerin üretim durumlarıdır. Haliyle öncelikli olarak Çanakkale bölgesindeki tüm santrallerin tam kapasite üretim yaptığı durum PSS/E programda kurgulanmıştır. Çanakkale bölgesindeki tüm santraller tam kapasite üretim yaparken elektrik şebekesinin durumunu anlamak için yük akışı ve kısa devre analizleri yapılmıştır.

Çanakkale bölgesinde bulunan yenilenebilir enerji kaynaklarının sisteme ve elektrik şebekesine etkilerini ölçmek için, bölgedeki tüm santraller tam kapasite üretim yaparken yenilenebilir enerji kaynakları devreden çıkarılarak, yenilenebilir enerji kaynaklarının sistem üzerindeki olumlu ve olumsuz yönleri analiz edilmiştir.

İleride Çanakkale bölgesinde planlanan yenilenebilir enerji santralleri de PSS/E programında kurgulanarak sistem analizleri yapılacaktır.





Şekil 3.2. PSS/E programında yük akış analizi sonucu

Çanakkale bölgesindeki üretim santrallerinin tam kapasite üretim yaptıklarında trafo merkezlerinde oluşan bara gerilimleri Çizelge 3.1'deki gibi hesaplanmıştır. Çizelgeden de anlaşılacağı üzere üretim santrallerine yakın olan ve birçok noktadan beslenen baraların gerilimleri daha yüksektir. Bu baralar kuvvetli bara, kuvvetli kaynak olarak değerlendirilmektedir (Örneğin Çan Trafo Merkezi (TM) barasına bağlı 2x160 MW çan termik santrali bağlı olduğu ve yedi ayrı noktadan beslendiği için, Çan TM barasının gerilimi yüksek, 161,3 kV'tur). Üretim santrallerine uzak olan ya da barasına üretim santralının doğrudan bağlı olmadığı baralarda ise gerilim düşüktür. Bunlara da zayıf bara denilmektedir (Örneğin Biga TM barasına üretim santrali bağlı olmadığı ve sadece iki noktadan beslendiği için, Biga TM barasının gerilimi düşük, 158,6 kV'tur). Çizelgede görülen 154 kV ve 380 kV baraların gerilimleri normal sınırlar içerisinde.

Çizelge 3.2'de Çanakkale ili bölgesindeki tüm elektrik üretim santrallerinin tam kapasite çalıştıklarında, enerji iletim hatlarının durumu sunulmuştur. Enerji iletim hatlarının enerji akış yönleri ve hatların yüklenme kapasiteleri de hesaplanarak çizelgede belirtilmiştir. Enerji iletim hatlarında yük akışları kuvvetli kaynaklardan zayıf kaynaklara doğru olduğu görülmektedir. Çizelgede dikkat edilirse, iki trafo merkezi (TM) arasındaki bazı enerji iletim hatlarının farklı karakteristikte farklı birkaç iletkenle oluştuğu görülmektedir. Örneğin 154 kV Çanakkale-İntepe Rüzgar Enerji Santrali (RES) enerji iletim hattı; hattın 1,9 km si 1272 Mega Circular Miles (MCM) kesitli iletken, 10,40 km si ise 266 MCM kesitli iletkenle oluşmaktadır (1MCM:0,5067 milimetrekare iletken kesitini ifade eder). Bin iki yüz yetmiş iki MCM iletkenin akım taşıma kapasitesi 925 amper iken 266MCM iletkenin akım taşıma kapasitesi 345 amperdir. Bu tip hatların yüklenme hesabı yapılırken düşük iletken kesitli hat baz alınmalıdır. Sonuç olarak 154 kV Çanakkale-İntepe RES enerji iletim hattının akım taşıma kapasitesi 345 amperdir.

Çizelge 3.1. PSS/E programında analiz sonrası trafo merkezlerinin bara gerilimleri

Çanakkale İlindeki Trafo Merkezleri		
Gerilim(kV)	Trafo Merkezi Adı	Bara Gerilimi
154	Çan	161,3
154	Çan TES	161,7
154	Biga	158,6
154	Ezine	158,8
154	Çanakkale	159
154	Çanakkale Çimento	158,8
154	Gelibolu-1	161
154	Kumlimanı	161
154	Burgaz RES	161,1
154	Çamseki RES	158,5
154	Sares RES	158,8
154	İntepe RES	159
154	Esan	159,9
154	Tümad	159,6
154	Karabiga RES	158,6
154	Koru RES	159,6
154	Enerjisa RES	158,8
154	Gelibolu-2	402,4
154	Bekirli TES	404
154	İçdaş TES	402,5
154	Cenal TES	402
154	Çan-2 TES	404

Çizelge 3.2'den de görüleceği üzere mevcut durumda Çanakkale bölgesindeki tüm santraller devredeyken elektrik şebekesinin durumu yük akış yönünden uygundur. Mevcut durumda elektrik şebekesinin uygun olmasının en büyük nedeni Türkiye Elektrik İletim kurumunun son yıllarda Çanakkale bölgesinde yaptığı yoğun yatırımlardır. Sadece 154 kV Gelibolu 2- Şadıllı Enerji iletim hattı kapasitesinin üzerinde yüklenmektedir. Bu hat farklı iki iletken tipinden oluşmaktadır. Hattın 43,15 km'si 477 MCM iken 7,1 km'si de 1272 MCM dir. Dört yüz yetmiş yedi MCM iletkenin maksimum akım taşıma kapasitesi 496 amper olması, iletkene de 511 amper yüklenmesi sonucu hat aşırı yüklenmiştir. Bu ve benzer sorunların yaşanmaması için hattın 477 MCM olan kesitinin yapılacak yatırımlar ile yükseltilmesi uygun olacaktır.



Cizelge 3.2. PSS/E programında analiz sonrası Çanakkale ili enerji iletim hatlarının durumu

Çanakkale İli Enerji İletim Hatları								
Gerilim Seviyesi(kV)	Hattın Adı	Hat Uzunluğu(Fiziksel km)	EİH İletken Kesiti(MCM)	EİH Maksimum Kapasitesi(A)	EİH Yüklenmesi(MW)	EİH Yüklenmesi(A)	EİH Kapasite Kullanım Oranı(%)	Enerji Akış Yönü
154	Çan-Esan	62	1272	925	88,2	331	35	→
154	EzineÇamseki RES	21	1272	925	42,9	161	17	←
154	Gelibolu 1-Burgaz RES	1,8	1272	925	8,9	33	3	←
		8,3	477	496	8,9	33	6	←
154	Burgaz RES-Kumlimanı	1,85	1272	925	5,9	22	2	→
		40,3	477	496	5,9	22	4	→
154	Çanakkale Çimento-Çan	71,3	954	765	13,5	50	6	←
154	Çanakkale Çimento-Enerjisa	0,76	795	683	14,9	55	8	←
154	Çan-Çan TES	8,5	1272	925	145	544	58	←
154	Çan-İçdaş	31,7	1272	925	57,9	217	23	→
		20,2	795	683	57,9	217	31	→
154	İçdaş-Biga	13,7	1272	925	72,3	271	29	→
		20,2	795	683	72,3	271	39	→
154	Çan-Çanakkale	88,6	1272	925	45,8	171	18	→
		8,9	477	496	45,8	171	34	→
154	Gelibolu 2-Şadıllı	43,1	477	496	136,1	510	102	→
		7,1	1272	925	136,1	510	55	→
154	Ezine-Çanakkale Çimento	14,4	1272	925	19,4	72	7	←
154	Ezine-İntepe RES	30,5	1272	925	5	18	2	→

Çizelge 3.2.'nin devamı:								
154	İntepe RES-Çanakkale	1,9	1272	925	4,3	16	1	→
		10,4	266	345	4,3	16	4	→
154	Gelibolu 2-Gelibolu 1	2,6	1272	925	2,4	9	1	→
		4,5	477	496	2,4	9	1	→
154	Karabiga RES-İçdaş	0,16	1272	925	59,7	224	24	→
154	Koru RES T(Çan-Çanakkale)	5,4	1272	925	47	176	19	→
154	Sares RES-Ezine	10,9	1272	925	27,6	103	11	→
154	Koru RES-Tümad	9,6	1272	925	2,5	9	1	→
380	Bekirli TES-İçdaş	13,2	3B-954	2295	158,9	241	10	←
380	Bekirli TES-Soma	158,4	3B-954	2295	58,4	88	3	→
380	Bekirli TES-Gelibolu 2	50,1	3B-954	2295	722	1098	47	→
		4	1600 Cu	1500	722	1098	73	→
380	Cenal TES-Gelibolu 2	16,4	3B-954	2295	545	829	36	→
		61,4	3B-1272	2775	545	829	29	→
		4,1	1600 Cu	1500	545	829	55	→

Çanakkale bölgesi geçmişte üretim santralleri olmadığı için, tüketim bölgesi olarak kurgulanmıştır. Görüleceği üzere, oluşturulan bu çizelge Çanakkale Elektrik İletim Sisteminin mevcut durumu ve ileride sistemi zorlayacak eksiklikleri hakkında bilgi vermektedir. TEİAŞ tarafından yapılan yatırımlar sayesinde, çizelgeden de görüleceği üzere özellikle düşük kesitli hatlar, enerji iletim sisteminde en yüksek iletken kesiti olan 1272 MCM'ye çıkarılmıştır. Ama bazı enerji iletim hatlarının kesitleri ise değişik nedenlerden (hukuki süreçler vs) dolayı yükseltilememiştir. Çanakkale bölgesinde yeni planlanan santrallerin de çokluğu göz önünde alınarak mevcut elektrik iletim şebekesinin güçlendirilmesi gerekmektedir.

### 3.2.2 Kısa Devre Analizi

Elektrik şebekesinde faz-toprak kısa devre, faz-faz kısa devre, üç faz-toprak kısa devre hesabı gibi farklı formasyonlar mevcuttur. Ayrıca program bize her bir barayı tek tek ya da seçilen baraları toplu olarak analiz etme imkanı vermektedir. Kısa devre akımı demek enerji iletim hattında bir arıza oluşması durumunda oluşacak olan arıza akımıdır.

Faz-faz kısa devresinde: arıza anında iki faz iletkeninin birbirine temas etmesi durumunda oluşacak olan arıza akımı kastedilmektedir. Faz-toprak kısa devresinde: arıza anında bir adet faz iletkeni ile toprağın birbirine temas etmesi durumunda oluşacak olan arıza akımı kastedilmektedir. 3 faz-faz kısa devresinde: arıza anında üç adet faz iletkeninin birbirilerine temas etmesi durumunda oluşacak olan arıza akımı kastedilmektedir. İki faz-toprak kısa devresinde: arıza anında iki faz iletkeninin birbirine aynı zamanda da toprağa temas etmesi durumunda oluşacak olan arıza akımı kastedilmektedir. Enterkonnekte sistemde en sık karşılaşılan arıza çeşidi tek faz-toprak şeklinde oluşmaktadır. Üç faz-toprak arıza durumu çok kapsamlı ve maliyetli(direk yıkılması vs) durumlarda görülebilmektedir. 310621 numaralı 154 kV Çan Trafo Merkezini seçerek kısa devre analizi yapılmıştır.

```

Output Bar
OPTIONS USED:
- SET PRE-FAULT VOLTAGES AND PHASE SHIFT ANGLES TO POWER FLOW SOLUTION
- SET SYNCHRONOUS/ASYNCHRONOUS MACHINE POWER OUTPUTS TO POWER FLOW SOLUTION
- SET GENERATOR POSITIVE SEQUENCE REACTANCES TO SUBTRANSIENT
- TRANSFORMER TAP RATIOS AND PHASE SHIFT ANGLES UNCHANGED
- LINE CHARGING REPRESENTED IN +/-0 SEQUENCES
- LINE/FIXED/SWITCHED SHUNTS AND TRANSFORMER MAGNETIZING ADMITTANCE REPRESENTED IN +/-0 SEQUENCES
- LOAD REPRESENTED IN +/-0 SEQUENCES
- DC LINES AND FACTS DEVICES BLOCKED
- IMPEDANCE CORRECTIONS NOT APPLIED TO TRANSFORMER ZERO SEQUENCE IMPEDANCES
- SERIES CAPACITOR BRANCHES WITH MOV PROTECTION ENABLED
  FROM 890710 [GOKSUNSKM 380.00] TO 890712 [GOKSUNSKM 380.00] CKT 1 RATED CURRENT= 4.98 kA, 32.7627 PU
  FROM 890711 [GOKSUNSKM 380.00] TO 890713 [GOKSUNSKM 380.00] CKT 1 RATED CURRENT= 4.98 kA, 32.7627 PU

<-SCMVA-> <-Sym I''k rms-->
          /I/      AN(I)
X----- BUS -----X      MVA      AMP      DEG
310621 [CAN      154.00] 3PH      3760.15  14096.9  -68.74
                      LG      3321.56  12452.6  -68.12
                      LLG     3020.07  11322.3  112.26
                      LL      3228.79  12104.8  -158.68
THEVENIN IMPEDANCE, X/R (OHM) 3PH      Z+:/6.605/83.614, 8.93507
THEVENIN IMPEDANCE, X/R (OHM) LG      Z+:/6.605/83.614, 8.93507      Z-:/6.718/83.494, 8.76807      Z0:/9.110/82.185, 7.28633
THEVENIN IMPEDANCE, X/R (OHM) LLG     Z+:/6.605/83.614, 8.93507      Z-:/6.718/83.494, 8.76807      Z0:/9.110/82.185, 7.28633
THEVENIN IMPEDANCE, X/R (OHM) LL      Z+:/6.605/83.614, 8.93507      Z-:/6.718/83.494, 8.76807
-----
|<|>| Progress \ Alerts/Warnings \ ASCC_3-TOTAL \ ASCC_3-SUMMARY \ ASCC_3-TOTAL \ ASCC_3-TOTAL \ ASCC_3-TOTAL /

```

Şekil 3.3. PSS/E programında Çan Trafo Merkezi kısa devre analizi sonucu

Çan Trafo Merkezi için yapılan kısa devre analizini incelediğimizde; Çanakkale bölgesindeki santrallerin maksimum kapasite ile üretim yaptıklarında Çan Trafo Merkezinin 154 kV barasında, 3 faz kısa devrede 3760 megavoltamper (MVA) veya 14096 A (14 kA), tek faz-toprak kısa devrede 3321 MVA veya 12,4 kiloamper (kA), iki faz-toprak kısa devrede 3020 MVA veya 11,3 kA, faz-faz kısa devrede 3228 MVA veya 12,1 kA, kısa devre akımı oluşmaktadır. Yönetmeliklerde enterkonnekte sistemde bulunan tüm teçhizatlar için arıza akımına (kısa devre) dayanma kapasiteleri belirlenmiştir. Bu kapasiteler;

- 380 kV’da 63 kA,
- 154 kV’da 31,5 kA,
- 34,5 kV’da 16 kA’ dir.

Günümüzde 34,5 kV baralara da üretim santrallerinin bağlanacağı düşünülerek 34,5 kV baralarda da kısa devre akımının 25 kA ile sınırlandırılması uygun olacaktır. Yönetmelikler göz önüne alınarak Çan Trafo Merkezi kısa devresi incelendiğinde, Çan’da oluşan maksimum 14 kA kısa devre akımının normal sınırlar içerisinde olduğu görülmektedir. Benzer şekilde Çanakkale ili genelinde tüm santraller tam kapasite üretim yaparken trafo merkezlerinde oluşacak kısa devre akımları çizelge 3.3’te sunulmuştur. Çizelgeden de görüleceği üzere arıza akımları kaynaktan beslenmesi gerektiği için, kaynak olarak kuvvetli olan, daha büyük üretim santrali bağlı olan baraların veya yakınında büyük santrallerin olduğu baraların kısa devre

akımları daha büyüktür. Örneğin üç adet üretim santrali bağlı olan İçdaş Trafo Merkezinde, 380 kV bara 24,9 kA, 154 kV bara 15,8 kA ve 34,5 kV bara da 22,3 kA'dır. Görüldüğü üzere bu merkezde 34,5 kV bara için kısa devre sınır değeri aşılmıştır.

Kumlimanı Trafo Merkezinde, 154 kV bara 2,8 kA ve 31,5 kV bara da 2,3 kA'dır. Trafo merkezi tek noktadan beslenen radyal bir trafo merkezi olması ve yakınında da büyük üretim santrali bulunmadığı için bara kısa devreleri düşüktür.

Bir trafo merkezinde bara kısa devreleri ne kadar küçük ise teçhizat açısından o derece iyidir. Bara kısa devre akımları yükseldikçe teçhizatı zorlamaktadır. Çanakkale ilinin mevcut şebekesi incelendiğinde kısa devre açısından olumsuz bir durum göze çarpmamaktadır.

Çizelge 3.3 Çanakkale ilindeki trafo merkezlerinin bara kısa devre akımları

Trafo Merkezi Adı	Bara Gerilimi (kV)	Kısa Devre Akımı (kA)		
		3 Faz	Faz-Toprak	Faz-Faz
Gelibolu-1	380			
	154	9,8	7,7	8,5
	31,5	4	0,8	3,5
Kumlimanı	380			
	154	2,8	1,8	2,4
	31,5	2,3	2,1	2
Burgaz	380			
	154	6,7	4,8	5,8
	31,5			
Gelibolu-2	380	25,2	19,5	21,8
	154	14,2	13,2	12,3
	34,5	4,2	0,9	3,6
Biga	380			
	154	5,8	3,6	5
	34,5	8,6	0,6	7,4
Çan	380			
	154	14	12,5	12,1
	34,5	8,9	7,8	7,6
Çanakkale	380			
	154	5,7	3,4	4,9
	31,5	10,7	1,7	9,3
Çanakkale Çimento	380			
	154	6,3	3,5	5,4
	34,5	9,2	0,8	8
Çan TES	380			
	154	12,1	11	10,4
	34,5			
Ezine	380			
	154	6,6	3,7	5,7
	34,5	5,2	4,1	4,3

Çizelge 3.3.'ün devamı				
İçdaş	380	24,9	22,2	21,6
	154	15,8	14,4	13,6
	34,5	22,3	22,1	19,3
Enerjisa	380			
	154	6,2	3,5	5,3
	31,5	7,9	0,8	6,9
İntepe RES	380			
	154	6	3,5	5,2
	34,5			
Çamseki RES	380			
	154	4,7	2,5	4,1
	34,5			
Bekirli TES	380	29,6	30	25,6
	154			
	34,5	13,4	0,9	11,6
Cenal TES	380	25,6	24,8	22,2
	154			
	34,5			
Tümad	380			
	154	4,5	2,8	3,9
	34,5			
Sares	380			
	154	5	2,8	4,3
	34,5			
Biga RES	380			
	154	15,7	14,1	13,5
	34,5	14,2	0,9	11,7
Koru RES	380			
	154	5,5	3,5	4,8
	34,5	7,3	0,9	6,3
Esan	380			
	154	6,5	4,1	5,6
	34,5	6,6	0,9	5,7
Çan 2 TES	380	14,3	8,8	12,4
	154			
	34,5			

### 3.3. Çanakkale Bölgesi Enerji İletim Hatlarının, Yenilenebilir Enerji Santrallerinin Devrede Olmadıkları Durumdaki Analizi

Çanakkale ili bölgesindeki tüm yenilenebilir enerji santralleri devreden çıkarılarak PSS/E programı ile yük akış analizi ve kısa devre analizi yapılmıştır. Yapılan bu analiz sonuçlarına göre yenilenebilir kaynakların Çanakkale elektrik şebekesine etkileri yorumlanmıştır.

Çizelge 3.4 Devreden çıkarılan santraller

Santral Adı	Kurulu Gücü(MW)	Bağlı Olduğu Bara
Burgaz RES	15	Burgaz RES TM 154 kV bara
Biga RES	50	Biga res TM 154 kV bara
En-Sa RES	30	En-Sa TM 154 kV bara
Akçansa	15	Çanakkale Çimento TM 34,5 kV bara
Bores	10,2	Çanakkale Çimento TM 34,5 kV bara
Koru RES	50	Koru res TM 154 kV bara
İntepe RES	56	İntepe res TM 154 kV bara
Çamseki RES	44	Çamseki res TM 154 kV bara
Sares	28	Sares TM 154 kV bara
Babadere JES	8	Ezine TM 34,5 kV bara
Ayres	5	Ezine TM 34,5 kV bara
Karamenderes HES	2,5	Ezine TM 34,5 kV bara
Tuzla JES	7,5	Ezine TM 34,5 kV bara

Çizelge 3.4'den de görüldüğü üzere toplam 13 adet 321,2 MW kurulu gücünde santral devre dışı edilmiştir.

Power System Simulation for Engineering programı ile Çanakkale ilindeki tüm yenilenebilir enerji santrallerin devreden çıktığı öngörülerek yük akış analizi yapılmıştır. Yük akış analizi yukarıda belirtildiği şekilde yapılmış ve sonuçları incelendiğinde; Çanakkale Trafo Merkezi barasına Çan TM den 71,2 MW yük gelmektedir. Bu yükün 49,9 MW'ı Çanakkale barasında tüketilmekte, geriye kalan 21,1 MW yük ise İntepe RES yönüne aktarılmaktadır. Bu 21,1 MW'ın ise 12,7 MW'ı İntepe RES'e, geriye kalan 8,4 MW ise Altınoluk barasına aktarılmaktadır. Çanakkale Trafo Merkezi ve İntepe RES'in bara gerilimleri aynı ve 159,5 kV tur.

İntepe RES'in devrede olduğu durum ile İntepe RES'in devrede olmadığı durum karşılaştırılırsa; yenilenebilir enerji kaynağı devrede olmadığına bara gerilimleri 0,5 kV artmıştır. Yenilenebilir enerji kaynağı devrede olmadığına yük akış yönleri de değişmiştir. Daha önce yük akış yönü İntepe RES'ten Çanakkale ve Altınoluk barasına olurken, yenilenebilir enerji kaynağı devreden çıkarıldığında yük akış yönü Çanakkale barasından, İntepe RES ve Altınoluk barasına doğru olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynağı devrede olmadığına enerji iletim hatlarının yüklenmeleri de değişmiştir. Daha önce İntepe RES – Çanakkale enerji iletim hattı 60,2 MW (226 amper) yüklenirken, bu kez 21,1 MW (80 amper) yüklenmiştir.

Çanakkale bölgesindeki yenilenebilir enerji santrallerinin devreden çıkarıldıklarında trafo merkezlerinde oluşan bara gerilimleri hesaplanmıştır. Hesaplamalardan anlaşılacağı üzere yenilenebilir enerji santrallerinden 321 MW yükün devreden çıkması 380 kV baralarda fazla bir etki yapmamıştır. Çünkü bölgede yoğun bir şekilde 380 kV hat ve kaynakların olması nedeni ile, 380 kV baralar kuvvetli kaynak oldukları için, bu durumdan fazla etkilenmemişlerdir. 154 kV baralarda ise genel itibarı ile bara gerilimleri artmıştır.

Çanakkale ili bölgesindeki yenilenebilir elektrik üretim santrallerinin devreden çıkarıldıklarında, enerji iletim hatlarının durumu incelenmiştir. Bu analiz sonucunda, hatlara genel itibarı ile bakıldığında yenilenebilir enerji santrallerinin devreden çıkarıldığında hatların yüklenmelerinin azaldığı görülmüştür. Bu durum, sisteme ilave edilen her bir yenilenebilir enerji santrali hatların yüklenmelerini arttırarak kapasitelerini zorladığını göstermektedir. Dolayısıyla sisteme yeni santraller ilave edilmeden önce elektrik şebekesi iletken kesiti arttırma, yeni hatlar inşa etme yolu ile güçlendirilmesi gerekmektedir.

Çanakkale bölgesindeki yenilenebilir enerji santrallerinin devrede olmadıkları durumda kısa devre analizi yapıldığında; tüm santrallerin tam kapasite devrede olduğu durum ile yenilenebilir enerji santrallerinin devreden çıkarıldığı durum karşılaştırılırsa; yenilenebilir enerji santralleri devrede olmadığı durumda Çan Trafo Merkezinin 154 kV barasında oluşacak arıza akımı 594 amper azalmıştır. Buradan da anlaşılmaktadır ki yenilenebilir enerji santralleri devrede olmadıklarında kaynak gücü azalacağı için bara kısa devre akımları da azalacaktır. Bu örnekte Çan Trafo Merkezine iki durumda da yenilenebilir enerji santrali bağlı olmamasına rağmen bölgedeki yenilenebilir enerji santralleri devreden çıkarıldığında, enterkonnekte sistem aracılığı ile Çan Trafo Merkezini de etkilediği görülmektedir.

Çanakkale bölgesindeki yenilenebilir enerji santralleri devreden çıktığında, az ya da çok tüm trafo merkezlerinde kısa devre akımları düşmüştür. İçdaş, Bekirli, Cenal termik elektrik santrali (TES) gibi güçlü baralarda, yenilenebilir enerji santrallerinin devreden çıkarılması, bara kısa devre akımlarında değişikliğe neden olmamıştır. Çanakkale Çimento Trafo Merkezi, Ezine Trafo Merkezi gibi yenilenebilir enerji santrallerinin yoğun olarak bulunduğu baralarda ciddi oranda arıza akımları azalmıştır. Ayrıca yenilenebilir enerji santrallerinin devreden çıkarılması, kendi baralarında kısa devre akımlarının düşmesine neden olmuştur. Yenilenebilir enerji santralleri devrede değilken, Çanakkale ilinin mevcut şebekesi incelendiğinde kısa devre açısından olumsuz bir durum göze çarpmamaktadır.

### **3.4. Çanakkale Bölgesi Enerji İletim Hatlarının, Gelecekte Planlanan Santraller Devreye Alındığındaki Durum Analizi**

Öncelikli olarak Çanakkale bölgesindeki yapım aşamasındaki santraller, üretim lisansı alınmış olan santraller, ön lisans alan santraller PSS/E programında kurgulanmış ve daha sonrada yük akış analizi ve kısa devre analizleri yapılarak yorumlanmıştır.

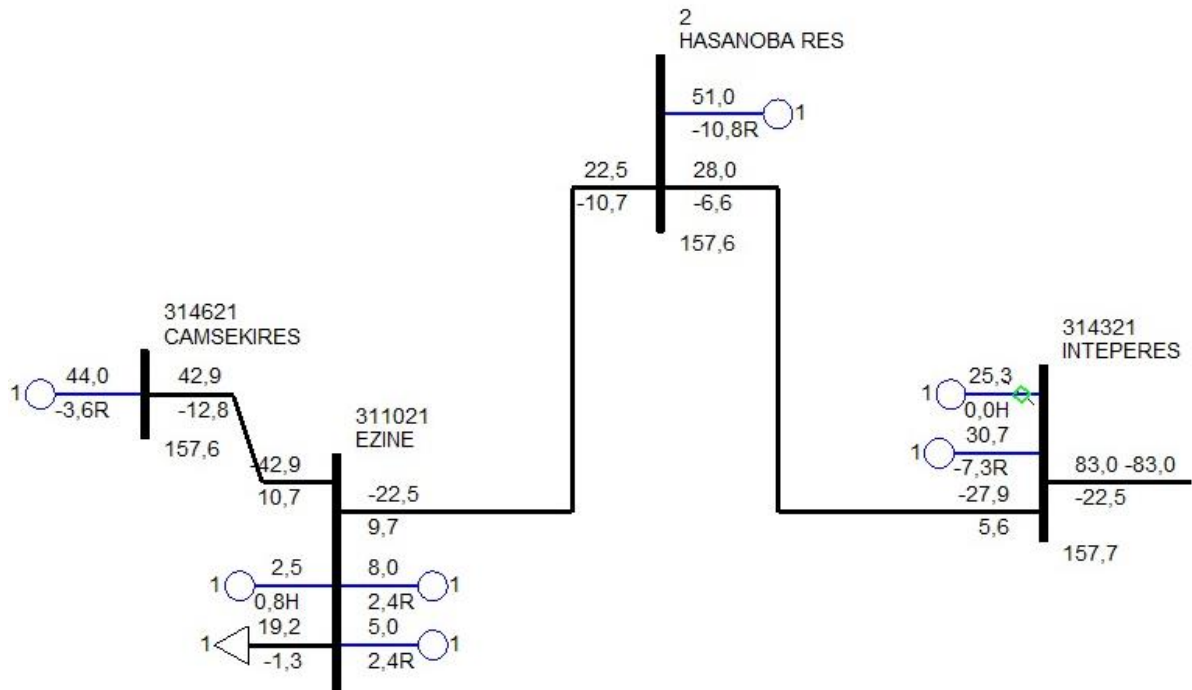
#### **3.4.1. Çanakkale Bölgesi, Gelecekte Planlanan Elektrik Santrallerinin PSS/E Programında Kurgulanması**

Power System Simulation for Engineering programı ile mevcut Çanakkale elektrik şebekesine ilave edilecek santraller,

- Çan 2 Termik Santrali 320 MW (Termik)
- Hasanoba RES 51 MW (Rüzgar)
- G RES 5 MW (Rüzgar)
- Kirazlıdere Termik Santrali 1260 MW (Termik)
- Aşağı Sevindikli Doğalgaz Kombine Çevrim Santrali 583 MW (Doğalgaz)
- Saros RES 138 MW (Rüzgar)
- Karaburun Termik Santrali 135 MW (Termik)
- Üçpınar RES 99 MW (Rüzgar)
- Gazi 9 RES 51 MW (Rüzgar)
- Yeniköy RES 48 MW (Rüzgar)

- Kocalar RES 26 MW (Rüzgar)
- Maslaktepe RES 20 MW (Rüzgar)
- Yeniköy RES 15 MW (Rüzgar)
- Göztepe RES 3 MW (Rüzgar)
- Çan Helvacı Termik Santrali 270 MW (Termik)
- Gülpınar RES 25 MW (Rüzgar)
- Gelibolu RES 8,75 MW (Rüzgar)

Öncelikli olarak PSS/E programında daha önceden Çanakkale ilinin mevcut elektrik şebekesini çizilen Şekil 3.1'deki tek hat şemasına, yeni kurgulanacak olan santraller tek tek eklenmiş ve daha sonrada analizleri yapılmıştır. Şekil 3.4'te Hasanoba RES'in Ezine-Çanakkale EİH'ye bağlanması örnek olarak gösterilmiştir. Sisteme ilave edilen santraller Çanakkale elektrik şebekesine kurulacakları bölge baz alınarak, o bölgeye en yakın trafo merkezi ve enerji iletim hatları ile irtibatlandırılmıştır.



Şekil 3.4 Hasanoba RES'in Ezine-Çanakkale EİH'ye bağlanması

Yük akış analizi yapıp incelendiğinde, yeni santraller eklendikten sonra 154 kV ve 380 kV baraların gerilimlerinde düşmeler gözlemlenmiştir. Örneğin daha önce Gelibolu-2 Trafo Merkezinin bara gerilimi 402,4 kV iken, yeni analizde 396,3 kV'a düşmüştür. Genel manada hatların durumları incelendiğinde ise yük akışlarında ciddi artışlar olmuştur. Örneğin mevcut durumda Gelibolu-2 Trafo Merkezinden İkitelli/İstanbul Trafo Merkezine 652 MW yük akışı olur iken, yeni analizde 867MW yük akışı gözlemlenmiştir.

Yük akış analizi göstermiştir ki, Çanakkale bölgesi enerji yönünden, enerjinin yoğun tüketildiği İstanbul ve civarı için bir geçiş noktasıdır. Çanakkale bölgesi santrallerinde üretilen enerjilerin büyük bir kısmı enterkonnekte sistem aracılığı ile İstanbul yönüne doğru aktarılmaktadır. Yük akış yönü her zaman İstanbul yönüne doğru olmaktadır.

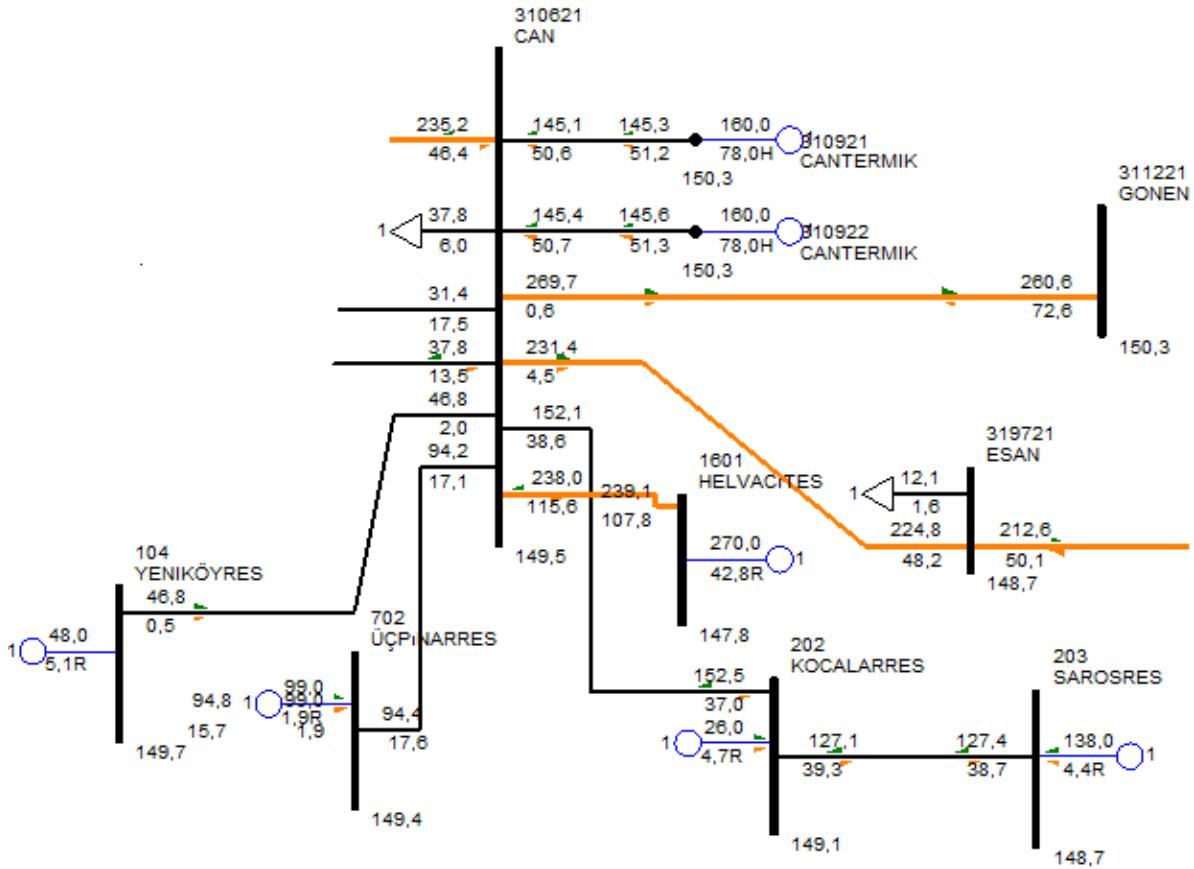
Yük akış analizi detaylı olarak incelendiğinde, Gelibolu 2 Trafo Merkezi ile Kirazlıdere TES arasındaki enerji iletim hattının aşırı yüklendiği, kapasitesinin %136 oranında yüklendiği



görülmektedir. Bu durum göstermektedir ki, gelecekte Çanakkale ilinin mevcut enerji iletim hatları yeterli gelmeyecektir. Yoğun yüklenen bu hattın rahatlatılması için yeni hatların tesis edilmesi gerektiği aşıkardır. Benzer şekilde 154 kV Ezine –Edremit, 154 kV Çan-Gönen, 154 kV Çan-Esan, 154 kV Çan-İçdaş Enerji İletim Hatlarının da kapasiteleri üzerinde yüklendikleri görülmektedir. Aşırı yüklenen hatlara dikkat edilirse mevcut şebekeler ile Çanakkale bölgesinde üretilen enerjinin gelecekte aktarılamayacağı görülecektir.

Ülkemizin enerji yönünden darboğaz yaşamaması için yeni santrallerin yapımına paralel olarak, enerji iletim hatları da, kesit yükseltmeleri, yeni tesisler yapılmak suretiyle güçlendirilmesi gerekmektedir.

Yük akış analizinde Çan Trafo Merkezine yakından baktığımızda trafo merkezinin bara geriliminin (149,5 kV) çok düştüğü görülmektedir. Bu gerilim değeri sistem açısından sıkıntıdır. Bu durumun nedeni ise Çan ilçesi bölgesinde çok sayıda rüzgar santralının planlanıp bunların enerji iletim hatları ile Çan Trafo Merkezi barasına irtibatlandırılmasıdır.



Şekil 3.5 PSS/E programında Çan Trafo Merkezi yük akış analizi

Yüz elli dört kV Çan Trafo Merkezine bağlı 138 MW kurulu gücündeki Saros rüzgar elektrik santrali (RES) devreden çıkarılıp analiz tekrarlanırsa, Çan Trafo Merkezinin bara geriliminin 152,3 kV'a çıktığı görülmüştür. Bu durum, gelecekte bu şekilde bir kurgulama yapılmasının sistem açısından sıkıntılı bir durum oluşturacağını göstermiştir. Çan Trafo Merkezine haddinden fazla üretim santrali bağlanmıştır. Benzer sıkıntıların yaşanmaması için Çan Trafo Merkezine ilave hatlar yapılması ya da üretim kaynaklarından mümkün olanların diğer trafo merkezlerine irtibatlandırılması gerekmektedir.

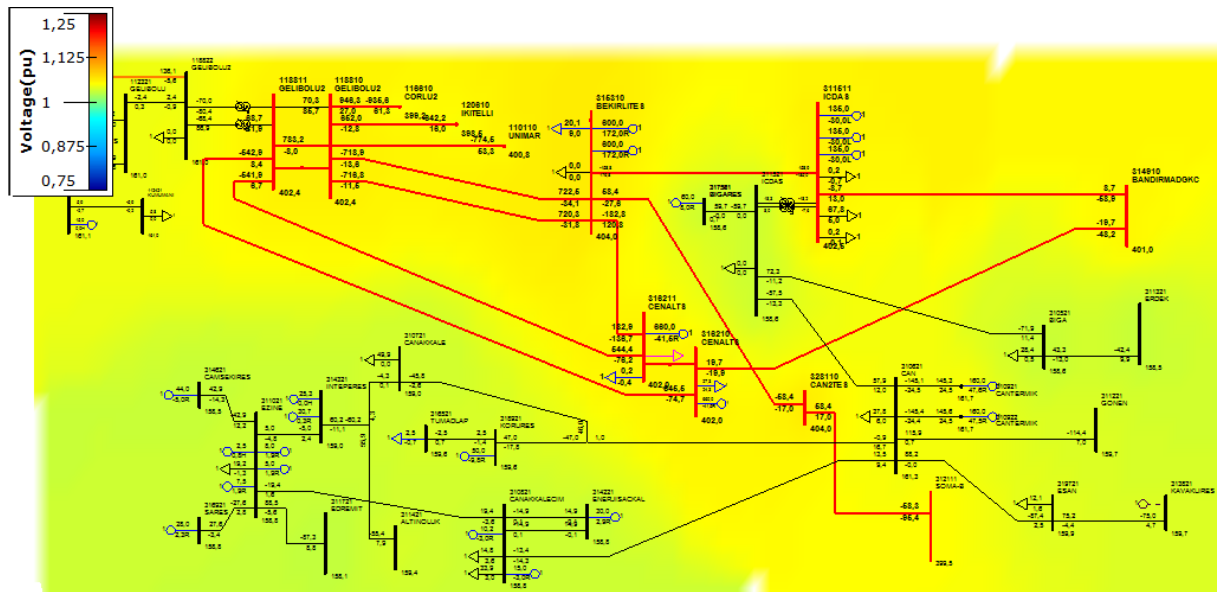
Çan Trafo Merkezi ile Biga Trafo Merkezi arasında 1272 MCM iletken kesitli hat kurgulanarak analiz yapıldığında, Çan Trafo Merkezinin bara geriliminde iyileşme olarak (152 kV) seviyelerine çıktığı görülmüştür. Benzer şekilde ilave enerji iletim hatlarının yapılması sistemi daha da rahatlatacağı görülmektedir.

Çanakkale ilinde gelecekte planlanan santraller de kurgulanarak kısa devre analizi yapılmıştır. Bu analiz ile yeni yapılacak santrallerin sisteme girdiğinde şebekede bulunan 154 kV ve 380 kV trafo merkezlerindeki arıza akımlarının (kısa devre) genel olarak arttığı görülmüştür.

### 3.5 Çanakkale Bölgesi Enerji İletim Hatlarının Durumlarına Göre Sisteme Yeni İlave Edilebilecek Santrallerin Yer Tespiti

Bu çalışmamızda Çanakkale bölgesinin mevcut santralleri ile, elektrik şebekesinin durumu incelenmiş, daha sonra da gelecekte kurulması planlanan santraller de düşünülerek tekrar şebeke yönünden analizler yapılmıştır.

Power System Simulation for Engineering programı ile gerilim analizi de görsel olarak yapılabilmektedir. Bu analiz renk kodlarına göre gerilimlerin değişimlerini vermektedir. Bu analiz sayesinde PSS/E programı ile şebeke çizildikten sonra geniş çerçevede bir bütün olarak şebeke durumu analiz edilebilmektedir.

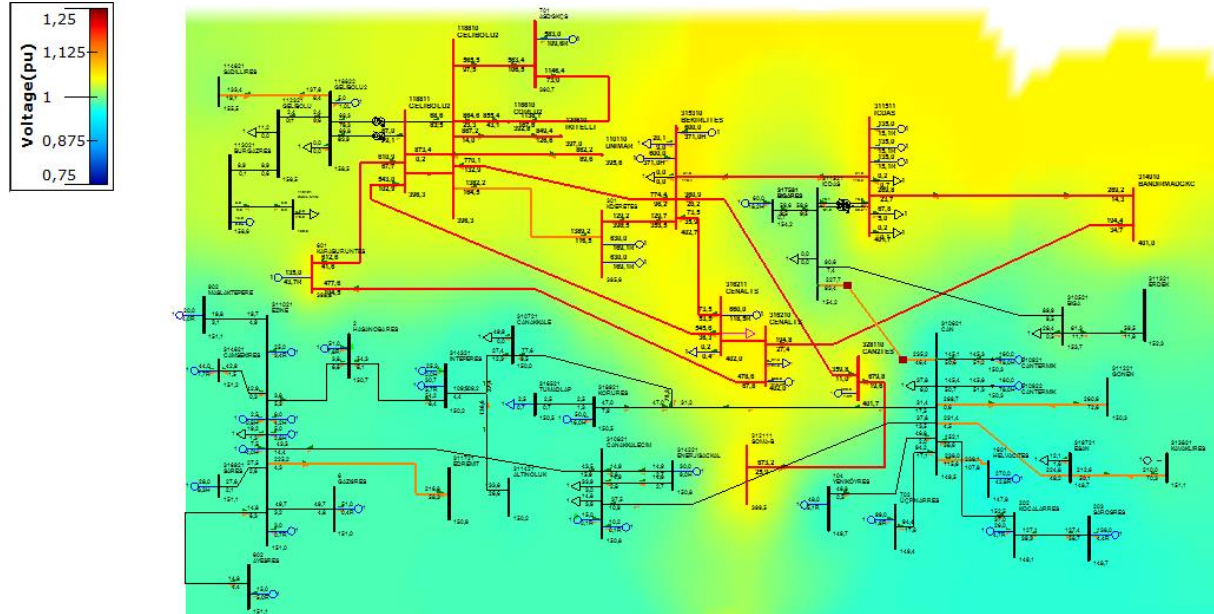


Şekil 3.6 PSS/E programında Çanakkale ilindeki mevcut santrallerin devrede iken gerilim analizi

Renk kodlamasına bakıldığında, açık mavi ve sarı bölgeler en ideal bölgeleri göstermektedir. Koyu mavi ve kırmızı renkli bölgeler ise, kırmızı gerilimin aşırı yüksek olduğu, mavi gerilimin aşırı düşük olduğu bölgeleri göstermektedir. Kırmızı ve koyu mavi bölgeler işletmecilik açısından zor ve riskli bölgeler olup, şebekede istenmeyen bir durumdur. Şekil 3.6'da mevcut santraller devrede iken gerilim değişimleri yönünden olumsuz bir durum gözükmemektedir.

Şekil 3.7'yi incelediğimizde ise özellikle yenilenebilir enerji santrallerinin yoğun olarak bağlı bulunan Ezine, Çan ve Çanakkale Çimento Trafo Merkezleri bölgesinde gerilimin çok düştüğü görülmektedir. Bu durum, planlanan santrallerin yapıldığında mevcut elektrik

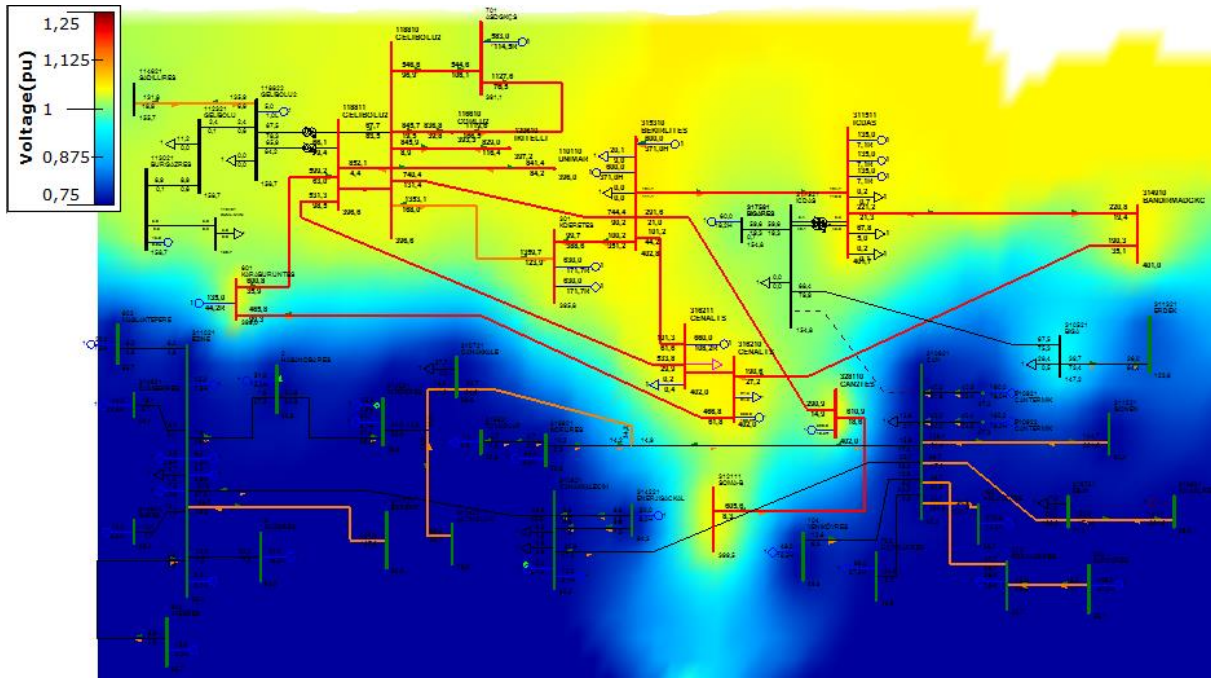
şebekesi ile işletilme durumunun çok riskli olabileceğini göstermektedir. Bölgeye ilave enerji iletim hatları ve ilave yeni trafo merkezleri yapılarak elektrik şebekesinin güçlendirilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda Türkiye Elektrik İletim A.Ş bölgede yatırımlar planlamakta ve bu yatırımları bir an önce hayata geçirmek için yoğun bir şekilde çalışmaktadır. Ayvacık ilçesi, Lapseki ilçesi, Çan ilçesi civarlarında yeni trafo merkezleri, özellikle yenilenebilir enerji santrallerini bir noktada toplama adına havza trafo merkezleri planlanmaktadır.



Şekil 3.7 PSS/E programında Çanakkale ilindeki gelecekte yapılması planlanan santrallerin devrede iken gerilim analizi

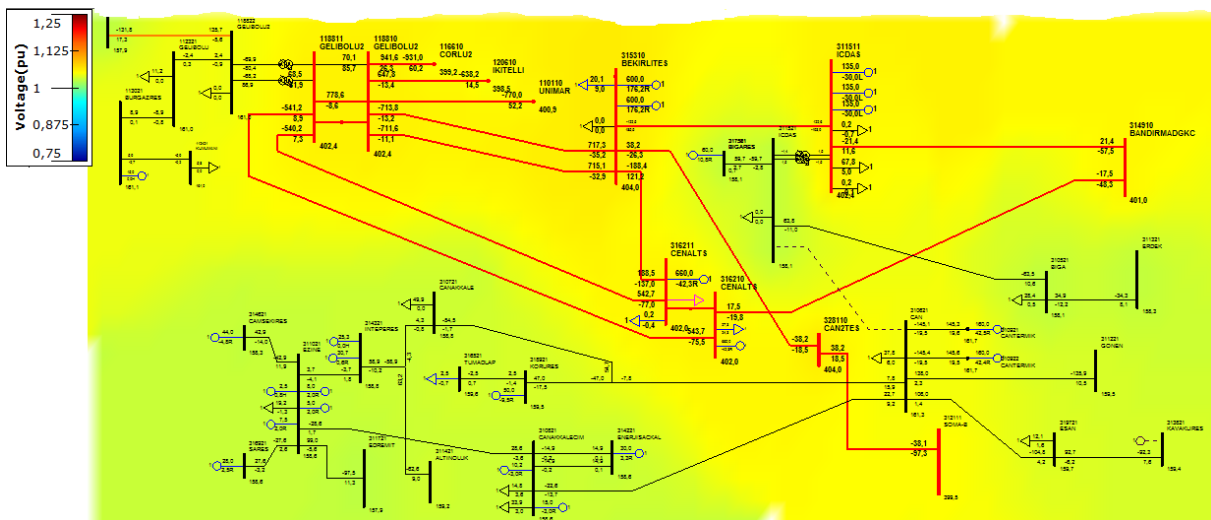
Çanakkale ilinin mevcut ve gelecekteki elektrik şebekesi yapısına bakıldığında yenilenebilir üretim kaynaklarının belirli bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir. Özellikle Ezine ve Çan Trafo Merkezlerinde bu kaynakların çok yoğunlaştığı görülmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının hep aynı bölgede olması enterkonnekte sistem açısından sakıncalıdır. Çünkü Çanakkale ilinde yenilenebilir enerji santralleri diğer kaynaklardan fosil yakıtlı santraller ile desteklenerek denge sağlanmaktadır.

Yenilenebilir enerji santrallerinin aynı bölgede yoğun olarak kurulmasının sakıncası Şekil 3.8’de gösterilmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları devrede iken PSS/E programı ile 154 kV Çan-İçdaş enerji iletim hattı devreden çıkarılmıştır (normal işletme koşullarında bir enerji iletim hattı arıza durumu ile, bakım amacı ile veya yük tevzi merkezi tarafından sistem şartları gereği açılabilir). Şekilde görüldüğü üzere Ezine, Çanakkale Çimento, Çanakkale ve Çan Trafo Merkezleri koyu mavi rengi almıştır. Gerilimler çok düşmüştür (50 kV seviyeleri). Bu durumda sistem çalışamayacağı için enterkonnekte sistemde çökme olacak ve geniş kapsamlı kesintiler oluşacaktır.



Şekil 3.8 PSS/E programında Çanakkale ilindeki gelecekte yapılması planlanan santrallerin devrede iken 154 kV Çan-İçdaş EİH'nın devreden çıkarılması sonucu gerilim analizi

Şekil 3.9'da Çanakkale ilindeki mevcut santraller devredeyken Şekil 3.8'deki gibi yine 154 kV Çan-İçdaş EİH devreden çıkarılmış ve gerilim analizi yapılmıştır. Bu kez yapılan gerilim analizinde tüm Çanakkale bölgesindeki trafo merkezlerinde bara gerilimleri normal seviyelerdedir. 154 kV Çan-İçdaş hattının açılmasından sistem etkilenmemiştir. Ezine, Çanakkale Çimento, Çanakkale, Biga ve İçdaş Trafo Merkezlerinde çok az gerilim düşümü olmuş, bu durum da normal sınırlar içerisindedir. Bu analizde sistem normal olarak çalışmaya devam edecektir. Bu ve benzer durumların enterkonnekte sistemini etkilememesi için yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi yada aynı bölgede birbirine yakın çok fazla santral kurulmaması gerekmektedir.



Şekil 3.9 PSS/E programında Çanakkale ilindeki mevcut santraller devredeyken 154 kV Çan-İçdaş EİH'nın devreden çıkarılması sonucu gerilim analizi

Tüm bu analizler sonucunda, gelecekte planlanan santraller de devreye girdiğinde Çanakkale bölgesinde Ezine, Çanakkale Çimento ve Çan Trafo Merkezlerinde rüzgar santralleri çok yo-

ğunlaşacaktır. Bu bölgelere ilave rüzgar santrali yapılması elektrik şebekesi açısından ciddi riskler barındırmaktadır. Bu bölgelere rüzgar haricindeki yenilenebilir enerji santralleri yapılmasının sistem açısından bir sakıncası görülmemektedir. Bahsi geçen bu bölgelere ilave rüzgar santrallerinin yapılabilmesi için elektrik şebekesinin güçlendirilmesi şarttır. Bu bölgeler haricinde Çanakkale bölgesinde son zamanda yapılan 380 kV'lık tesisler sayesinde, bölgenin enterkonnekte sistemi güçlü olduğu için, bölge genelinde her çeşit ve miktarda yenilenebilir enerji santralini enterkonnekte sistem kaldıracak durumdadır.

#### 4.Sonuç

Bilindiği gibi ülkemizde ve dünyadaki enerji tüketimi gün geçtikçe artmakta buna bağlı olarak dünyadaki enerji kaynakları hızla tükenmektedir. Bu problemin çözümü için enerjinin özellikle de yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen temiz elektrik enerjisinin kullanımının artırılabilmesi son derece önemlidir. Bu çalışmada da görüldüğü üzere artan enerji ihtiyacını en uygun seviyede karşılayabilmek için, sisteme bağlanacak enerji santrallerinin yapılması düşünüldüğünde öncelikle çok kapsamlı bir şebeke analizi yapılması gerekmektedir.

Elektrik enerjisinde en önemli parametreler kalite ve arz güvenliğidir. Yani enerjinin kesintisiz olarak kaliteli bir şekilde temin edilmesidir. Bu durumu sağlayabilmek için elektrik şebekeleri, yenilenebilir enerji kaynakları ve fosil enerji kaynakları bir bütün olarak, en optimal seviyede kurulmalı ve işletilmelidir. Günümüzde bu konu ülkelerin gelişmişlik düzeylerine de yakından etki etmektedir.

Çanakkale ili, ülkemizin elektrik enerjisi üretim, iletim ve tüketimi açısından çok önemli bir seviyededir. Geçmiş yıllarda Çanakkale ili elektrik enerjisi açısından sadece tüketici bir konumda iken son zamanlardaki üretim kaynaklarının hızlı bir şekilde artması ile bir üretim merkezi haline gelmiştir<sup>0</sup>. Üretim kaynakları fosil yakıtlarda yerli ve ithal kömür kaynaklı, yenilenebilir enerji kaynaklarında da rüzgar ağırlıklıdır. Gelecekte planlanan santrallere de bakıldığında, rüzgar enerjisine dayalı santrallerin hızla artmaya devam edeceği açıktır.

Çanakkale ilinde üretim kaynaklarının artması ile, iletim hatları da sürekli güçlendirilmektedir. İletim hatlarının güçlendirilmesi yeni hatların tesis edilmesi veya mevcut iletim hatlarının iletken kesitlerinin artırılması ile olmaktadır. İletim yönünden ülkemizin en önemli iletim tesislerinden olan 380 kV Çanakkale boğazının denizaltı kabloları ile geçilmesi projesi gerçekleştirilmiştir. Bu proje ile enterkonnekte sistemin İstanbul ile ring yapması sağlanarak Çanakkale veya Anadolu bölgesinde üretilen enerjinin, tüketimin yoğun olduğu İstanbul bölgesine aktarımı yapılmaktadır. Mevcut durumda 380 kV çift devre Lapseki 1- Sütlüce 1 interface merkezi ve yine 380 kV çift devre Lapseki 2- Sütlüce 2 interface merkezi devreye alınmış ve işletilmektedir. Üçüncü olarak yapılacak olan Çanakkale boğazı deniz altı geçiş projesi de devam etmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarında en büyük problem kesikli kaynaklar olmalarıdır. Bu enerji kaynakları yoluyla enerji üretimi büyük oranda atmosferik koşullara bağlıdır ve değişkenlik göstermektedir. Çanakkale yöresinde özellikle yenilenebilir enerji kaynaklarından, rüzgar enerjisi santrallerinin fazla olması, bu santrallerin elektrik şebekesine bağlanma şekilleri, sistemi etkilemektedir. Enterkonnekte sisteme yenilenebilir enerji santrallerinin sağlıklı bir şekilde uyarlanabilmesi için, santrallerin diğer üretim kaynaklı santraller ile desteklenmesi gerekmektedir.

Mevcut durumda yenilenebilir enerji santrallerinin Çanakkale bölgesinde dağılımları uygundur. Ancak yeni yapılacak santrallerin elektrik şebekesine bağlantıları ile ilgili sağlıklı etüd ve analizlerin yapılması gerekmektedir.

Çanakkale bölgesinde mevcut ve kurulması planlanan yenilenebilir enerji kaynakları incelendiğinde genellikle aynı bölgelerde planlandığı görülmüştür. Çanakkale bölgesinde yenilenebilir enerji kaynaklarında çeşitlilik vardır ancak potansiyel düşünüldüğünde yeterli seviyede olmadığı görülmektedir. Çanakkale’de yenilenebilir enerji kaynaklarında rüzgar enerjisi ilk sırada yer almaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakların da sisteme optimizasyonu için diğer santraller ile desteklenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, yeni planlanan santraller içerisinde rüzgar dışındaki kaynakların da artırılması gerekmektedir. Mevcut durumda rüzgar santralleri fosil yakıtlı, özellikle termik santraller ile desteklenerek enterkonnekte sistemde denge sağlanmaktadır. Çanakkale bölgesine elektrik santrali yönünden yatırım yapacak yatırımcılar rüzgar enerji santrali kurulacaksa mevcut şebekedeki diğer kaynaklara yakın santral kurmaları veya rüzgar santralinden hariç diğer yenilenebilir enerji santrallerine yönelmeleri, kendileri ve ülke kazanımları açısından katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

### **Teşekkür**

Yazarlar, bu çalışmada kullanılan verileri ve teknik desteği sağlayan Türkiye Elektrik İletim Anonim Şirketi’ne teşekkür eder.

### **Kaynakça**

- Anonim, 2017. 22 Mayıs 2018, <http://www.webcitation.org/6rAIIEkrv>.
- Anonim, 2018. 22 Mayıs 2018, <http://www.enerjiatlası.com/sehir/canakkale/>
- Atabey G., 2017. Rüzgar Santrallerinin İletim Sistemi Üzerindeki Etkilerinin Analizi İle Balıkesir-1-Şamllı Enerji İletim Hattı Uygulaması
- Bergen A. R., 1986. Power System Analysis, 191-203, Prentice Hall.
- Cengiz C., 2014. Hidrolik Santraller İçin PSS/E İle Türkiyede Havza Planlaması.
- Çakır H., 1989. Enerji İletimi, 3-19, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- Demirkurt B., 1971. Elektrikle Enerji Taşınması, 23-42, İstanbul Devlet Mühendislik Mimarlık Akademisi.
- Gönen T., 1988. Modern Power Systems Analysis, 43-71, John-Wiley.
- Koç E., Şenel M., 2013. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Durumu Genel Değerlendirme. Mühendis ve Makina, cilt 54, sayı 639, s. 32-44.
- Lamoree J., 1994. Voltage Sag Analysis Case Studies. Industry Applications IEEE Transactions, 30(4), 18-29.
- Pamuk N., 2011. Sakarya İli Elektrik İletim Şebekesinin Matlab/Simulink Programı Kullanılarak Modellenmesi Ve Analiz Edilmesi.

## Gıda Güvenliği Konusunda Tüketici Davranışlarının Belirlenmesi: Samsun İli Kentsel Alan Örneği

Gamze AYDIN ERYILMAZ<sup>1\*</sup>, Osman KILIÇ<sup>2</sup>, Uğur BAŞER<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun Meslek Yüksekokulu, Park ve Bahçe Bitkileri Bölümü

<sup>2</sup> Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ekonomisi Bölümü

25.10.2018 Geliş/Received, 04.12.2018 Kabul/Accepted

### Özet

Araştırmanın amacı, Samsun ili kentsel alanda ikamet eden tüketicilerin gıda güvenliğiyle ilgili davranışlarının belirlenmesidir. Araştırma verileri, ailede gıda satın alma kararında etkili 384 tüketiciden anket yoluyla elde edilmiştir. Tüketici davranışları, gıda güvenliği kavramından haberdar olma ve olmama durumuna göre iki grupta incelenmiştir. Araştırma sonuçlarına göre, tüketicilerin %55.47'si gıda güvenliği kavramından haberdar olduklarını, %44.53'ü haberdar olmadıklarını ifade etmişlerdir. Gıda güvenliğinden haberdar olan tüketicilerin %44.13'ü güvenilir gıdayı sağlıklı, %19.25'i sertifikalı, %16.43'ü son kullanma tarihi geçmemiş, %11.27'si katkı maddesi içermeyen, %4.69'u kaliteli, %4.23'ü ise hijyenik gıda olarak tanımlamışlardır. Gıda etiketi üzerinde yer alan son kullanma tarihi, üretim tarihi, katkı maddesi içeriği ve enerji/besin değerine dikkat edilmesi açısından, gruplar arasındaki farklılık istatistiksel olarak önemli bulunmuştur. Araştırma sonuçları, gıda güvenliğinden haberdar olmayan tüketicilerin gıdalar konusundaki duyarlılıklarının daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu nedenle toplumdaki tüm bireyler için gıda güvenliği konusunda hassasiyet oluşturulması ve bilinç düzeyinin artırılması gerekmektedir. Ayrıca gıda üretiminin büyük ölçüde tüketici talebine bağlı olması, tüketici odaklı üretim ve pazarlama stratejilerinin geliştirilmesini gerekli kılmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** gıda güvenliği, tüketici davranışları, gıda tüketimi

## Determination of Consumer Behaviors on Food Safety: A Case Study in Urban Area of Samsun Province

### Abstract

The aim of this study was to determine the consumer behaviors related to food safety in urban area of Samsun province, Turkey. Research data were collected by questionnaires from 384 consumers who were influential in food purchasing decisions in their families. Consumer behaviors in the study were examined in two groups according to whether consumers were aware of food safety or not. According to the research results, 55.47% of consumers had heard about the concept of food safety while 44.53% of them did not hear about the concept of food safety. Consumers who were aware of food safety defined this concept as healthy food

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Gamze Aydın Eryılmaz  
(gamzeaydin@omu.edu.tr)



(44.13%), certified food (19.25%), unexpired food (16.43%), food with no additives (11.27%), quality food (4.69%), and hygienic food (4.23%). The differences between the groups were found to be statistically significant in terms of paying attention to expiration date, production date, food additive, and energy/nutrient value on the food label. Research results showed that consumers who were not aware of food safety had lower sensitivity to food. For this reason, it is necessary for all the individuals in the society to be sensitive about food safety and increase the level of consciousness. Furthermore, since food production largely depends on consumer demand, it is necessary to develop consumer oriented marketing strategies.

**Keywords:** food safety, consumer behaviors, food consumption

## 1. Giriş

Maslow'un ihtiyaçlar hiyerarşisinde olduğu gibi ihtiyaçlar, temel gereksinimlerden kendini gerçekleştirme noktasına doğru açılan geniş bir yelpazede seyretmektedir. Tüketicilerin içinde buldukları psikolojik ve sosyo-kültürel özellikler, ürünlerden beklentileri farklı, birbirinden bağımsız ve karmaşık yapıları davranışların ortaya çıkmasına neden olmuştur (Tayfun ve Yıldırım, 2010). Tüketici davranışları, bireylerin ürün ve hizmetleri satın alma ve kullanmadaki kararları ile bu kararlarla ilgili faaliyetlerini kapsamaktadır (Walters, 1978). Wilkie (1994) tüketici davranışlarını; istek ve ihtiyaçlarını karşılayacak şekilde ürün ve hizmetleri seçen, kullanan ve tüketen insanların zihinsel, duygusal ve fiziksel faaliyetleri olarak tanımlamıştır.

Tüketiciler satın alma kararını verirken her zaman rasyonel davranmamaktadır. Bir ürünün özelliklerinin iyi olması ve tüketicilere maksimum fayda sağlaması, o ürünün satın alınması için yeterli olmamaktadır (Yücel ve Şimşek, 2018). Bu durum değişen ve küreselleşen sosyo-kültürel ve ekonomik yapının, tüketici tercihlerine etkisi ve bu etkinin kişilere göre farklılık göstermesiyle açıklanabilir. Bu bağlamda ambalaj, marka, lezzet, kalite ve tazelik gibi özelliklerin yanında, ürünlerin insan sağlığı açısından risk oluşturmaması ön plana çıkmaktadır. Çevre koruma ve hayvan refahı gibi etik konularla ilgili endişeler, tüketici davranışlarında etkili olan diğer önemli faktörlerdir. Bu tür konularla ilgili endişelerin fazla olması, insanları sağlıklı gıdalar tüketme konusunda daha bilinçli olmaya yöneltmektedir (Honkanen ve ark., 2006).

Bilinçli tüketiciler, insan sağlığı açısından risk oluşturmaması için gıdaların satın alınması, saklanması, hazırlanması ve tüketilmesi aşamalarında azami özen gösteren kişilerdir. Tüketicilere ait birçok özellik gıda satın alma kararında etkili olmaktadır. Tüketicilerin satın alma davranışlarında etkili olan özellikler; demografik (yaş, cinsiyet, medeni durum, gelir, eğitim ve meslek gibi bireysel özellikler), sosyo-kültürel (aile, danışma grupları, sosyal sınıf, kültür) ve psikolojik (güdüleme, algılama, öğrenme, tutum ve inançlar, kişilik) olarak sıralanabilir (Örücü ve Tavşancı, 2001).

Türkiye'de 2000'li yılların başlarında gıda kaynaklı hastalıkların artması ve yanlış beslenmenin kanseri tetiklediğine yönelik görüşlerin yaygınlaşmasıyla, gıda güvenliği konusu önemli hale gelmiştir. Diğer taraftan gıda denetimlerinin yetersiz olması, yıllar içinde gıda güvenliğiyle ilgili riskleri artırmıştır. Bu amaçla 2010'da yayınlanan, 5996 sayılı "veteriner hizmetleri, bitki sağlığı, gıda ve yem kanunu"yla, gıdalarda olabilecek fiziksel, kimyasal, biyolojik ve her türlü zararlar için gıda güvenliğinin güvence altına alınması hedeflenmiştir (Anonim, 2010).

Gıda sektörünün büyük ölçüde tüketici talebine bağlı olması, gıda güvenliğine yönelik tüketici davranışlarının bilimsel olarak araştırılmasının önemini artırmaktadır. Gıda güvenliğiyle ilgili tüketicilerin bilgi ve bilinç düzeyleri ile davranışları konusunda son yıllarda yerli ve yabancı çok sayıda araştırma yapılmıştır (Wilcock ve ark., 2004; Badrie ve ark., 2006; Bal ve ark., 2006; Jevšnik ve ark., 2008; Ergönül, 2013; Onurlubaş ve Gürler, 2016; Li ve ark., 2017; Liu ve Niyongira, 2017; Özdemir ve Topsümer, 2017; Salicik ve Kumral, 2017; Niyaz ve Demirtaş, 2018). Bu araştırmalar, genel olarak tüketicilerin gıda güvenliği algıları ile bilinç düzeylerinin ortaya konulmasına yöneliktir. Yılmaz ve ark. (2009) ise araştırmalarında, gıda ürünlerine ilişkin tüketici davranışlarını etkileyen faktörlerin belirlenmesinde, kentsel ve kırsal alanı karşılaştırmalı olarak ele almışlardır. Nüfus yoğunluğunun fazla ve ekonomik koşulların iyi olduğu kentsel alanlarda yüksek talep potansiyeli nedeniyle, ürün pazarlarının genişlemesinde kentsel nüfus daha belirleyici rol oynamaktadır. Bu açıdan araştırmada, kentsel alandaki tüketicilerin gıdaları satın alma, saklama ve tüketme davranışları analiz edilmiştir. Ayrıca tüketicilerin gıdalarla ilgili endişeleri ile gıda güvenliği konusundaki bilgi kaynakları da ortaya konulmuştur.

## 2. Materyal ve Yöntem

Araştırmanın materyalini, Samsun ili kentsel alanda ikamet eden ailelerde, gıda satın alma kararında etkili olan tüketicilerle yapılan anketler oluşturmaktadır. Anket yapılan tüketici sayısının belirlenmesinde, ana kitle oranlarına dayalı kümelenendirilmemiş tek aşamalı basit tesadüfî örnekleme yöntemi kullanılmıştır (Collins, 1986).

$$n = \left( \frac{Z_{\alpha/2}}{d} \right)^2 * p * q \quad n = (1.96/0.05)^2 * 0.5 * 0.5 = 384 \quad (1)$$

Eşitlikte; n örnek hacmini,  $Z_{\alpha/2}$  %95 güven derecesine karşılık gelen tablo değerini, p incelenen olayın meydana gelme olasılığını (0.5), q incelenen olayın meydana gelmeme olasılığını ( $q=1-p$ ), d izin verilen hata payını (%5) ifade etmektedir. Buna göre, anket yapılan tüketici sayısı 384 olarak belirlenmiştir.

Gıdaları satın alma, saklama ve tüketmeye yönelik tüketici davranışlarının belirlenmesinde, 5’li likert ölçeğine göre (hiçbir zaman: 1, nadiren: 2, ara sıra: 3, genellikle: 4, her zaman: 5) oluşturulan sorulara verilen cevaplar esas alınmıştır. Tüketici davranışları, gıda güvenliği kavramından haberdar olma ve olmama durumuna göre iki grupta incelenmiştir. Kavramdan haberdar olan ve olmayan tüketiciler arasında cinsiyet açısından farklılığın belirlenmesinde Ki-Kare testi ( $\chi^2$ ); yaş, eğitim, gelir, hane halkı büyüklüğü ve küçük yaştaki çocuk sayısı ile satın alma, saklama ve tüketim davranışları yönünden farklılığın tespit edilmesinde ise Mann-Whitney U testi ( $U$ ) kullanılmıştır (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Araştırmanın metodolojisi

Amaçlar	Kullanılan yöntemler
Anket sayısının belirlenmesi	Basit tesadüfî örnekleme yöntemi
Tüketici davranışlarının belirlenmesine yönelik soruların hazırlanması	Likert ölçeği
Tüketicilerin gruplandırılması	Gıda güvenliğinden haberdar olma durumu
Gruplar arasındaki farklılığın test edilmesi	Ki-Kare testi, Mann-Whitney U testi

### 3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

Araştırmada kapsamındaki tüketicilerin %55.47'si gıda güvenliği kavramından haberdar olduklarını, %44.53'ü haberdar olmadıklarını ifade etmişlerdir. Gıda güvenliği kavramından haberdar olma oranı erkeklerde %56.43, kadınlarda ise %54.92'dir (Çizelge 3.1). Tokat'ta yapılan bir araştırmada, gıda güvenliğinden haberdar olan tüketicilerin oranı %51.6 olarak tespit edilmiştir (Bal ve ark., 2006). Araştırma sonuçlarına göre, kavramdan haberdar olan tüketicilerin ortalama yaşı 44.28, haberdar olmayanların ise 40.16'dır. İki grubun eğitim süreleri karşılaştırıldığında, haberdar olanların (12.86 yıl) eğitim süresinin haberdar olmayanlardan (8.19 yıl) yüksek olduğu görülmektedir. Aynı şekilde gıda güvenliğinden haberdar olan tüketicilerin geliri (3931.20 TL ay<sup>-1</sup>) haberdar olmayanlardan (3796.80 TL ay<sup>-1</sup>) fazladır. Eğitim süresi ve gelir yönünden, iki grup arasında istatistiki olarak önemli farklılık vardır (Çizelge 3.1).

Gıda güvenliğinden haberdar olan tüketicilerin %44.13'ü güvenilir gıdayı sağlıklı, %19.25'i sertifikalı, %16.43'ü son kullanma tarihi geçmemiş, %11.27'si katkı maddesi içermeyen, %4.69'u kaliteli, %4.23'ü ise hijyenik gıda olarak tanımlamışlardır. Gıda güvenliğinden haberdar olan tüketiciler, haberdar olmayanlara göre gıdaların içeriği konusunda daha çok endişe duymaktadır. Her iki gruptaki tüketicileri en fazla endişelendiren konu gıdalardaki katkı maddeleridir. Öyle ki kavramdan haberdar olan tüketicilerin %95.41'i, haberdar olmayanların ise %85.96'sı katkı maddesi içeren gıdalar konusunda endişe duymaktadır. Ayrıca tüketiciler; genetiği değiştirilmiş gıdalar (%85.68), bakteriler (%73.69) ve toksik maddelerden de (%49.74) endişe duyduklarını ifade etmişlerdir. Tüketicilerin gıdalarla ilgili endişe duymalarında; gıda katkı maddeleri, gıdalardaki mikrobiyolojik sorunlar ve gıda üretimindeki teknolojik uygulamaların insan sağlığına etkileri konusunda basında sıklıkla yer alan haberlerin etkili olduğu söylenebilir.

Çizelge 3.1. Sosyo-ekonomik özellikler

	Haberdar olan	Haberdar olmayan	Toplam
Cinsiyet (%)			
Erkek	56.43	43.57	100.00
Kadın	54.92	45.08	100.00
$(\chi^2: 0.082 \quad P: 0.774)$			
Yaş (yıl)	44.28	40.16	42.46
$(U: 17876.000 \quad P: 0.756)$			
Eğitim süresi (yıl)	12.86	8.19	10.80
$(U: 9381.000 \quad P<0.001^{**})$			
Gelir (TL ay <sup>-1</sup> )	3931.20	3796.80	3871.84
$(U: 12970.500 \quad P<0.001^{**})$			
Hane halkı büyüklüğü (kişi)	3.32	3.56	3.43
$(U: 16511.000 \quad P: 0.102)$			
Küçük yaşta çocuk sayısı (6 yaş ve altı) (kişi)	0.24	0.28	0.26
$(U: 18046.500 \quad P: 0.838)$			

\*\* : %1 düzeyinde önemlidir.

Tüketicilerin %93'ü gıdalarla ilgili bilgileri en fazla televizyondan edinmektedir (Çizelge 3.2). Bu oran Tokat'ta yapılan bir araştırma sonucuyla (%92.86) benzerlik göstermektedir (Bal ve ark., 2006). Çanakkale'de yapılan bir araştırmaya göre, tüketiciler gıda güvenliğiyle ilgili bilgileri daha çok televizyon ve gazetelerden (%74) almakla birlikte, bilimsel

yayınlarından da faydalanan tüketiciler (%33) bulunmaktadır (Zorba ve Kaptan, 2011). Oysa bu araştırmada, gıda güvenliğiyle ilgili bilgileri bilimsel yayınlardan edindiğini ifade eden tüketicileri rastlanmamıştır.

Araştırmada gıdalarla ilgili televizyondan bilgi alanların oranı haberdar olanlarda %96.71, haberdar olmayanlarda %88.3'tür. Her iki grupta da, gıdalar konusunda tüketicileri televizyondan sonra en fazla doktor görüşleri etkilemektedir. Diğer önemli kaynak olan aile bireylerinden bilgi alanların oranı haberdar olanlarda %92.49, haberdar olmayanlarda ise %83.63'tür (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2. Gıdalarla ilgili bilgi kaynakları<sup>x</sup> (%)

	Haberdar olan	Haberdar olmayan	Toplam
Televizyon	96.71	88.30	93.00
Doktor	93.43	84.21	89.36
Aile bireyleri	92.49	83.63	88.58
İnternet	74.18	75.44	74.74
Gazete	62.91	55.56	59.67
Aile dışındaki bireyler	36.62	40.94	38.53

<sup>x</sup>: Birden fazla seçenek işaretlenmiştir.

Tüketiciler gıda satın alırken %72.51 ile en fazla market ve süpermarketleri tercih etmektedir. Market ve süpermarketleri; semt pazarı (%62.81), şarküteri (%58.49) ve bakkal (%37.40) takip etmektedir. Market ve süpermarketlerin daha fazla tercih edilmesinde, özellikle gıda satın almaya uzun zaman ayırmak istemeyen tüketicilerin, çeşitli markalara ait çok sayıda alternatif ürünü bir arada bulabilmelerinin ve bazı dönemlerde yapılan promosyon ve indirimlerin etkili olduğu söylenebilir. Gıda güvenliği kavramından haberdar olan tüketicilerde market ve süpermarketlerin tercih edilme oranı diğer gıda satın alma yerlerine göre daha yüksektir. Kavramdan haberdar olmayan tüketiciler ise süpermarket ve marketleri daha fazla tercih etmekle birlikte; bakkal, semt pazarı, şarküteri ve sokak satıcılarından haberdar olanlara göre daha fazla gıda satın almaktadırlar (Çizelge 3.3). İstanbul'da yapılan bir araştırmada, tüketicilerin tüm gıda ürünlerinde en fazla zincir marketleri tercih ettikleri tespit edilmiştir (Azabağaoğlu ve Dursun, 2008). Çanakkale'de yapılan bir araştırmaya göre, süt ve süt ürünleri satın alırken tüketicilerin en fazla tercih ettikleri yer süpermarketlerdir (%66.7) (Zorba ve Kaptan, 2011).

Çizelge 3.3. Gıda satın alırken tercih edilen yerler<sup>x</sup> (%)

	Haberdar olan	Haberdar olmayan	Toplam
Market ve süpermarket	74.45	70.06	72.51
Semt pazarı	58.59	68.15	62.81
Şarküteri	56.39	61.15	58.49
Bakkal	35.24	40.13	37.40
Sokak satıcısı	7.93	19.11	12.86

<sup>x</sup>: Birden fazla seçenek işaretlenmiştir.

Ailelerde toplam harcama içinde gıdaya ayrılan pay %32.22 olup, gıdaların satın alınmasından tüketilmesine kadar olan süreçte tüketici davranışları belirgin farklılıklar göstermektedir. Tüm tüketicilerin %49.39'u ambalajlı gıdaları satın almaya genellikle özen gösterdiklerini belirtmişlerdir. Bu oran, gıda güvenliği kavramından haberdar olanlarda %54.19, haberdar olmayanlarda %43.31'dir.

Araştırma kapsamındaki tüketiciler, gıda satın alırken en fazla marka (4.22) ve son kullanma tarihine (4.13) dikkat etmektedirler. Adana’da yapılan bir araştırmada, gıda satın alma kararında markanın ön plana çıkmasının sebebi olarak, tüketicilere kalite ve sağlık gibi konularda güven vermesi ve herhangi bir sorunla karşılaştıklarında bir muhatap bulmalarının kolay olması gösterilmiştir (Bahşi ve Budak, 2014). İstanbul’da yapılan bir araştırmada, tüketicilerin tüm gıda ürünlerinde en fazla son kullanma tarihine dikkat ettikleri tespit edilmiştir (Güneş ve ark., 2014). İstanbul’da yapılan başka bir araştırmada da tüketicilerin %46.6’sının üretim tarihine, %47’sinin son kullanma tarihine her zaman baktıkları sonucuna varılmıştır (Aygen, 2012). Araştırmada gıdaları satın alırken son kullanma ve üretim tarihi, katkı maddesi içeriği, enerji/besin değeri, üretici firmanın adı ve geri dönüşüm işaretinin incelenmesi açısından, gıda güvenliğinden haberdar olan ve olmayanlar arasındaki farklılık istatistiki olarak önemli bulunmuştur. Tüketiciler gıdaları saklama ve tüketmede, dondurulmuş gıdaları tekrar dondurmama (4.36) ve buzdolabının uygun bölmelerini kullanma (3.51) konusunda dikkatli davrandıklarını ifade etmişlerdir. Gıda güvenliğinden haberdar olan tüketiciler, buzdolabının uygun bölmelerini kullanma, gıdaları uygun koşullarda muhafaza etme ile pişirme ve hazırlama talimatlarına uyma konularında haberdar olmayanlara göre daha dikkatli olup, bu değişkenler açısından gruplar arasında istatistiki olarak önemli farklılık vardır (Çizelge 3.4). Tokat’ta yapılan bir araştırmada, tüketicilerin %26.9’unun gıdaların saklama koşullarına, %20’sinin ise pişirme talimatlarına her zaman uydukları tespit edilmiştir (Onurlubaş ve Gürler, 2016).

Çizelge 3.4. Gıdaların satın alınması, saklanması ve tüketilmesinde dikkat edilen özellikler

		Haberdar olan	Haberdar olmayan	Toplam	<i>U</i>	<i>P</i>
Satın alma	Marka	4.29	4.14	4.22	17648.00	0.568
	Son kullanma tarih	4.38	3.81	4.13	11542.50	<0.001**
	Üretim tarihi	3.60	2.72	3.21	11366.50	<0.001**
	Katkı maddesi içeriği	2.55	1.85	2.24	12096.50	<0.001**
	Enerji/besin değeri	1.94	1.57	1.78	14611.00	<0.001**
	Üretici firma adı	1.85	1.26	1.59	12373.50	<0.001**
	Geri dönüşüm işareti	1.67	1.29	1.50	14178.50	<0.001**
Saklama	Buzdolabının uygun bölmelerini kullanma	3.66	3.31	3.51	15981.00	0.039*
	Uygun koşullarda muhafaza etme	2.79	1.93	2.41	11645.00	<0.001**
Tüketim	Dondurulmuş gıdaları tekrar dondurmama	4.41	4.30	4.36	17012.00	0.257
	Pişirme ve hazırlama talimatlarına uyma	3.49	2.95	3.25	14156.50	<0.001**

\*\* : %1, \* : %5 düzeyinde önemlidir.

## 5. Sonuç ve Öneriler

Gıda kaynaklı hastalıkların kritik boyutlara ulaşması, aynı zamanda tüketicilerin eğitim ve gelir düzeylerinin yükselmesine bağlı olarak duyarlılıklarının artması gibi başlıca faktörlerin etkisiyle, gıda güvenliği konusu son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Gıda güvenliğinde etkili ve aktif olan, ürünü bizzat talep eden tüketicilerdir. Bu bakımdan gıda güvenliğiyle ilgili tüketici davranışlarının belirlenmesi, pazarlama araştırmaları içinde önemli konular arasında yer almaktadır.

Gıda güvenliği, özellikle son 20 yılda kitle iletişim araçları başta olmak üzere çeşitli platformlarda çok fazla tartışılmaya başlanmıştır. Buna rağmen, araştırma kapsamında gıda satın alma kararında etkili olan tüketicilerin sadece %55.47'sinin gıda güvenliği kavramından haberdar oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca gıda güvenliğinden haberdar olan tüketicilerin önemli bir kısmı bile, kavramla ilgili teknik anlamda doğru tanımlamayı yapamamışlardır. Bu nedenle, gıda güvenliğiyle ilgili kamu ve sivil toplum kuruluşlarının kamuoyuna yönelik daha etkin kampanyalar yapması önemlidir. Bu sayede, gıda güvenliğiyle ilgili tüketici bilincinin artırılması ve konunun gündemdeki önceliğini koruması sağlanmış olacaktır.

Araştırma sonuçları, tüketicilerin gıda satın alırken en fazla marka ve son kullanma tarihine dikkat ettiklerini göstermektedir. Gıda satın alma görevini üstlenen aile bireylerinin, kendi ve ailesinin sağlığını ilgilendiren konularda birinci derecede sorumlu oldukları bir gerçektir. Gıda güvenliği konusunda bilinçli tüketici sayısının artması, gıdaların üretiminden tüketiciye sunulmasına kadar olan bütün aşamalarda sektördeki firmaların daha dikkatli hareket etmelerini sağlayacaktır. Doktorların gıda-sağlık ilişkisi konusunda tüketiciler üzerindeki etkisi göz önüne alındığında, gıdalardaki etiket bilgilerinin önemiyle ilgili sağlık kuruluşları tarafından yapılacak bilgilendirme çalışmalarının faydalı olacağı açıktır. Tüketiciler katkı maddesi içeren gıdalardan endişe duymalarına rağmen, gıdaların katkı maddesi içeriğine çok fazla dikkat etmemektedirler. Gıdalarla ilgili başlıca bilgi kaynaklarının televizyon ve internet olduğu bulgusundan hareketle, tüketicilerin güvenilir gıdaları satın almaya yönlendirilmelerinde, öncelikli olarak kitle iletişim araçlarının kullanılmasının etkili olacağı düşünülmektedir.

Gıda güvenliği; üretimden başlamak üzere ürünlerin işleme, depolama, dağıtım, hazırlama, pişirme ve tüketme işlemine kadar olan bütün fiziksel, biyolojik ve kimyasal tehlikelerden korunmasıyla sağlanmaktadır. Bu nedenle söz konusu süreçlerde gıda güvenliğinin sağlanmasında, sektördeki tüm aktörlerin bilinçli olmaları ve sorumluluk duygusuyla hareket etmeleri büyük önem taşımaktadır. Böylece toplumda gıda güvenliği konusunda artarak devam eden endişelerin ortadan kaldırılması mümkün olabilecektir. Gıda güvenliği konusunda üretim sürecinin izlenmesi ve denetlenmesi, Tarım ve Orman Bakanlığının sorumluluğundadır. Bu konuda daha sıkı önlemler alınarak caydırıcı cezaların verilmesiyle, gıda güvenliği yönetmeliğine uymayan işletmeler ile merdiven altı üretim yapan imalathane sayılarının azaltılması ve zamanla da tamamen ortadan kaldırılması mümkün olabilecektir.

Türkiye'de son yıllarda gıda güvenliğiyle ilgili mevzuat konusunda birçok düzenlemenin yapıldığı söylenebilir. Ancak gıdaların üretiminden başlayarak tüketiciye ulaşmasına kadar olan süreçte, izlenebilir bir sistemin tam olarak tesis edildiğini söylemek zordur. Gıda güvenliğinin sağlanmasında dikkat edilecek başlıca konulardan biri de, gıda üretim ve satışının yapıldığı yerlerin hijyen açısından denetlenmesidir. Gıdaların üretim, işleme ve dağıtım aşamalarında uygulanabilir bir kontrol ve denetim sisteminin kurulması, gıda güvenliğine yönelik sorunların çözülmesine önemli katkı sağlayacaktır.

**Kaynakça**

- Anonim, 2010. Veteriner Hizmetleri, Bitki Sağlığı, Gıda ve Yem Kanunu. Kanun No:5996, Kabul Tarihi:11/6/2010, Resmi Gazete Tarih:13/6/2010, Sayı: 27610.
- Aygen F.G., 2012. Tüketicilerin Besin Etiketini İncelenmesi Konusundaki Tutum ve Davranışları. İşletme Araştırmaları Dergisi, 4 (3): 28-54.
- Azabağaoğlu M.Ö., Dursun E., 2008. Tüketicilerin Modern Gıda Perakendecilerine Karşı Davranışının Analizi. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 5 (1): 1-12.
- Badrie N., Gobin A., Dookeran S., Duncan R., 2006. Consumer Awareness and Perception to Food Safety Hazards in Trinidad, West Indies. Food Control, 17: 370–377.
- Bahşi N., Budak D.B., 2014. Tüketicilerin Gıda Ürünlerini Satın Alma Davranışı Üzerine Pazarlama İletişimi Araçlarının Etkisi. Türk Tarım ve Doğa Bilimleri Dergisi, 1: 1349-1356.
- Bal G.S., Göktolga Z.G., Karkacier O., 2006. Gıda Güvenliği Konusunda Tüketici Bilincinin İncelenmesi (Tokat İli Örneği). Tarım Ekonomisi Dergisi, 12 (1): 9-18.
- Collins M., 1986. Sampling (Editör: R.Worcester ve ark. 1986), Consumer Market Research Handbook.
- Ergönül B., 2013. Consumer Awareness and Perception to Food Safety: A Consumer Analysis. Food Control, 32: 461-471.
- Güneş F.E. Aktaş Ş., Korkmaz B.İ.O., 2014. Tüketicilerin Gıda Etiketlerine Yönelik Tutum ve Davranışları. Akademik Gıda, 12 (3): 30-37.
- Honkanen P., Verplanken B., Olsen S.O., 2006. Ethical Values and Motives Driving Organic Food Choice. Journal of Consumer Behaviour, 5: 420–430.
- Jevšnik M., Hlebec V., Raspor P., 2008. Consumers' Awareness of Food Safety from Shopping to Eating. Food Control, 19 (8): 737-745.
- Li T., Bernard J.C., Johnston Z.A., Messer K.D., Kaiser H.M., 2017. Consumer Preferences Before and After a Food Safety Scare: An Experimental Analysis of the 2010 Egg Recall. Food Policy, 66: 25-34.
- Liu A., Niyongira R., 2017. Chinese Consumers Food Purchasing Behaviors and Awareness of Food Safety. Food Control, 79: 185-191.
- Niyaz Ö.C., Demirbaş N., 2018. Yaş Meyve ve Sebze Tüketicilerinin Gıda Güvenliği Algıları. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 15 (2): 36-44.
- Onurlubaş E., Gürler A.Z. 2016. Gıda Güvenliği Konusunda Tüketicilerin Bilinç Düzeyini Etkileyen Faktörler. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 33 (1): 132-141.
- Örücü E., Tavşancı S., 2001. Gıda Ürünlerinde Tüketicinin Satın Alma Eğilimini Etkileyen Faktörler ve Ambalajlama. Muğla Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 3.

- Özdemir E., Topsümer F., 2017. Güvenilir Gıda Konusunda Tüketici Farkındalığının Geliştirilmesinde İletişim Stratejilerinin Rolü. Ege Üniversitesi İletişim Fakültesi Medya ve İletişim Araştırmaları Dergisi, 1: 57-84.
- Salıcık D., Kumral A.Y., 2017. Bursa İli Kentsel Alanında Tüketicilerin Güvenilir Gıda Tüketimine Yönelik Tutumlarının Belirlenmesi. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 31 (2): 69-82.
- Tayfun A., Yıldırım M., 2010. Turistlerin Tüketim Davranışları Kültüre/Milliyete Göre Farklılık Gösterir mi? Alman ve Rus Turistler Üzerine Bir Araştırma. İşletme Araştırmaları Dergisi, 2 (2): 43-64.
- Walters C.G., 1978. Consumer Behaviour: Theory and Practice. R. D., Irwin.
- Wilcock A., Pun M., Khanona J., Aung M., 2004. Consumer Attitudes, Knowledge and Behaviour: A Review of Food Safety Issues. Trends in Food Science & Technology, 15 (2): 56-66.
- Wilkie W.L., 1994. Consumer Behavior, Wiley, Third Edition, New York.
- Yılmaz E., Oraman Y., İnan İ.H., 2009. Gıda Ürünlerine İlişkin Tüketici Davranışı Dinamiklerinin Belirlenmesi: Trakya Örneği. Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi, 6 (1): 1-10.
- Yücel A., Şimşek A.İ., 2018. Tüketici Davranışlarını Analiz Etmede Nöropazarlama Yöntem ve Araçlarının Kullanımı. İnönü Üniversitesi Uluslararası Sosyal Bilimler Dergisi, 7 (1): 118-142.
- Zorba N.N.D., Kaptan M., 2011. Consumer Food Safety Perceptions and Practices in a Turkish Community. Journal of Food Protection, 74 (11): 1922–1929.