



**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
KİM-YL-2008-0007**

**AYDIN İLİNDE BÜYÜK MENDERES NEHRİ İLE
SULANAN BÖLGELERDE YETİŞEN BAZI SEBZE VE
MEYVELERDEKİ AĞIR METAL KİRLİLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Burcu KESER

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Mustafa DEMİR**

AYDIN-2008

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Ana Bilimdalı Yüksek Lisans Programı Öğrencisi Burcu KESER tarafından hazırlanan “Aydın İlinde Büyük Menderes Nehri İle Sulanan Bölgelerde Yetişen Bazı Sebze Ve Meyvelerdeki Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması” başlıklı tez, .09.2008 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıdaki isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan: Prof. Dr. Mustafa DEMİR	Adnan Menderes Üniversitesi
Üye : Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER	Adnan Menderes Üniversitesi
Üye :	Adnan Menderes Üniversitesi

Jüri üyeleri tarafında kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi Enstitü Yöetim Kurulununkararıylatarihinde onaylanmıştır.

İNTİHAL BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Adı Soyadı : Burcu KESER

İmza :

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AYDIN İLİNDE BÜYÜK MENDERES NEHRİ İLE SULANAN BÖLGELERDE YETİŞEN BAZI SEBZE VE MEYVELERDEKİ AĞIR METAL KİRLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Burcu KESER

Adnan Menderes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa DEMİR

Bu çalışmada Aydın İli'nin en önemli sulama kaynaklarından olan Büyük Menderes Nehri'nden kaynaklanan ağır metal kirliliği araştırılmıştır.

Bunun için menderes nehri ile sulanan bölgelerden başlıca 9 ürün (börülce, bamya, mısır, biber, ıspanak, patlıcan, domates, karpuz ve fasulye) toplanmış ve bu ürünlerde yaş yakma yöntemi uygulanarak ürünlerin içerisinde bulunan metaller çözünürleştirilmiştir. Elde edilen çözeltiler atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile analizlenmiş ve başlıca 5 metalin miktarı tespit edilmiştir. Bu metaller bakır (Cu), çinko(Zn), demir(Fe), kurşun(Pb) ve kadmiyum(Cd)'dir.

Kirlenmenin Büyük Menderes Nehri'nden kaynaklandığını belirginleştirmek için karşılaştırma yapmak amacıyla sulanmayan bölgelerden de örnekler toplanmış ve sulanan bölgelerdeki ürünlere uygulanan işlemlerin aynısı uygulanmıştır.

Yapılan çalışmaların incelenmesi sonucunda bütün ürünlerde analizleri yapılan metaller açısından kirlenmenin olduğu tespit edilmiştir. Her üründe sulanan bölgelerdeki metal derişimleri, sulanmayan bölgelerdeki metal derişimlerinden daha yüksek düzeyde bulunmuştur.

2008, 123 sayfa

Anahtar Sözcükler: Demir, bakır, kadmiyum, kurşun, çinko, yaş yakma, AAS, Büyük Menderes Nehri,

ABSTRACT

M Sc. Thesis

INVESTIGATION OF HEAVY METAL POLLUTION IN SOME VEGETABLES AND FRUITS IRRIGATED WITH BÜYÜK MENDERES RIVER IN AYDIN PROVINCE.

Burcu KESER

Adnan Menderes university
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa DEMİR

In this work, heavy metal pollution that arise from Büyük Menderes River which is the most important irrigation source of Aydın, has been studied.

Nine crops (kidney-bean, okra, corn, pepper, spinach, eggplant, tomato, watermelon, green beans) are collected from field that is irrigated with Büyük Menderes River. Metals in these crops are disassociated with wet burn method. Five metals were detected with AAS from sollution obtained with wet burn method. Copper (Cu), zinc (Zn), iron (Fe), lead (Pb) and cadmium (Cd) are metals detected.

To ensure the pollution from Büyük Menderes River, same crops were collected from unirrigated area and same processes were applied.

Pollution of five metals were determined in all collected crops. Metal concentrations in crops irrigated with Büyük Menderes River were higher than unirrigated crops.

Keywords: Iron, copper, cadmium, lead, zinc, wet burn, AAS, Great Menderes River

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca büyük ilgi ve anlayışını gördüğüm, değerli bilgi ve desteği ile beni bu çalışmaya yönlendiren tez danışmanım, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı ve Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Mustafa DemirE minnettarlığımı belirtir, sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında büyük desteğini gördüğüm Rahşan PEHLİVAN, Ülkü ÜLKEN, Emine BAŞARAN, Gülsün BULUT ve tüm Aydın Ticaret Borsası Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı personeline teşekkür ederim.

Bu çalışmaya 07-001 nolu proje ile maddi destekte bulunan Adnan Menderes Üniversitesi Rektörlüğü Fen Bilimleri Enstitüsü' ne şükranlarımı sunarım

Her zaman benden inancını ve desteğini esirgemeyen eşim Metin KESER, sevgili annem Aynur ATAÇ ve tüm aileme teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin bütün aşamalarında hep benimle birlikte olan ve yanımdan hiç ayrılmayan hayatımıza anlam katan oğlum Oğuzhan KESER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Burcu KESER

İÇİNDEKİLER

İNTİHAL BEYAN SAYFASI.....	İİİ
ÖZET	İV
ABSTRACT	V
ÖNSÖZ.....	VI
KISALTMALAR	İX
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	X
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	Xİİİ
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Aydın Şehri Ve Büyük Menderes Nehri	1
1.1.1 Aydın Şehri	1
1.1.2 Büyük Menderes Nehri	2
1.2 Elementlerin Önemi	5
1.2.1 Eser Elementlerin Çeşitli Alanlardaki Önemi	5
1.2.2 Elementler Ve Biyolojik Sistemlerdeki Rolü	9
1.2.3 Toprak-Besin Element Değişiminin Bitki-Besin Element Değişimine Etkisi.....	11
1.2.4 Eser Elementler	14
1.3 Element Analizleri.....	27
1.3.1 Çözünürleştirme	28
1.3.2 Ayırma Ve Değiştirme	32
1.4 Ölçüm Yöntemleri	47
1.4.1 Atomik Spektroskopi.....	47
1.4.2 Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi	51
1.4.3 Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre Aleti Ve Çalışma İlkeleri	57
1.4.4 Girişimler.....	71
2.KAYNAK ÖZETLERİ	77
3.MATERYAL VE METOT	81
3.1 Materyal.....	81
3.1.1 Kullanılan Cihazlar	81
3.1.2 Kullanılan Kimyasal Malzemeler	83
3.1.3 Yardımcı Malzemeler	83
3.2 İşlemler	84

3.2.1 Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması	84
3.2.2 Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması	85
3.3 Meyve Ve Sebze Örneklerinde Ağır Metal Tayini	89
3.3.1 Örneklerin Temini	89
3.3.2 Örneklerin Çözünürleştirilmesi	90
3.3.3 Örnek Çözeltilerinin Saklanması	91
4.BULGULAR VETARTIŞMA	92
4.1 Bulgular	92
4.2 Tartışma	103
4.2.1 Sulanmayan Bölgelerdeki Ürünlerde Element Düzeyleri	103
4.2.2 Sulanan Bölgelerdeki Ürünlerde Element Düzeyleri	106
4.2.3 Sulanan Ve Sulanmayan Bölgelerdeki Element Düzeylerinin Ürün Bazında Karşılaştırılması	111
4.2.4 Bazı Ürünlerdeki Elementlerin Bölgesel Bazda Karşılaştırılması	116
5.SONUÇ	118
KAYNAKLAR	122
ÖZGEÇMİŞ	128

KISALTMALAR

AAS: Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi

Ö.A: Örnek Alınmamıştır

ppm: milyonda bir

ppb: milyarda bir

TEDB: Tespit edilebilir düzeyde bulunamamıştır.

Cu: Bakır

Fe: Demir

Pb: Kurşun

Cd: Kadmiyum

Zn: Çinko

Şekiller Listesi

Şekil 1. 1	Bitkilerin mineral gereksinimi ile büyümeleri arasındaki ilişki	12
Şekil 1. 2	Mulder' ın bitki besin elementler ilişkisi şeması	14
Şekil 1. 3	Hemoglobin Molekülü.....	17
Şekil 1. 4	Miyoglobin Molekülü.....	17
Şekil 1. 5	Bir organın alınan element miktarlarına göre değişimi	20
Şekil 1. 6	Eser element analizinin genel şeması.	28
Şekil 1. 7	Katı-sıvı-gaz-süperkritik akışkan faz diyagramı, PC; kritik basınç TC; kritik sıcaklık	41
Şekil 1. 8	SFE için gerekli donanımın şematik gösterimi.1. Akışkan kabı, 2. Pompa, 3. Vana, 4.Ekstraksiyon kabı, 5. Fırın, 6. Vana, 7. Bağlayıcı, 8.Toplama kabı.....	43
Şekil 1. 9	SPE aşamaları.....	45
Şekil 1. 10	SPE	46
Şekil 1. 11	Rezonans olayı	52
Şekil 1. 12	Atomik Absorbsiyon Tekniği uygulanabilen elementler ve tayin için en çok kullanılan dalga boyları	53
Şekil 1. 13	Spektrometrik tekniklerin uygulanabildiği elementler ve uygulanan tekniğe göre tayin limitleri	54
Şekil 1. 14	Işının Absorbsiyonu.....	55
Şekil 1. 15	AAS'nin temel bölümlerinin şematik gösterimi	58
Şekil 1. 16	Tek ve Çift ışık yollu AAS cihazlarının temel bölümleri.....	58
Şekil 1. 17	Elektrodsuz boşalım lambasının şematik gösterimi	61
Şekil 1. 18	Elektrodsuz boşalım lambasına örnekler	61
Şekil 1. 19	Oyuk katot lambasının şematik gösterimi	62
Şekil 1. 20	Oyuk katot lambasına örnekler	63
Şekil 1. 21	Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.	66
Şekil 1. 22	Atomik soğurumda kullanılan başlıklar.....	67
Şekil 1. 23	Nebülizör çeşitleri	68
Şekil 1. 24	Grafit fırın şematik gösterimi.....	70
Şekil 3. 1	Bakır (Cu) için kalibrasyon eğrisi	85
Şekil 3. 2	Demir (Fe) için kalibrasyon eğrisi.....	86

Şekil 3. 3	Kadmiyum (Cd) için kalibrasyon eğrisi	87
Şekil 3. 4	Kurşun(Pb) için kalibrasyon eğrisi	88
Şekil 3. 5	Çinko (Zn) için kalibrasyon eğrisi.....	89
Şekil 3. 6	Büyük Menderes Nehri' ne yakın köylerin şematik gösterimi	90
Şekil 4. 1	Menderes nehri suyu ile sulanmayan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde çinko düzeyleri	103
Şekil 4. 2	Menderes nehri suyu ile sulanmayan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde bakır düzeyleri.....	104
Şekil 4. 3	Menderes nehri suyu ile sulanmayan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde demir düzeyleri	105
Şekil 4. 4	Menderes nehri suyu ile sulanan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde çinko düzeyleri.....	106
Şekil 4. 5	Menderes nehri suyu ile sulanan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde bakır düzeyleri.....	107
Şekil 4. 6	Menderes nehri suyu ile sulanan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde kadmiyum düzeyleri	108
Şekil 4. 7	Menderes nehri suyu ile sulanan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde kurşun düzeyleri	109
Şekil 4. 8	Menderes nehri suyu ile sulanan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde demir düzeyleri.....	110
Şekil 4. 9	Menderes nehri ile sulanan ve sulanmayan bazı ürünlerdeki çinko düzeyleri karşılaştırma grafiği	111
Şekil 4. 10	Menderes nehri ile sulanan ve sulanmayan bazı ürünlerdeki bakır düzeyleri karşılaştırma grafiği.....	112
Şekil 4. 11	Menderes nehri ile sulanan ve sulanmayan bazı ürünlerdeki demir düzeyleri karşılaştırma grafiği	113
Şekil 4. 12	Menderes nile sulanan ve sulanmayan bazı ürünlerdeki kadmiyum düzeyleri karşılaştırma grafiği.....	114
Şekil 4. 13	Menderes nehri ile sulanan ve sulanmayan bazı ürünlerdeki demir düzeyleri karşılaştırma grafiği	115
Şekil 4. 14	Mısır için örnek alınan belli başlı yerlere göre elementlerin karşılaştırılması.....	116

Şekil 4. 15 Börülce için örnek alınan belli başlı yerlere göre elementlerin karşılaştırılması.....	117
--	-----

Çizelgeler Listesi

Çizelge 1. 1	Gerekli Bazı Elementlerin Hayvanlardaki Yaklaşık Derişimleri	10
Çizelge 1. 2	Eser element içeren bazı enzimler ve işlevleri	18
Çizelge 1. 3	Eser Element Derişimlerinde Klinik Olarak Önemli Olan Değişmelerden Seçilen Örnekler	22
Çizelge 1. 4	Sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğinin eser element analizindeki bazı uygulamaları.....	38
Çizelge 1. 5	İyon değiştiricilerle eser elementlerin ayrılması ve deriştirilmesinde bazı uygulamalar	40
Çizelge 1. 6	Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri	42
Çizelge 1. 7	Atomik Spektral Metodların Sınıflandırılması	49
Çizelge 1. 8	Bazı analitik alevlerin yanma hızı ve alev sıcaklıkları	65
Çizelge 1. 9	Bazı elementlerin N ₂ O/asetilen alevindeki potansiyelleri ve iyonlaşma dereceleri.....	76
Çizelge 3. 1	Alevli AAS için çalışma koşulları.....	81
Çizelge 3. 2	Grafit Fırınlı AAS için Çalışma Koşulları	81
Çizelge 3. 3	Grafit Fırın için Sıcaklık Programı.....	82
Çizelge 3. 4	Kullanılan Kimyasallar	83
Çizelge 3. 5	Kalibrasyon eğrisi için kalibrasyon çözelti derişimleri ve okunan absorbens değerleri	84
Çizelge 4. 1	Menderes nehri ile sulanan köylerden toplanan ürünlerde Fe elementi için bulunan sonuçlar (ppm düzeyinde).....	93
Çizelge 4. 2	Menderes nehri ile sulanmayan bölgelerden toplanan ürünlerde Fe elementi için bulunan sonuçlar (ppm düzeyinde).....	94
Çizelge 4. 3	Menderes nehri ile sulanan köylerden toplanan ürünlerde Pb elementi için bulunan sonuçlar (ppb düzeyinde).....	95
Çizelge 4. 4	Menderes nehri ile sulanmayan bölgelerden toplanan ürünlerde Pb elementi için bulunan sonuçlar (ppb düzeyinde).....	96
Çizelge 4. 5	Menderes nehri ile sulanan köylerden toplanan ürünlerde Cd elementi için bulunan sonuçlar (ppb düzeyinde).....	97
Çizelge 4. 6	Menderes nehri ile sulanmayan bölgelerden toplanan ürünlerde Cd elementi için bulunan sonuçlar (ppb düzeyinde).....	98

Çizelge 4. 7	Menderes nehri ile sulanan köylerden toplanan ürünlerde Cu elementi için bulunan sonuçlar (ppm düzeyinde).....	99
Çizelge 4. 8	Menderes nehri ile sulanmayan bölgelerden toplanan ürünlerde Cu elementi için bulunan sonuçlar (ppm düzeyinde).....	100
Çizelge 4. 9	Menderes nehri ile sulanan köylerden toplanan ürünlerde Zn elementi için bulunan sonuçlar (ppm düzeyinde).....	101
Çizelge 4. 10	Menderes nehri ile sulanmayan bölgelerden toplanan ürünlerde Zn elementi için bulunan sonuçlar (ppm düzeyinde).....	102

1. GİRİŞ

1.1 AYDIN ŞEHİRİ VE BÜYÜK MENDERES NEHRİ

1.1.1 Aydın Şehri

İl orta ve batı kesiminde verimli ovalar, kuzeyinde Aydın Dağları, güneyinde Menteşe Dağları ile çevrili Büyük Menderes Havzası üzerinde 8007 km² lik bir alan üzerine kuruludur (Anonim, 2008).

Aydın; incir, zeytin ve kestane üretiminde Türkiye'de ilk sırayı almaktadır. Ayrıca, ilde pamuk, narenciye, karpuz, kavun, çilek ve çeşitli sebze-meyve üretimi gerçekleştirilmektedir.

Aydın; Türkiye'nin güneybatısındadır. Batısında Ege denizi, kuzeyinde İzmir ve Manisa, doğusunda Denizli, güneyinde Muğla illeriyle komşudur. Aydın ilinin kuzeyi ve güneyi engebeldir. Kuzeyde Aydın Dağları, güneyde Menteşe Dağları yer almaktadır. Bu iki dağlık bölüm arasında Büyük Menderes ovası yer alır (Anonim, 2008).

Büyük Menderes nehrinin suladığı bereketli ovalar üzerinde kurulu olan Aydın ili, sahip olduğu toprak ve su kaynaklarının zenginliği ile Akdeniz iklimi sayesinde her türlü bitkisel üretimin yapılması için önemli bir tarım potansiyeline sahiptir. İl; toprak, iklim ve ekolojik özellikleriyle polikültür tarıma uygun, tarımın her dalında yetiştiriciliğin yapılabildiği geniş bir potansiyele sahip bulunmaktadır. Dağlarından yağ, ovalarından bal akan il tabiriyle anılan ilde toplam nüfusun %55'i geçimini tarımdan sağlamaktadır. İl'in başlıca gelir kaynağı tarımdır. Yapılan tarım ile aşağı yukarı her türlü besinsel ürün elde edilmektedir. Bunların en başında domates, biber, ıspanak, fasulye, patlıcan gibi ürünler yer almaktadır. İl topraklarının %49,3'ünü oluşturan 395494 hektar alanda tarımsal üretim yapılmaktadır (Anonim, 2008).

Sulanabilir nitelikteki 252486 hektar alanın % 68'lik kısmını oluşturan 173000 hektarda sulu tarım yapılmaktadır. Yapılan bu tarım için sulama kaynağı olarak Büyük Menderes nehri'nden gelen ve artezyenden çıkarılan su kullanılmaktadır (Anonim, 2008).

İl nüfusunun yaklaşık % 45'i kentlerde yaşar. Yarından çoğunu oluşturan kırsal nüfusun başlıca uğraş alanı tarımdır. Aydın; incir üretiminde % 60 payla Türkiye'de birincidir. Türkiye' nin zeytin üretimini % 25'ini ve pamuk üretimini % 46'sını Aydın karşılar. Türkiye kestane üretimini, % 42'si Aydın ilinde gerçekleştirilir. Tütün, susam, ayçiçeği, mısır üretiminde de Türkiye'nin önemli illerindedir (Anonim, 2008).

1.1.2 Büyük Menderes Nehri

Batı Anadolu'nun en büyük akarsuyudur ve Büyük Menderes Havzası'nın ana sulama kaynağıdır.

Küfi Suyu ve Banaz Çayı kollarının birleşmesiyle oluşur ve Ege denizine dökülür. Uzunluğu 584 km'dir. Büyük Menderes ovası bataklıkları kurutulduktan sonra Türkiye'nin en verimli alanlarından birisi olmuştur.

Afyon İli Dinar İlçesi yakınlarında Suçikan Mevkii'nden doğar. Işıklı ve Küf'i Çayları'nı biriktiren Işıklı Barajı'ndan çıkıp Çivril, Çal ve Baklan Ovaları'nı geçer ve Çal'ın doğusundan kuzeye dönerek, Güney İlçesi'ne doğru derin bir yatakta akar. Uşak'tan gelen ve Menderes'in en büyük kollarından olan Banaz Çayı'nı da alarak, Sarayköy Ovası'na iner. Denizli hudutları içindeki Çürüksu ve Gökpinar Çayları ile beslenerek batı yönünde ilerler. Nazilli, Aydın ve Söke Ovaları'nı besleyip 560 km uzunluğundaki yolculuğunu Söke İlçesi Dipburun Mevkii'nde Ege Denizi'ne dökülerek tamamlar. Büyük Menderes Nehri' nin Aydın ili içindeki uzunluğu 170 km dir (Anonim, 2008).

Türkiye'nin tarımsal potansiyel bakımından önde gelen alanlarından olan Büyük Menderes Havzası, Denizli'den başlayarak Ege Denizi kıyılarına uzanan çok geniş

ovaları kapsar. Bu ovalarda pamuk, sebze ve meyve üretilir. Havzanın Türkiye alanına oranı % 3,5 olup, sınırları içinde Denizli, Aydın, Uşak il merkezleri ile Sarayköy, Söke, Nazilli, Çine, Yatağan, Tavas, Buldan, Eşme, Banaz, Çal, Honaz, Dinar, Sandıklı gibi ilçe merkezleri bulunmaktadır. Büyük Menderes Havzası, sahip olduğu ekolojik özellikler nedeniyle, Ege Bölgesi ve Türkiye tarımına önemli katkılarda bulunmaktadır.

1.1.2.1 Büyük Menderes Nehrinin Sulama Fonksiyonu Ve Getirdiği Ekonomik Değerler

Nazilli-Feslek sulamasıyla tarım faaliyetlerine büyük katkı sağlanmaktadır. Söke ovası sulama kanal ve kanaletleri ile Menderes taşkınları önlenmiştir. Yapılan sulu tarımla çok yüksek kalitede pamuk üretimi gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, ürün çeşitlendirmesi çalışmaları da devam etmektedir. Elde edilen pamuk bölgedeki pamuk fabrikalarında işlenmektedir. Bölgedeki bazı sanayi tesislerinde önce iplik daha sonra kumaş haline getirilerek konfeksiyon fabrikalarında işlenmektedir. Böylece Menderes'in sağladığı tarımsal üretim, tarıma dayalı sanayi ürünlerine dönüşmekte ve bölgenin gelişimine önemli katkıda bulunmaktadır. Uzun yıllar aynı ürünlerin üretilmesi sonucu topraklarda oluşan tuzlanma ve tarımsal ilaçların oluşturduğu zararlı etkiler Menderes tarafından yıkanarak giderilmektedir.

Büyük Menderes nehri, başta Afyon'un güneyi olmak üzere, geçtiği Denizli ve Aydın Ovaları'na can suyu taşıdıktan sonra Söke Doğanbey altında Ege Denizi'yle buluşur. Ancak havzada ardı ardına açılan yeni sanayi kuruluşları, altyapısız büyüyen ilçe ve beldelerden bırakılan atık sular nedeniyle yıldan yıla kirlenen ve son olarak ta katı atıklardan dolayı Büyük Menderes nehri çöp nehre dönüşmüştür. 570 Kilometre uzunluğundaki Büyük Menderes nehrinin kirliliği bölge tarımına büyük darbe vurmaktadır. Katı atıklar ve sanayi atıkları nedeniyle Aydın'ın bereketli arazileri göz göre göre kirlenmiştir.

1.1.2.2 Büyük Menderes Nehrinin Kirliliği

Büyük Menderes nehri, yerleşim yerlerinden kaynaklanan evsel atık sular; sanayi kuruluşlarında oluşan endüstriyel atık sular; aşırı, zamansız ve yanlış gübre-pestisit kullanımı etkileriyle kirletilmektedir. Havzaya kuş bakışı bakıldığında, arazi kullanım tasarımlarının yetersizliği, üreticinin çok ürün beklentisi sonucu toprağı ve biyolojik çeşitliliği kimyasallarla yok ediş, nüfus artışları ile yaşam dengelerinin bozulduğu görülür. Atık alıcı ve taşıyıcı ortamı olarak işlevini sürdüren Büyük Menderes'e, teknolojik, evsel ve kentsel atıkların deşarj edilmesi, milyonlarca yılda oluşan ekolojik dengelerin birkaç on yılda bozulması sonucunu getirmiştir. Denizli, Uşak ve Aydın illerinde, Büyük Menderes nehrine atık sularını arıtmadan bırakan 20 tür endüstri kuruluşu mevcuttur. Evsel ve sanayi atıklarıyla kirlenen Büyük Menderes nehri, insan sağlığını tehdit edecek boyutlara ulaşmıştır. DSİ havza istatistiklerinde, Büyük Menderes Nehri Havzası'ndaki belediye sayısı 165 olarak verilmektedir. Bunlardan yalnızca altısında kanalizasyon şebekesi bulunmaktadır. Aşğı havzalarda ise kirlilik daha da yoğunlaşmakta ve nehir ekosistemi yok olmak üzeredir. Bu kirliliklerden en önemlilerinden biri de ağır metal kirlilikleridir. Bu kirliliklerin en büyük kaynağı ise Denizli ilindeki tekstil fabrikaları, Aydın ilinin sanayi atıkları ve Uşak ilindeki deri sanayilerinin atık sularıdır.

1.2 ELEMENTLERİN ÖNEMİ

Günümüzde fizik, kimya, biyoloji, tıp, farmakoloji, çevre ve teknolojik alanlarda elementlerin çok küçük miktarlarının önemi artmaktadır. Buna paralel olarak bu miktarlardaki elementlerin nitel ve nicel tayinlerine olan ihtiyaç ta artmaktadır. Büyük miktartlı bir bileşenin yanında çok daha küçük miktarlardaki, eser element olarak adlandırılan elementin tayin edilebilmesi için bir seri işlemlerden geçirilmesi gerekir.

Teknolojik gelişmeyle birlikte artan çevre kirliliği ve dolayısıyla eser elementlerin nitelik ve nicelik açısından daha fazla araştırılması, canlı hayat açısından zorunlu hale gelmiştir. İnsan ve diğer canlılardaki yararlı eser element düzeylerinin, belirli düzeylerde olması gerekliliği bu konudaki hassasiyeti daha da arttırmaktadır. Bazı elementlerin çok az miktarlarının bile canlı organizmayı yok edebilecek durumda olması, eser elementlerin yaşamsal faaliyetler üzerindeki etkilerini açıkça ortaya koymaktadır. Kısaca, eser elementler tüm bilim alanlarını her yönüyle ilgilendirmektedir. Bu nedenle eser elementler biyoloji, tıp, ziraat, elektronik, hammadde, kalite kontrol, farmakoloji, ilaç sanayi, ileri teknoloji ürünü malzemeler ve çevre kirliliği açısından oldukça önem taşımaktadır (Kartal, 2004).

1.2.1 Eser Elementlerin Çeşitli Alanlardaki Önemi (Kartal, 2004)

Eser elementler derişimlerine rağmen, birçok alanda çok önemli rol oynamaktadır. Eser elementlerin bu alanlardaki önemlerinden aşağıda kısaca bahsedilecektir.

1.2.1.1 Biyokimya ve Tıp

Eser elementlerin canlı organizmaların sağlığı için büyük öneme sahip olması, faydalı olmayan elementler arasında ayırt edici bir durumdur. Bir element, yeterince alınmadığında vücutta ya da bünyede fiziksel ve yapısal sapmalarla, tekrarlanabilir hastalık belirtilerine neden oluyorsa ve elementin belirli düzeylerinin kontrol edilmesi bu sapmaları önüyor ya da iyileştiriyorsa bu element önemli olarak kabul edilir. Eğer faydalı elementlerin derişimi çok yüksek ise problemler ortaya çıkabilir. Bu yüzden, yiyeceklerden alınacak elementlerin vücut için gerekli kesin sınırları vardır. Eser elementlerin işlevleri çok yönlüdür. Bir kısmı enzimleri aktifler, bir kısmı ise aynı zamanda enzimlerin yapısında bulunur. Bazı eser elementler hormon ve vitaminlerin yapı taşlarıdır. Eser elementler aynı zamanda yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinde, protein ve nükleik asitlerin kararlılığında önemli bir rol oynamaktadır.

Birçok iz element, hücre içinde iz miktarlardan daha yüksek düzeylere ulaşırlarsa, zehirli etki gösterirler. Bunların zehirli özelliklerinden bazen yararlanılır. Sözelimi, bakır bileşimleri havuzlarda üreyen yosunları öldürmede, çinko içeren bazı merhemler de yaralarda ve mantarların gelişmesini önlemede kullanılmaktadır.

Biyolojik örneklerde faydalı ve faydalı olmayan eser elementlerin tayin edilmesi, insan fizyolojisinin anlaşılması, teşhiste ve bir hastalığın uygun tedavisini seçmede önemlidir. Örneğin zirkonyum cerahi uygulamalarda; lityum, lityum bileşikleri halinde, beyin rahatsızlıkları ve psikolojik hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçların içeriğinde yer alır. Bor ise eklem iltihaplarının tedavisinde ve göz dezenfektanların bileşiminde kullanılmaktadır. Bazı germanyum bileşikleri, belirli bakteri türlerine karşı özgül etkinlik göstermeleri nedeniyle, kimyasal tedavi yöntemlerinde kullanılmaktadır.

1.2.1.2 Çevre Bilimi

Son 40 yıldır, doğal çevrenin kirliliği üzerine yapılan çalışmalara olan ilgi artmaktadır. Bu kirliliklerden en önemlileri metal kirlilikleridir. Metal kirliliğinin olası kaynaklarına fosil yakıtların yanması, endüstriyel işlemlerdeki atıkların su ve havayı kirletecek şekilde dışarı yayılması ve taşınması örnek olarak gösterilebilir.

Profesyonel olarak sürekli deneysel çalışmalar yapan insanlarda, derişim düzeylerinin yükselmesiyle birçok olumsuz etkiler ortaya çıkmaktadır. Örnek olarak; As, Be, Cr, Ni ile kanser belirtileri, Be ve Cd ile kronik akciğer rahatsızlıkları veya Hg ve Pb ile sinirsel hastalıklarla sonuçlanabilen bozukluklar görülebilir. Bu yüzden eser elementlerin bu özellikleri göz önünde tutulduğu zaman, biyolojik sıvı ve doku matrikslerinde bu elementlerin tayinine yarayan analitik tekniklere sahip olmak gerekmektedir.

Çevre ile ilgili birkaç element örnek olarak gösterilecek olursa bunların başında çevre dostu hidrojen gelir. Hidrojen doğal gaz ve benzine alternatif olarak kabul edilmesinin yanında, kimyasal işlemlerde, metalürjide ve rafinerilerde de kullanılabilir niteliktedir. Bor elementi ise eser bir element olarak, Boron-10 izotopu halinde, nükleer santrallerde ortamdaki nötronları hızla emerek tepkimeleri yavaşlatmak ya da durdurmak için, nükleer radyasyona karşı kalkan olarak ve nötron belirleyici aletlerde kullanılır. Arabalarda hava kirliliğini önleyici donanımların yapımında, füzelerin uç konilerinin ve jet motorlarının ağızlıklarının kaplamasında, büyük gemilerin, denizaltı boru hatlarının ve çelik desteklerin katodik koruma sistemlerinde de platinden yararlanır. Sülfürik asit eldesinde ve petrol ürünlerinin işlenmesinde katalizör olarak ta platin kullanılmaktadır.

1.2.1.3 Endüstri ve Teknoloji

Metal, yarı iletken, seramik endüstrisi ve nükleer teknolojideki yeni gelişmeler, eser ve ultra eser element tayinlerini gerektirmektedir. Yarı iletkenlerin elektriksel özellikleri, safsızlık miktarına ve türüne bağlıdır. Safsızlık düzeyi ppm ve ppb düzeyindedir. Dördüncü. grup elementleri 3. veya 5. grup elementlerinin eser miktarda katılanması yarı iletkenlere dönüşmekte ve optik özellikleri değişmektedir. Bunun yanında kırılma indisi, ışık absorpsiyonu ve emisyonu gibi özellikleri de etkilenmektedir.

Aşırı saf silisyum, bor, galyum, fosfor ya da arsenik ile güçlendirildiğinde; transistörler, güneş gözeleri ve doğrultucular gibi, elektronik endüstrisinde büyük önem taşıyan aygıtların yapımında kullanılan silikon karışımları elde edilir. Elektronik mikroçiplerin yapımında yarıiletken olarak kullanılır. Çinkonun bir bileşeni olan, çinko sülfid floresan özelliğe sahiptir ve parlak kadrantların, floresan lambaların, X-ışını ve televizyon ekranlarının yapımında kullanılır. Germanyum ve germanyum oksit, kızılötesi ışığa karşı şeffaftır. Bu nedenle, kızılötesi spektroskoplar gibi muhtelif optik aletlerde ve hassas kızılötesi detektörlerinde kullanılırlar. Optik özellikleri nedeniyle, geniş açılı kamera merceklerinde, projektörlerde ve mikroskop merceklerinde de tercih edilen bir bileşendir. Gadolinyum demir, krom ve benzeri metallerin alaşımlarına %1 oranında bile katıldığında bu alaşımların işlenebilirliği, ısıya ve oksidasyona karşı dirençleri artmaktadır. Gadolinyum-ityrium birleşiminden oluşan lal taşları mikrodalga uygulamalarında kullanılır. Gadolinyum bileşikleri televizyonlarda renk maddesi olarak kullanılır.

1.2.1.4 Diğer Alanlar

Jeolojik araştırmalar sırasında, kayalarda ve sulu örneklerde eser elementler oldukça önemlidir. Sanat alanındaki metalik olmayan malzemeler yanında metalik olanların da kimyasal yapısı, sahte olup olmadığının anlaşılmasında eser element düzeyleri önemli ipuçları sağlar. Çanak, çömlek ve porselen yapımında kullanılan killerde ve mermerlerde bulunan element derişimi, tek bir yolla yapılmış maddeleri karakterize

eder. Bazı element derişimleri sayesinde de insan parmak izi gibi sayısal bir veri oluşturulabilir.

1.2.2 Elementler ve Biyolojik Sistemlerdeki Rolü

Biyolojik sistemler normal gelişimlerini sürdürebilmek için bazı elementlere ihtiyaç duyarlar. Örneğin, normal insan dokularında 40'dan fazla element bulunur. Ancak, bunlardan sistemlerde metabolik bir role sahip olanlarına gerekli veya lüzumlu elementler denir. Bunlardan, fazla miktarda tüketilen ve biyolojik sistemlerde fazla oranda bulunanlara makro elementler, bitkinin veya hayvanın yaşam devrimini tamamlayabilmesi için alınması gereken fakat çok azı yeterli olan elementlere mikro elementler denir (Ergene, 1982).

Cyril G. Hopkins, 1910 yılında yayınladığı kitabında lüzumlu element olarak 10 elementten bahseder. Bunların kolay hatırlanabilmesini sağlamak içinde şu şekilde sıralamıştır (Thompson, 1973).

C HOPKINS Ca Fe Mg

(See Hopkin's Cafe might good)

1910'larda işaret edilen bu elementlerden yalnız demir mikro besin elementi idi. O zamanlar, daha birçok elementin biyolojik sistemler için gerekli olduğu bilinmesine rağmen kanıtlanamıyordu. Çünkü saf kabul edilen birçok bileşikte bile, az veya çok mikro besin elementi bulunmaktaydı. Mesela saf su bile, bitkilerde eksikliğe neden olmayacak kadar bakır, çinko veya bor elementleri içerebilmektedir. Bor, mangan ve çinkonun bitkiler için gerekli olduğu 1923 yılında, bakırınki 1931 yılında, molibdeninki ise 1942 yılında kanıtlanabilmiştir (Thompson, 1973). 1950'li yıllara gelindiğinde 13 element gerekli element olarak sınıflandırılmıştı. Bunlar major element olarak bilinen Ca, P, K, Na, Cl, S, Mg ve eser element olarak bilinen Fe, I, Cu, Mn, Zn ve Co elementlerini içermekteydi. 1957'de Se ve 1959'da Cr gerekli element olarak bilinen elementlerin sınıfına eklendi. Bugüne kadar 19 elementin biyolojik sistemler için gerekli olduğu anlaşılmıştır. Bunlar C, H, O, P, K, N, S, Ca, Mg, Fe, Mn,

B, Mo, Cu, Zn, Cl, Na, Co ve Ni' dir (Ergene, 1982; Thompson, 1973). Bunlardan ilk dokuzu makro besin elementi (makro nutrient), sonraki 10 element ise mikro besin elementidir. Bazı araştırıcılar mikro besin elementler listesine I, Si, Sn, F, Se, Cr, V (Beeson, Matron, 1976) elementlerini de eklemektedirler.

Bitkiler ele alınacak olursa yukarıda sayılan elementlerden C, H ve O su ve havadan, geri kalanlar ise topraktan alınırlar. Öte yandan, mikro bitki besin elementlerinden kalsiyum, magnezyum ve potasyum çoğunlukla mineral maddelerden, fosfor ve kükürt hem mineral hem de organik maddelerden, azot ise organik maddelerden sağlanırlar. (Ergene, 1982; Thompson, 1973)

Canlı bir bitkinin dokularının % 94-99,5'i karbon, hidrojen ve oksijenden oluşur. Öteki elementlerden en çok rastlanan ilk sekizinin çoğu bitkilerdeki dağılımı ortalama olarak şu şekildedir: Azot % 1,50, potasyum % 1,50, kalsiyum % 0,8, klor % 0,70, sodyum % 0,4, magnezyum % 0,30, kükürt % 0,3 ve fosfor % 0,20. (Thompson, 1973)

Aynı şekilde hayvanlar için gerekli bazı elementlerin yaklaşık derişimleri **Çizelge 1.1'** de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Gerekli Bazı Elementlerin Hayvanlardaki Yaklaşık Derişimleri (Thompson, 1973)

Major Element		Eser Element	
Adı	mg/kg	Adı	Mg/kg
Ca	15	Fe	20-80
P	10	Zn	10-50
K	2	Cu	1-5
Na	1,6	Mo	1-4
Cl	1,1	Se	1-2
S	1,5	I	0,3-0,6
M	0,4	Mn	0,2-0,5
		Co	0,02-0,1

Toprak çözeltilerindeki besin katyonları ile toprağın katı fazındaki kolloidal yüzeylerde adsorplanan katyonlar arasında sıkı bir ilişki vardır. Bu organik ve inorganik koloidaller, bitki nutrientleri için ikinci bir kaynak niteliğindedir.

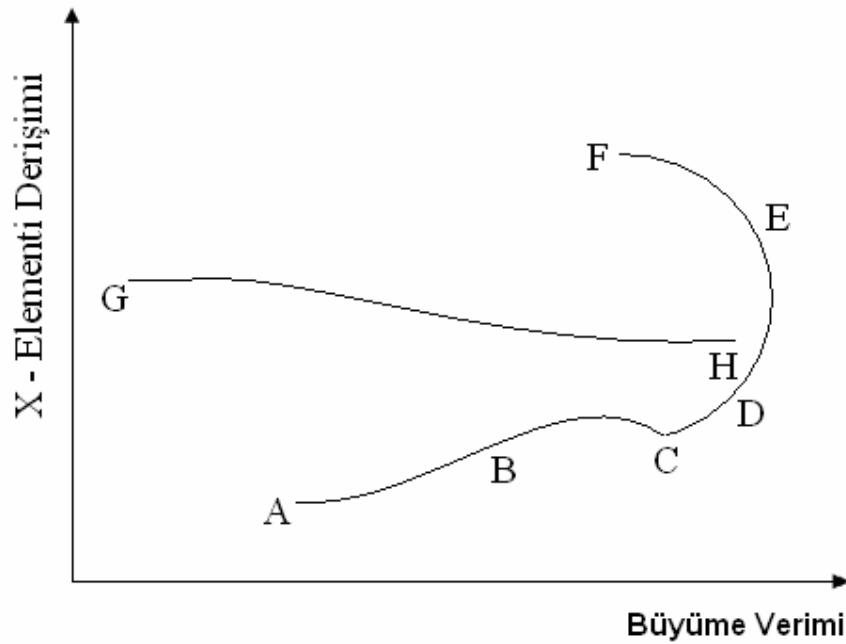
Çok asidik (pH 4,5 ve daha düşük) veya çok bazik (8,5 veya daha yüksek) topraklarda çözünme olayı daha fazla olduğundan bitkilerde toksik etki görülebilir. Çeşitli nutrient elementler için ideal toprak pH'sı 6,0-7,5 arasıdır.

Makro besin elementlerinden kalsiyum, magnezyum ve potasyum hidroliz veya çözünme sonucu mineral bileşiklerden ayrılırlar. Bunların büyük bir kısmı toprağın koloidal parçacıkları tarafından absorblanırken çok az bir kısmı toprakta kalır. Öte yandan bakır, kobalt, çinko gibi mikrobeyin elementleri de benzer bir tepkimeye uğrarlar. Ancak bunlar toprak organik maddelerinden daha fazla etkilenirler. Bunların bir kısmı kısmen şelat kompleksleri oluşturduğundan bitkiler tarafından alınmaları kolay olur. Öteki bir kısım element ise sağlam şelat kompleksi oluşturduğundan, toprak mikroorganizmaları tarafından parçalanmadıkça alınmaları söz konusu değildir.

Biyolojik yaşamda ön planda olan besin kaynağı bitkilerdir. Araştırma konumuzun da temeli bitkilere dayanmaktadır. Bitkilerin ise gelişimlerini sürdürebilmeleri için topraktan besinlerini almaları gerekmektedir. Bu besinlerin en önemlisi ise "su" dur. Büyük Menderes nehri ile sulanan topraklardan elde edilen ürünler, daha genel ismi ile bitkiler, üzerine toprağın etkisinin daha açıklayıcı olabilmesi için toprak-nutrient element derişiminin bitki-nutrient element derişimine etkisi ele alınmalıdır.

1.2.3 Toprak-Besin Element Derişiminin Bitki-Besin Element Derişimine Etkisi

Besin elementlerinin topraktaki derişimleri ile bitkilerdeki derişimi arasındaki ilişki en çok çalışılan konulardan biridir. Buradaki en önemli nokta, topraktaki inorganik maddelerin bitkiler tarafından alınabilir halde olmasıdır. Bitkilerin mineral gereksinimi ile büyümeleri arasındaki ilişki **Şekil 1.1' deki** gibi bir eğri üzerinde incelenebilir (Beeson ve Matron, 1976).



Şekil 1. 1 Bitkilerin mineral gereksinimi ile büyümeleri arasındaki ilişki (Beeson ve Matron, 1976)

Şekildeki ADF eğrisi, bir X elementinin toprağa verilmesi ile bu elementin bitki dokularındaki derişimi arasındaki ilişkiyi vermektedir. Eğer bitkinin normal gelişimi için X elementinin bitki dokularındaki derişimi BC ile gösterilirse, AB eğrisi bitki için X elementinin noksanlığını gösterir. Bunun sonucu olarak da verimde düşüklük, sağlıksız bir bitki ve belki de hastalık belirtileri görülür. AB boyunca topraktaki X' in artması verimde artışa ve bitki dokularındaki X derişiminin artmasına neden olur.

BC boyunca bitki, normal büyümesi ve üremesi için gerekli X elementini alır. Bu aralık boyunca X elementinin topraktaki artışı, verimde artışa neden olduğu halde bitki dokularında artış olması beklenmez. Çünkü topraktan alınan X, bitkinin oluşan yeni dokularında yer alacağından birim bitki dokusundaki derişimde bir artışın olması söz konusu olmaz.

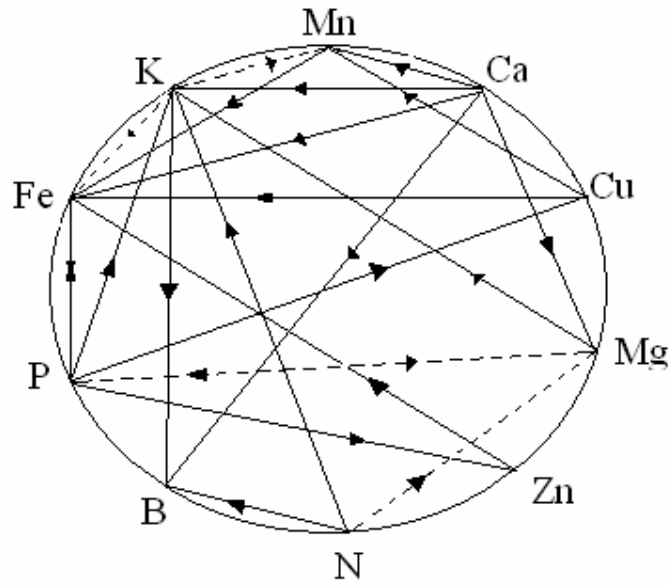
CD eğrisi, topraktaki alınabilir X' in artmasıyla hem verimdeki hem de bitki dokularındaki artışı göstermektedir. Burada bitki X elementinin gerekli olandan daha fazlasını almaktadır. DE eğrisi ise gereksiz besin tüketimini tanımlamaktadır. Bitki X'

e bağılı olmaksızın büyümesini tamamladığı halde X elementini almaya devam etmektedir.

EF eğrisi X elementi açısından toksik etki bölgesidir. Toprakta bulunan yüksek orandaki X gerekenden fazla alındığında, bitki metabolik fonksiyonlarını yerine getirememekte ve verimde düşme görülmektedir.

Şekildeki GH eğrisi, öteki elementlerin bitki dokularındaki derişim eğrisidir. Bitkiye X elementi verilmesi ile bitki gelişiminde bir artış görülürken, mesela Y nutrient elementinin bitki dokularındaki derişiminde de bir azalma görülecektir. Bunun nedeni öteki elementlerin büyüme olmadan önceki kadar bünyeye alınmış olmasıdır. Dolayısıyla seyrelme söz konusudur. Bu durum topraktaki alınabilir elementin sınırlı olduğu durumlarda görülür.

Bitki, toprak ve insan dokularındaki optimum element düzeyleri değişmez. Çünkü element derişimi (ve dolayısıyla bunların etkileri) birbirinden bağımsızdırlar. Her ne kadar bu bağımsızlık, bütün yaşayan türler için geçer bir kaide ise de, genelleme yapmak yine de mümkün değildir. Mesela çinkonun, fosfor, demir ve kalsiyumdan bağımsız olduğunu söylemek mümkün değildir. Bu bağımlılık türlere göre değişir. Bazı bağımlı elementler metal iyonunun aktivitesini arttırırken öteki bir kısım elementler bu etkiyi azaltabilir. Bir etkiyi, azaltma durumuna antogonizm denir. **Şekil 1.2'**de Mulder' ın bitki beslenmesi açısından, eser element bağımlılık şeması verilmiştir. Bu şemaya göre, mesela yüksek derişimdeki fosfor, çinko, bakır ve potasyum alımını azaltırken magnezyum alımını arttırmaktadır (Fiabane ve Williams, 1977).



Şekil 1. 2 Mulder' ın bitki besin elementler ilişkisi şeması (Fiabane ve Williams, 1977)

1.2.4 Eser Elementler

'Eser' olarak kabul edilen derişim aralığı, eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. 1940'lardan önce, % $10^{-1} - 10^{-2}$, seyrek olarak da % 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950'lerde % $10^{-3} - 10^{-5}$, 1965' erde ise % $10^{-6} - 10^{-8}$ eser derişim olarak belirtilmiştir. Bu alanda ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımı Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ile ppb tanımlarını da vermiştir. Bugünkü yaygın kullanımda ise % $10^{-2} - 10^{-6}$ derişim aralığı eser, 10^{-6} 'nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir. Ayrıca, eser element terimi mg/L ve $\mu\text{g/L}$ düzeyindeki element derişimi olarak da tanımlanabilir. İlk nitel eser element analizi, 1879'da Gutzeit'in nicel Marsh deneyini esas alarak yaptığı arsenik tayinidir (Minczewki *et al*, 1982).

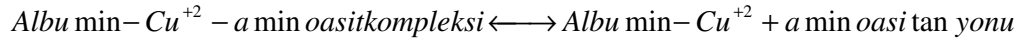
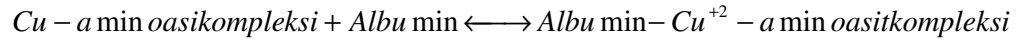
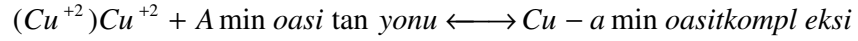
Mikro nutrientler, canlıların ana yapı taşlarından değildirler. Ancak, yoklukları halinde canlı yaşamında önemli semptomlara neden olur.

Bor veya molibden gibi anyon oluşturuucu mikro nutrient elementlerin bir kısmı enzim moleküllerinin yapılarında yer alır. Bu tür elementlerin çok azı, bitkilerdeki temel işlevlerin yerine getirilmesinde gerekli enzimi sağlar. Bakır gibi bazı katyon oluşturuucu elementler ise, daha çok koenzim görevi yaparlar. Bunlar enzim moleküllerinin yapısında yer almadıkları halde enzimleri aktive ederler.

Bakır, demir, mangan gibi farklı değerlerde olabilen bazı mikronutrientler, bitki metabolizmasında yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde görev alırlar. Bakır, demir, mangan gibi farklı değerliklerde olabilen elementler, değerliklerini değiştirerek yükseltgenme-indirgenme olaylarına katılırlar (Thompson, 1973). Mesela kobaltın azot tespitini sağlayan enzimlerin aktivasyonu için gerekli olduğu (Sillanpao,1972), demirin klorofil yapımına katkıda bulunduğu belirtilmektedir.

Mikronutrientelerin bitkiler tarafından alımı, topraktaki metal derişimine bağılı olduğu gibi öteki kimyasal koşullara da bağılıdır. Mesela topraktaki bitki besin elementleri alımında topraktaki killer, iyon değıştiriciler, organik ligandlar ve bitki kökleri arasında bir yarış vardır. Bir başka deyişle kökler metal iyonunu doğrudan toprak çözeltisinden alabileceğı gibi, eğer metal iyonu killerdeki iyon değıştiriciler tarafından tutulmuş ve bitki bunu koparıp alamıyorsa, topraktaki organik ligandların aracılığından da yararlanabilir. Organik ligandlar, killer tarafından adsorplanmış metal iyonlarını, kuvvetli bağlar oluşturduğundan, koparıp alırlar. Köklerin metal iyonlarını organik ligandlardan almaları çok daha kolay olur.

Metal iyonunun topraktan bitkiye taşınmasında görülen bu mekanizma, insan vücudu için de geçerlidir. Mesela bakır iyonunun kan proteinlerinden olan albumine bağlanmasında, bir ara kompleks oluşumu söz konusudur (Fiabane ve Williams, 1977).



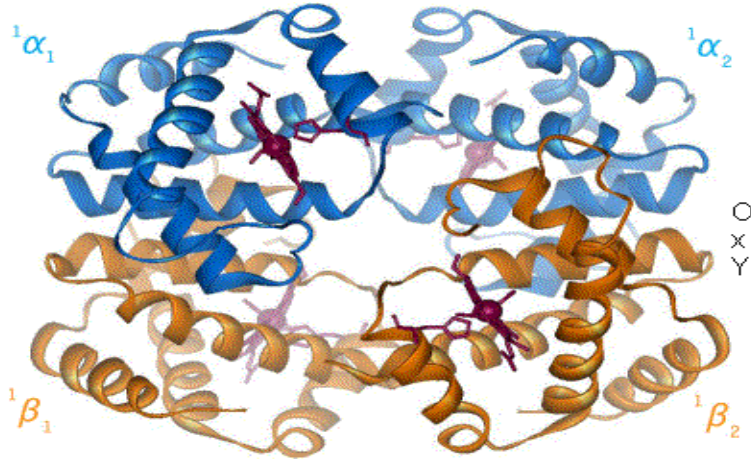
Eser elementlerin bitkiler tarafından alımı, bitkilerin normal gelişimleri açısından ne kadar önemli ise, insan ve hayvanlar açısından da aynı ölçüde önemlidir. Çünkü lüzumlu eser elementler biyolojik sistemlerde pek çok görev üstlenmişlerdir.

Çeşitli elementlerin canlı yaşamındaki işlevleri hakkında bazı genellemeler yapmak mümkündür. Altı element (C, N, H, O, P, S), canlı organizmaların aminoasit, şeker, yağ asitleri, purin, pirimidin nükleotid gibi temel yapı taşlarını meydana getirirler. Bu moleküller, bazı biyokimyasal işlevleri bağımsız olarak yürütmenin yanı sıra proteinler, glikojen, nişasta, lipitler ve nükleik asit gibi daha büyük moleküllerinde bir bileşeni durumundadırlar. 20 civarındaki aminoasitin yapısında karbon, oksijen ve hidrojenin yanı sıra kükürt de bulunur. Fosfor, adenozin trifosfat (ATP) gibi bazı nükleotidlerde önemli rol yüklenir.

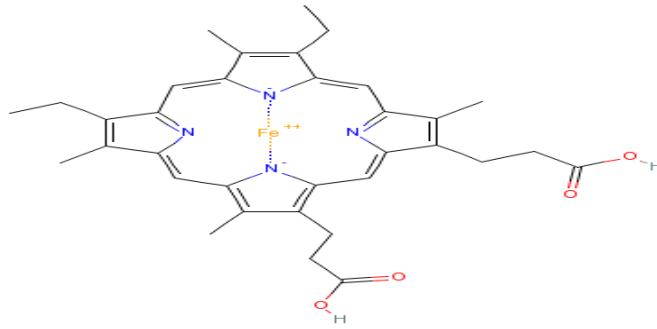
Canlılar için lüzumlu, ikinci grup elementler organizmada elektriksel dengeyi sağlayan elementlerdir. Canlı maddenin elektrokimyasal özelliği elementlerin, suda çözündüklerinde elektron alma veya verme dolayısıyla iyon oluşturma özelliklerine bağlıdır. Pozitif yük, esas olarak 4 element (K, Na, Ca, Mg), negatif yük ise 3 element tarafından (S, Cl, P) sağlanır. Kükürt ve fosfor sülfat ve fosfat iyonları halinde bu görevi yapar. Bu yedi iyon vücut sıvılarındaki ve hücrelerindeki elektriksel nötralliği sağlarlar.

Canlı yaşamındaki üçüncü ve son grup elementleri eser elementler oluşturur. Bunların eser miktarlarda olmaları onların işlevlerinin de önemsiz olduğu anlamına gelmez.

Bunların çoğu, hayati işlevleri olan enzim veya vitaminlerin yapılarında bulunurlar. Mesela bu tür moleküllerden olan hemoglobin ve miyoglobin kanda oksijen taşıma ve depolama gibi işlevleri yerine getirirken eser elementlerin en ağırlarından olan iyot, tiroid hormonlarının yapısında bulunmaktadır. **Çizelge 1.2'**de eser elementleri içeren çeşitli enzimler ve bunların işlevleri görülmektedir.



Şekil 1.3 Hemoglobin Molekülü



Şekil 1.4 Miyoglobin Molekülü

Demir, hemoglobin ve miyoglobindeki işlevlerinin yanı sıra süksinat dehidrogenaz gibi enzimlerin yapısında da bulunmaktadır. Bu enzim şeker ve nişastadan sağlanan enerjiyi faydalı hale çevirir. Çinko içeren enzim, karbondioksit oluşumunu kontrol eder ve protein sindirimini sağlar. Bakır, bir düzineden fazla enzimin yapısında bulunur. Bunların işlevleri demirin faydalı kılınmasından, deriye renk verilmesine kadar değişir. Kobalt, DNA oluşumunu sağlayan enzimlerde ve aminoasit metabolizmasında yer alır.

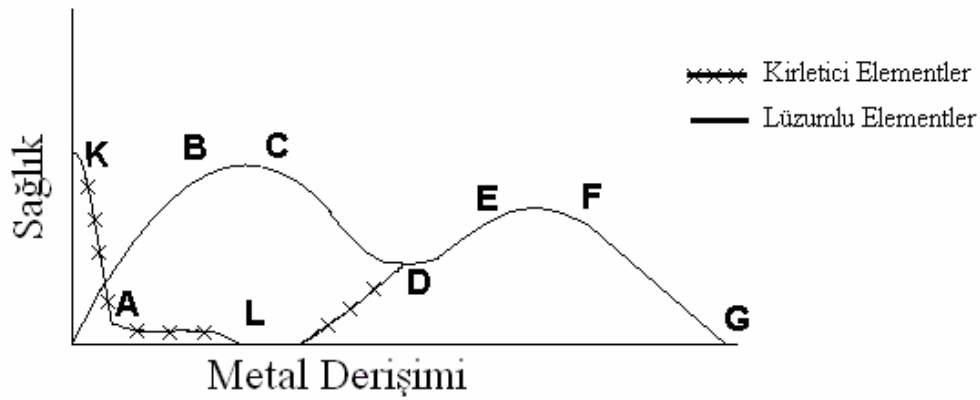
Çizelge 1.2 Eser element içeren bazı enzimler ve işlevleri (Frieden, 1972)

Metal	Enzim	Biyolojik İşlevi
Demir	Ferrodoksin	Fotosentez
	Süksinat dehidrogenaz	Karbohidratların aerobik yanması
	Aldehit oksidaz	Aldehit yükseltgenmesi
	Sitokromaz	Elektron transferi
	Katalaz	Hidrojen peroksitten korunma
	Hemoglobin	Oksijen transferi
Bakır	Seruloplazmin	Demiri faydalı kılma
	Sitokrom oksidaz	Oksitlenme
	Lisin oksidaz	Kalp damarlarının duvar elastikliğinin Sağlamak
	Tirosinaz	Deriye rengini verme
	Plastosiyenin	Fotosentez
	Hemosiyenin	Oksijen transferi
Çinko	Karbonik anhidraz	CO ₂ oluşumu, asitliği düzenleme
	Karboksipeptidaz	Protein sindirimi
	Alkol dehidrogenaz	Alkol metabolizması
Mangan	Arginaz	Üre oluşumu
	Pirüvat karboksilaz	Pirüvat metabolizması
Kobalt	Ribonükleotid redüktaz	DNA sentezi
	Glutamat mutaz	Aminoasit metabolizması
Molibden	Ksantin oksidaz	Pürin metabolizması
	Nitrat redüktaz	Nitratı faydalı kılma

Sitokrom oksidaz, hücrelerdeki en önemli enzimlerden biridir. Çünkü bu enzim elektronun oksijene taşınmasından sorumludur. Elektron taşınmasını sağlayan iki bakır atomu içerir.

Metal içeren proteinlerde bir başka grubu oluşturur. Bunlar metaloenzimlere (geçiş elementleri ile bağ oluşturan enzimler) benzerler, ancak, katalitik etkileri yoktur. Mesela hemoglobin oksijen taşıma işlevi yürüten, çinkonun absorblanmasından ve depolanmasından sorumlu metalotiyonein ve kanda demir taşınmasını sağlayan transferin metal içeren proteinlere örnek olarak verilebilir.

Bünyedeki eser elementler için lüzumlu deyimi yalnız, “eğer element bütün sağlıklı dokularda bulunuyorsa, farklı hayvan veya insanlardaki derişimi hemen hemen sabit ise ve bünyeden atıldığında tedavi edilebilir fizyolojik anormallikler ortaya çıkıyorsa ve bu elementler tekrar alındığında etki ortadan kalkıyorsa” kullanılır (Demir, 1986). Bu tanıma uyan element sayısı 19’ dur: (C, H, O, P, K, N, S, Ca, Mg, Fe, Mn, B, Mo, Cu, Zn, Cl, Na, Co ve Ni). Öte yandan, bir grup element daha vardır ki bunlarsız yaşam mümkündür. Fakat bulunmadıklarında sağlık bozuklukları görülür. Bunlara yararlı elementler denir. Bu gruptaki bilinen elementler Si, Sn, F, Se, Cr, V, Br’dur. Bu tanımların dışında kalan, bir dizi element daha vardır ki bunlar hemen hemen her dokuda bulunurlar; ancak, derişimleri değişkendir ve fizyolojik etkileri tanımlanamamıştır. Bunlara lüzumsuz veya kirletici elementler denir. İster lüzumlu ister yaralı ve isterse kirletici olsun bütün elementlerin belli organ veya sıvılardaki nitelik veya niceliğine bağlı olarak belli biyolojik etki spektrumları vardır. **Şekil 1.5**’de bir organın sağlıklı oluşunun o organdaki derişimine nasıl bağımlı olduğu gösterilmektedir (Demir, 1986).



Şekil 1. 5 Bir organın alınan element miktarlarına göre değişimi

Elementin derişimi A dan B ve doğru arttığıında organ, adım adım daha sağlıklı hale gelmektedir. B-C aralığında organ en sağlıklı halindedir. Element derişimi artmaya devam ettiğinde toksik etki görülmeye başlar ve sağlık bozuklukları görülür. (mesela aşırı demir alımı halinde görülen siderosis etkisi gibi) Bu durum D' ye kadar devam eder. D-E bölgesi ilaç olarak alınan bu elementlerin farmakolojik etkisini göstermektedir. Böylece sınırlı da olsa E-F düzlüğü boyunca sağlıklı olmak mümkün olmaktadır. Ancak doz artırıldığında, tekrar hızlı bir sağlık bozukluğu görülmektedir. Öte yandan, lüzumsuz veya toksik bir element bünyeye alındığında K-L boyunca sağlıkta hızlı bir düşme ve hatta ölüm görülmektedir. Ancak bu elementlerin bazıları sağlıksız bir bünyeye ilaç olarak alındığında, sağlığın kazanılmasına da katkıda bulunabilmektedir. (L-D) eğrisi)

Böyle bir eğrinin şekli elementten elemente değişmektedir. Bazılarında elementin sağlıklılık derişim aralığı (B-C) daha geniş, bazılarında ise dardır. Bazılarında fayda derişimi ile zehirlilik derişimi birbirine çok yakinken, bazılarında uzaktır. Mesela selen derişimi 0,1 ppm'in altına düştüğünde karaciğer hastalıkları ve adalelerde zayıflıklar görülürken 10 ppm'in üzerine çıktığında toksik, hatta kansorejen etki görülmektedir.

Ticari şaraplara köpüğün daha uzun süre kalmasını sağlamak için kobalt iyonu eklenmektedir. Ancak bu kobalt, şarapta bulunan selenin etkisinin toksik düzeye çıkmasına neden olmaktadır.

Gerekli major elementler biyolojik sıvıların osmolaritesini koruması, hücre duvarlarının yapısı ve fonksiyonlarını tamamlaması, sinir impluslarının hücre membranlarına doğru iletilmesi ve kasların hareketi için katyonları şeklinde bulunmalıdır. İlave olarak, Ca ve Mg enzim sistemlerinde etkilidir. Vücut sıvılarındaki bu major katyonların derişimlerindeki önemli değişimler acil müdahale gerektiren şiddetli metabolik rahatsızlıklara neden olmaktadır (Delves,1981).

Gerekli olmayan veya toksik eser elementler ligandları bağlamak için gerekli eser elementler ile beraber olabilir, metallo enzimlerin aktif yerine yakın veya molekülün farklı bir yerinde etki edebilirler. Böylece enzim sisteminin yapısal fonksiyonel işleyişini etkilerler (Yaman,1990).

Klinik önemi olan gerekli, tedavi amacıyla kullanılan ve toksik eser elementlerin derişimlerindeki değişmelerden seçilen 2'şer örnek **Çizelge 1.3'de** verilmiştir. Bu tabloya göre, örneğin, bakır elementinin kan serumunda olması gereken düzeyi 12-26 mmol/L iken bu değerin 10'dan küçük olması veya 30'dan büyük olması durumunda Wilson hastalığı, Menkes belirtisi, beslenme bozukluğu, tümör oluşumu gibi hastalıklar ortaya çıkabilmektedir. Aynı şekilde, idrardaki düzeylerin değişmesi de çeşitli hastalıkların habercisi olabiliyor.

Çizelge 1.3 Eser Element Derişimlerinde Klinik Olarak Önemli Olan Değişmelerden Seçilen Örnekler (Delves,1981)

Elementin Tipi	Element/derişim	Matriks	Sağlık Kontrolü İçin Referans Aralık	Patolojik derişim	Görülen Hastalık
Gerekli Eser element	Cu mmol/L	Serum	12-26	< 10 >30	Wilson hastalığı Menkes belirtisi beslenme bozukluğu tümör oluşumu, siroz, enfeksiyon
		İdrar	0,2-0,8	> 1,0	Vilson hastalığı, böbrek rahatsızlıkları
	Zn mmol/L	Serum	11-24	<10	Deri hastalığı, beslenme bozuklukları, siroz, enfeksiyon
		İdrar	5-10	<5 >10	Anemi, kan kanseri, beslenme bozuklukları, siroz, eklem ağrıları
Gerekli Olmayan Element	Li mmol/L	Serum	0,01	1,0-1,5 >2	Psikiyatrik depresyonun tedavisi için optimum aralık Toksik
	Au mmol/L	Serum	<1	5-40	Eklem yangısının tedavisinde gözlenen aralık.
Toksik Eser Element	Pb mmol/L	Kan	0,2-1,2	> 1,8	Aşırı maruz kalınırsa anemi beyin hasarı
		İdrar	0,05-0,4	> 0,4	Ölüm
	Cd mmol/L	Kan/ idrar	5-130	>130	Aşırı maruz kalınırsa böbrek hasarı ve kemik bozukluğu

Havada bulunan partiküllerin % 0.01-3'ünü sağlık yönünden toksik etkiler gösteren eser elementler meydana getirir. Bunların sağlık yönünden önemi, insan dokularında birikime uğramalarından ve birbirine bağlantılı etkilerinden kaynaklanmaktadır. Havadan solunum yolu ile alınan partiküllere ek olarak, yenilen yiyecekler ve içilen su aracılığı ile de önemli miktarda metalik maddeler vücuda alınmaktadır (İlhan *et al.*, 2006).

Atmosfer kirliliğinin bir bölümünü oluşturan metaller; fosil yakıtların yanması, endüstriyel işlemler, metal içerikli ürünlerin atık yakma tesislerinde yakılması sonucunda ortama yayılırlar.

İnsan sağlığını olumsuz yönde etkileyen metaller arasında atmosferde yaygın olarak bulunan, kurşun, kadmiyum, nikel, cıva metalleri ve asbest önem taşımaktadır. Diğer metallerin bir kısmı insan yaşamında temel yönden gerekliyken, diğer bir kısmının derişimi ise insan sağlığını tehdit edecek boyutta olmadığından önem taşımaz. Belirli limitlerin dışında bulunabilecek her türlü metal, insan sağlığı üzerinde toksik etki gösterir. Bunların bazıları aşağıda örnekleriyle açıklanmıştır.

Kurşun mavimsi veya gümüş grisi renğinde yumuşak bir metaldir. Kurşunun tetraetil veya tetrametil gibi organik bileşenlerinin yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaları nedeniyle kirlenici parametre olarak önem gösterirler. Uçuculuklarının diğer petrol bileşenlerinden daha fazla olması nedeni ile ilave edildiği yakıtın da uçuculuğunu artırır.

Kurşunun farklı enzim sistemleri ile etkileşim göstermesi nedeniyle birçok organ veya sistem, kurşun birikimi için odak noktalarını oluştururlar.

Kandaki kurşun derişiminin 0,2 µg/mL limitini aşması durumunda olumsuz sağlık etkileri gözlenir. Kan kurşun derişiminin 0,2 µg/mL aşması ile kan sentezinin inhibasyonu, 0,3-0,8 µg/mL limitlerinde duyu ve motor sinir iletişim hızında azalma, 1,2 µg/mL limitinin aşılmasından sonra ise yetişkinlerde geri dönüşü mümkün olmayan beyin hasarları meydana geldiği belirlenmiştir.

Havadaki kurşun derişimi ile kandaki kurşun derişimi arasında doğrusal bir ilişki vardır. Kurşunun havadaki 1 µg /m³ derişiminin kanda 0,01-0,02 µg/mL civarında derişim oluşturduğu tespit edilmiştir.

İnsanlarda temel (background) kan kurşun derişiminin 0,04-0,06 µg/mL, kentsel alanlarda yaşayanlarda ise 0,1 µg/mL olduğu belirlenmiştir.

Dünya Sağlık Örgütü, sağlık üzerine olumsuz etkilerin gözlenmediği 0,1 µg/mL kan kurşun derişim limitinin aşılmaması amacı ile kent havasındaki kurşun derişiminin 0,5-1 µg/m³ olarak hedeflenmesini önermektedir.

Kadmiyum (Cd) gümüş beyazı reninde bir metaldir. Havada hızla kadmiyum oksite dönüşür. Kadmiyum sülfat, kadmiyum nitrat, kadmiyum klorür gibi inorganik tuzları suda çözünür.

Havadaki kadmiyumun, 1 mg/m³ limitini aşması durumunda, solunumdaki akut etkileri gözlemek mümkündür. Kadmiyumun vücuttan atılımının az olması ve birikim yapması nedeni ile sağlık üzerine olumsuz etkileri zamanla ortaya çıkar.

Uzun süreli temastan en fazla etkilenecek organ böbreklerdir. Yapılan araştırmalarda böbrekte biriken kadmiyum derişiminin (yaş ağırlık üzerinden) 200 mg/kg'a ulaşması durumunda, böbrek fonksiyonlarında bozulma olduğu tespit edilmiştir. Böbrekte oluşan hasarın tekrar geriye dönüşü mümkün değildir. Akciğer ve prostat kanserlerinin oluşumunda kadmiyumun etkisi kesin olarak belirlenmiştir.

Dünya Sağlık Örgütü insan sağlığının korunması için havadaki kadmiyum derişiminin kırsal alanlarda 1-5 ng/m³, zirai faaliyetlerin bulunmadığı kentsel ve endüstriyel bölgelerde 10-20 ng/m³ ü aşmamasını tavsiye etmektedir.

Nikel gümüşümsü beyaz renkli sert bir metaldir. Nikel bileşikleri pratik olarak suda çözünmez. Suda çözünebilir tuzları: klorür, sülfat ve nitrattır. Nikel biyolojik sistemlerde adenosin, trifosfat, aminoasit, peptit, protein ve deoksiribonükleik asitle kompleks oluştururlar.

Havadaki nikel bileşiklerinin solunması sonucunda, solunum borusu irritasyonu, tahribatı, immunolojik değişim, alveoler (akciğer hava keseleri), makrofaj (lenfosit hücreleri) hücre sayısında artış, silia (solunum yolları yüzeyini kaplayan sivri uçlu kamçılar) aktivitesi ve immünite baskısında azalma gibi anormal fonksiyonlar meydana gelir.

Deri absorpsiyonu sonucunda allerjik deri hastalıkları ortaya çıkar. Havada bulunan nikel uzun süreli maruziyetin insan sağlığına etkileri hakkında güvenilir kanıtlar tespit edilememişse de; nikel işinde çalışanlarda astım gibi olumsuz sağlık etkilerinin yanı sıra, burun ve gırtlak kanserlerine neden olduğu kanıtlanmıştır.

Arsenik tarih boyunca hep zehir olarak kullanılmış olup, hemen, hemen tüm bileşikleri zehirlidir. Arsenik, organizmada karaciğer, böbrekler, deri, tırnak ve saçta birikir, idrarla atılır. Sağlıklı insan idrarında 0,17 mg/L arsenik oksit bulunur ve bu değer zehirlenme görülmeden 0,8 mg/ L ye kadar yükselebilir (İlhan *et al.*, 2006).

Toksik elementler canlı yaşamı için çok önemlidir. Çünkü çok az derişimleri bile ölümlle sonuçlanabilecek bir zehirlenme için yeterlidir. Bu durumun çevre kirliliği açısından bir başka önemi vardır. Bunlar, çevreye doğal kaynakların yanı sıra hava kirliliği, su kirliliği veya endüstriyel kirlilik gibi değişik kirlenme kaynaklarından yayılabilmektedir. Bir başka deyişle doğal denge, insanların elementleri yeryüzüne tekrar dağıtmaları nedeniyle bozulmaktadır. Konu ile ilgili çeşitli çalışmalar bu görüşü doğrulamaktadır. Mesela Yiğit ve arkadaşlarının (Yiğit, 1980) çeşitli yiyecek ve içeceklerdeki arsenik, kurşun, civa ve kadmiyum düzeyleri ile ilgili bulguları, Güçer ve Yaramaz'ın (Güçer ve Yaramaz, 1980) İzmir körfezindeki kadmiyum ve kurşun kirlenmesiyle ilgili bulguları, Kırımhan, Sağlam ve Karakaplan'ın Erzurum'da kentsel artık sular ile sulanan topraklarda Co, Cu ,Fe, Mn, Zn gibi ağır metal birikimleri ile ilgili bulguları bu doğrultudadır. Öte yandan, özellikle toksik elementlerin kirlenme kaynakları konusunda çeşitli bulgular vardır. Bunların başında, endüstriyel ve evsel atıklar, kullanılan fosil kökenli yakıtlar, tarımsal ilaçlar, taşıtlar ve kullanılan tarımsal gübreler gelmektedir. Kocakerim'in (Kocakerim,1983), Demir, Güçer ve Karagözler' in, Kırımhan, Sağlam ve Karakaplan'ın bulguları bu doğrultudadır.

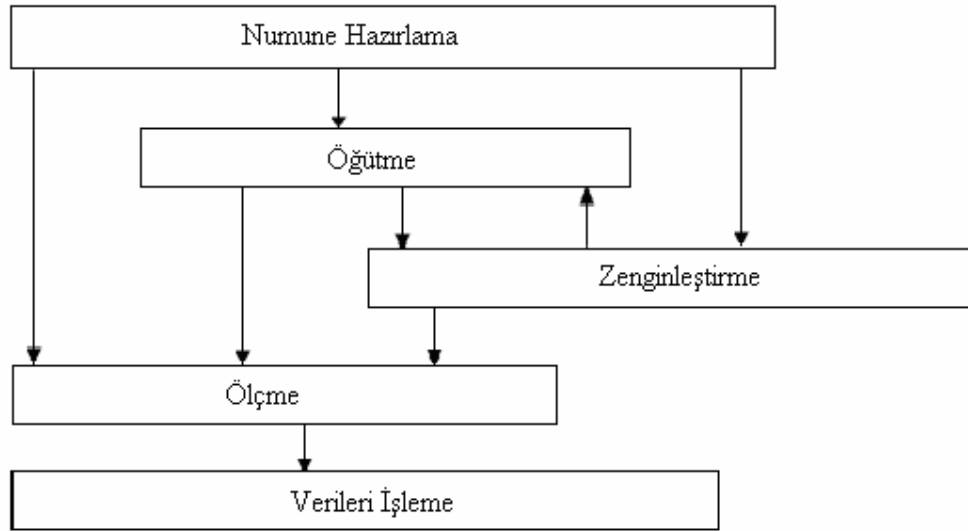
1.3 ELEMENT ANALİZLERİ

Elementlerin belli bir matriks içerisindeki düzeylerinin belirlenebilmesi için belli metotlar vardır. Bu metotları da aletli ve klasik yöntemler olmak üzere iki grupta incelemek mümkündür. Ancak, bazı elementler söz konusu olduğunda klasik yöntemler yetersiz kalmakta, aletli yöntemler ise ön plana çıkmaktadır.

Elementlerin analizleri için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Ancak her yöntemin kendine özgü, belli özellikleri vardır. Her bir yöntemde, numunenin analize hazırlanması veya yöntemin o elemente olan duyarlılığı farklıdır. İnorganik ve organik numunelerde derişimi 100 µg/g'ın altında olan elementler eser element olarak tanımlanır. Günümüzde uygun analitik tekniklerin seçimiyle ng/g ve hatta pg/g düzeyindeki eser elementlerin tayini kabul edilebilir bir doğruluk ve kesinlikle yapılabilmektedir.

Biyolojik ve çevre örneklerindeki eser elementlerin varlığını ve bu elementlerin toplu etkisini incelemek için örneklerdeki düzeyleri değişik olabilen eser elementlere ilişkin analitik sonuçlara ihtiyaç vardır. Bu nedenle eğer mümkünse multi element tayin teknikleri kullanmak yerinde olur. Bazı durumlarda eser elementlerin kimyasal türünü bilmek gerekli olabilir. Örneğin; doğal sularda ağır metallerin kimyasal formunu bilmek, jeokimya, çevre problemleri, eser elementlerin biyolojik etkileri ve hatta suyun arıtılması bakımından önemlidir (Erdem, 2005).

Eser element analizinin genel şeması **Şekil 1.6**'da gösterilmektedir. Tayini arzulanan eser element kayıplarını düşürmek ve numunenin toplanmasından tayin basamağına kadar olan süreçte bulaşmayı engellemek için çok dikkatli çalışılmalıdır.



Şekil 1. 6 Eser element analizinin genel şeması.

Eser element analizleri, örnek matrisinin inorganik veya organik oluşuna göre farklı şekillerde ele alınır. Bu iki tür örnek arasındaki en büyük fark, örnek maddesinin analize hazırlanması aşamasındadır. Numunenin çözünürleştirilmesi ve organik matris içinden, analizi yapılacak elementin ayrılması ve gerekiyorsa deriştirilmesi, inorganik numunelerde organik numunelerden farklıdır.

Bir elementin veya bileşiğin analizlenmesi genel olarak şu aşamalardan oluşur.

- 1) Numunenin çözünürleştirilmesi,
- 2) Analizlenecek maddenin matristen ayrılması ve gerekiyorsa deriştirilmesi,
- 3) Analizin yapılması.

1.3.1 Çözünürleştirme

Numunenin çözünürleştirilmesi analizin en önemli basamaklarından biri olup, numunenin organik veya inorganik yapı göstermesine göre farklı şekillerde ele alınır.

1.3.1.1 Organik Yapılı Numunelerin Çözünürleştirilmesi

Organik yapıları numunelerin başında bitkisel ve biyolojik örnekler gelir. Bunların çözeltiye alınmasında en çok başvurulan yöntem “yaş yakma” veya “asit çözünürleştirilmesi” gibi adlarla anılan asitlerde çözme yöntemidir. Asitte çözme, tek bir asitle gerçekleştirilebileceği gibi birden fazla derişik asitlerin karışımı ile de gerçekleştirilebilir. Mesela Stoepler ve Brandt (1979), krillerin (bir çeşit karides türü) dokularında kadmiyum, kurşun, cıva, bakır ve nikeli AAS tekniği ile tayin edebilmek için numuneyi basınç altında HNO_3 ile, arsenik tayini için ise $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ karışımı ile çözmüştür. Çiftçi ve Ölçücü (2007), satılan bazı sigara markalarındaki demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn), ve kadmiyum (Cd) düzeylerini belirlemek için 4/1/1 oranındaki derişik HNO_3 , derişik H_2O_2 ve derişik HClO_4 karışımını kullanmışlardır. Jagner ve Westerlud (1980), yine alkollü içkilerde, kurşun, bakır, kadmiyum tayinlerini potansiyometrik teknikle gerçekleştirirken numuneyi 0,1 M olacak şekilde HCl ile asitlendirmekle yetinmişlerdir.

Organik yapıları numunelerin analize hazırlanmasında etkin yollardan biri de “kül etme” yöntemidir. Böylece organik matriksten kurtulunur. Kül, bir kuvvetli asitle veya eritişle çözeltiye alınarak analiz gerçekleştirilir. Kül etme yönteminin en önemli dezavantajı, kül etme sırasında uçucu elementlerin uzaklaşma tehlikesidir. Cıva, kurşun, kadmiyum, arsenik gibi elementler yüksek sıcaklıkta buharlaşabilirler. Hatta bor, krom, bakır, demir, nikel, fosfor, vanadyum, çinko gibi elementler de metalik halde, klorürleri halinde veya organometalik bileşikleri halinde buharlaşabilirler (Demir, 1986). Bitkisel maddelerin 450°C 'de yakılmasıyla kurşun, kadmiyum gibi eser elementler dahil bir çok elementin kaybı minimuma inmektedir. Ancak cıva, arsenik, selen gibi elementlerin kaybı hala söz konusudur.

Kül edilen bitkisel maddelerin türüne göre, kül etme sırasında çözünmeyen veya zor çözünen bileşikler (silikatlar veya fosfatlar gibi) oluşabilir.

Yaş kül etme yönteminde; kuru kül etme yönteminde ısıtma işlemleri sonucu görülen kayıplar hemen hemen görülmez. Ancak, bu yöntemdeki en önemli dezavantaj, kullanılacak kimyasal maddelerden gelecek safsızlıkların numuneyi kirletmesidir. Bitkisel örneklerin çözeltiliye alınmasında $H_2SO_4 - HNO_3 - H_2O_2$ karışımının oldukça hızlı ve rutin analizler için ve bu yöntemde 1/5/1 en uygun olduğu görülmüştür (Demir ve Güçer, 1985). Rooney (1976), kan ve idrar örneklerindeki bizmut için 1/1 oranında karıştırılmış $HNO_3/HClO_4$ karışımını kullanmıştır. Kalay, Dönmez ve Koyuncu (2003) doku örneklerinin bakır, demir, çinko ve mangan düzeylerini belirlemek için örneklere yaş yakma yöntemi uygulamışlardır. Bu yöntemde doku örneklerinin üzerine 4/2 oranında HNO_3/H_3PO_4 ekleyerek berrak çözeltilerini elde etmişlerdir. Burguera (1983), idrarda kadmiyum yapabilmek için hidrosilamin, sodyum-potasyum tartarat, potasyum ferrosiyaniür ve tartarik asitle pH 10,5'de muamele edip dithizon/kloroform ekstraksiyonu ile doğrudan spektrofotometrik olarak analizlemeyi tercih etmektedir.

San soni ve Panday (1981), biyolojik sistemlerde eser element tayinleri için uygulanan yaş kül etme, kuru kül etme ve öteki yöntemleri ayrıntılı bir şekilde incelemiştir.

Yaş yakma ve kül etme yöntemlerinin yanı sıra son zamanlarda en çok kullanılan ve diğer iki yönteme göre daha az element kaybına yol açan çözünürleştirme yöntemi mikro dalga fırın kullanılarak yakma işlemidir. Bu yöntem kapalı bir kap içerisinde mikrodalga fırında gerçekleşir. Kaplar yüksek sıcaklığa dayanıklı polimerlerden yapılmışlardır. Basıncılı ve vidalı kapaklı kaplar kullanıldığı için uçucu elementler için oldukça kullanışlıdır. Burada da kuvvetli asit veya karışımları kullanılmaktadır. Kapalı bir sistem ve asidin ısıtılması ile oluşan yanma işlemi yüzünden bomba diye isimlendirilmektedir.

Son zamanlarda pek çok element analizi için numunenin çözünürleştirme işlemi bu yöntemle gerçekleştirilmiştir. Mesela Aydın ve arkadaşları (2005) baharat ve şifalı otlardan belli bazı elementlerin çözeltiliye alma işlemini mikro dalga yöntemini kullanarak yapmışlardır. Yine Yıldız ve arkadaşları(2005) mantarların eser metal içeriğinin belirlenmesi amacıyla nitrik asit ile mikrodalgada çözünürleştirme işlemini

gerçekleştirmişlerdir. Çolak ve arkadaşları (2005) hazır çorbaların metal içeriklerinin belirlenmesi için mikro dalga çözünürleştirme işleminin yanı sıra diğer çözünürleştirme işlemlerini de kullanmışlardır.

1.3.1.2 İnorganik Yapılı Numunelerin Çözünürleştirilmesi

İnorganik yapıları numunelerin çözünürleştirilmesinde, asit parçalama ve eritiş yöntemlerinden yararlanılır. Bu amaçla en çok kullanılan asitler derişik HNO_3 , HCl , H_2SO_4 ve HClO_4 'dir. En çok kullanılan eritişle çözünürleştirme yöntemleri ise, bazik ve asidik eritişlerdir.

Ure, ve ark. (1980), toprağın kral suyunda 2 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatmayla içerdiği metallere krom, bakır, kurşun, kadmiyum, demir, çinko gibi birçoğunun, en az % 80 oranında ekstrakte edilebildiğini kaydetmektedir. Terashime, ve ark. (1984), toprakta arsenik tayini için $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ile demir, mangan, bakır, nikel, kurşun ve çinko tayinleri için $\text{HF-HCl-H}_2\text{O}_2$ ile berilyum, bizmut, kadmiyum, sezyum, lityum, rubidyum, stronsiyum ve vanadyum tayinleri için ise $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ ile parçalama işlemi uygulamıştır. Lau ve ark. (1983), toprakta kadmiyum ve kurşunun tayinlerinde kral suyu ile çözünürleştirmeyi yeterli bulmuştur. Terashima (1982), kayalarda kalay tayininde örneğin türüne göre $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3\text{-HF}$ parçalama veya $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$ eritiş yöntemlerinden birini önermektedir. Berrow ve Stein (1983), toprak ve sedimentlerdeki metallere tayini için, kral suyu ile geri soğutucu altında parçalama işleminin, normal asit parçalama ve hatta basınç altında asit parçalama işlemlerinden çok daha etkili bir çözünürleştirme yöntemi olduğunu vurgulamaktadır.

1.3.2 Ayırma Ve Deriştirme (Minczewski *et al*, 1982)

Bir elementin analizlenebilmesi için öncelikle o elementin kullanılan matriksten ayrılması ve yerine göre şayet çok düşük düzeyde matriksin içinde bulunuyorsa deriştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle ilk olarak ön plana ayırma işlemi çıkmakta daha sonra deriştirme işlemi gelmektedir. Aşağıda ayırma ve deriştirme işlemleri ile ilgili daha ayrıntılı bilgilere yer verilmiştir.

Eser elementlerin analizinde ayırma işlemi başlıca 3 şekilde gerçekleştirilir:

- 1) Örnekteki ana bileşenler ayrılır, eser bileşenler çözültide kalır. Buna makro-mikro ayırma denir.
- 2) Eser bileşenler ana bileşenden ayrılır, ana bileşen çözültide kalır. Buna mikro-makro ayırma denir.
- 3) Ön ayırma işleminden sonra, örnekteki eser bileşenler birbirinden ayrılır. Buna da mikro-mikro ayırma denir.

Bir ayırma yönteminin etkinliği başlıca şu faktörlerle karakterize edilir:

- a) İşlemin seçiciliği,
- b) İşlemin hızı,
- c) Kullanılan gereçlerin bulunabilirliği ve performansı,
- d) Analizlenecek bileşenlerin daha sonraki işlemlere uygunluğu,
- e) Deriştirme faktörü.

Bu parametreler, uygulanan deriştirme yöntemine ve analizlenecek elementlere göre oldukça farklılık gösterir. Bir başka deyişle, uygulanan yöntem belli element için çok uygun olduğu halde ötekiler için uygun olmayabilir. Bazen de ölçüm için uygulanan analiz tekniklerinden biri için deriştirme yöntemi uygun iken, öteki için uygun olmayabilir.

Örnekteki maddenin analizinde, analizlenecek maddenin miktarına göre ya yalnız ayırma işlemi veya hem ayırma hem de deriştirme işlemi uygulanır. Ancak, söz konusu olan eser element tayini ise genellikle bu iki işlem birlikte uygulanır.

Ayırma ve deriştirme işlemleri aşağıdakilerle sınırlı kalmamak kaydıyla şu şekildedir:

- 1) Çöktürme ve birlikte çöktürme ile ayırma ve deriştirme,
- 2) Uçucu bileşik oluşturma ile ayırma ve deriştirme,
- 3) Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayırma ve deriştirme,
- 4) İyon değiştirme reçineleriyle ayırma ve deriştirme,
- 5) SFE ile Ekstraksiyon,
- 6) SPE (Katı Faz Ekstraksiyonu) ile ayırma ve deriştirme,

1.3.2.1 Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Çöktürme bilinen en eski yöntemlerden biridir. Ancak, elementler söz konusu olduğunda çöktürme işleminden doğrudan yararlanılmaz. Çünkü elementin miktarı çökmeyi sağlayacak kadar çok değildir. Öte yandan, normal bir çöktürme sırasında çökeleğin, ortamda bulunan yabancı iyonları kirlilik olarak taşıdığı eskiden beri bilinmektedir. Bir başka deyişle çökelek, ortamdaki yabancı iyonların bir kısmını beraberinde sürüklemektedir. Bu olaya birlikte çökme denir. Eser element analizinde bu özellikten yararlanılarak ayırma ve deriştirme işlemi gerçekleştirilir. Eser elementi sürükleyene “taşıyıcı” veya “toplayıcı” denir.

Çöktürme ve birlikte çöktürme yönteminden, eser element analizinde, ana bileşenin çöktürülmesi veya eser bileşenin çöktürülmesi olmak üzere iki şekilde yararlanır.

Ana bileşenin çöktürülmesinde, dikkat edilmesi gereken husus, ana bileşenin büyük bir kısmı çöktürülerek uzaklaştırılırken beraberinde eser bileşenleri de sürüklememesidir. Birçok araştırmacıların bileşenleri çeşitli bileşikleri halinde çöktürdüklerinde eser bileşenlerin % 80 veya daha yüksek verimde çözüldüğü gözlemlenmiştir.

Eser bileşenlerin çöktürülerek ayrılması, ortama eklenen veya bir kimyasal tepkime sonucu meydana getirilen bir toplayıcı yardımıyla olur. Ayırmanın başarısı büyük ölçüde doğru taşıyıcı ve çöktürücünün seçimine bağlıdır. Etkili olabilmesi için taşıyıcının

- a. Analizin daha sonraki basamaklarında girişime neden olmaması veya kolaylıkla uzaklaştırılabilmesi,
- b. Kolaylıkla süzülebilmesi ve yıkanabilmesi,
- c. Eser bileşenlerin tamamını ayırabilmek için çok az miktarının yeterli olması,

gibi koşulları sağlaması gerekir.

Eser elementlerin çöktürülmesinde inorganik ve organik olmak üzere 2 tür taşıyıcı kullanılır. En çok kullanılan inorganik taşıyıcılar arasında PbS, MoS gibi sülfürler, Fe(OH)₃, La(OH)₃, Cd(OH)₂, Zn(OH)₂, Bi(OH)₃, Al(OH)₃ gibi hidroksitler, aktif karbon ve MnO₂ sayılabilir. Organik toplayıcıların kullanımı ise, eser bileşenlerin bir organik madde ile bileşiminin oluşturulması ve bu bileşiğin bir inorganik taşıyıcı ile çöktürülmesi veya bir organik fazla ekstrakte edilmesi şeklinde olmaktadır. Mesela demir, bakır gibi birçok metallerin oxine ile metal oksinatlarının oluşturulması ve daha sonra aktif karbon ile birlikte çöktürülmesi veya kloroform gibi bir organik faza ekstrakte edilmesi bu olaya bir örnektir.

Birlikte çöktürmenin mekanizmasının, genellikle şu 3 şekilde gerçekleştiği kabul edilir:

- 1) Karışık kristal oluşumu,
- 2) Hapsetme,
- 3) Adsorbsiyon,

Karışık Kristal Oluşumu: Taşıyıcının kristal örgülerindeki iyonlar ile birlikte çöken iyonların yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir. Her iki iyon da yaklaşık aynı büyüklükte ise, her iki iyonu her oranda içeren karışık kristal meydana gelebilir.

Hapsetme: Bu olay özellikle hızlı çökmelerde görülür. Yabancı iyon çökeleklerin arasında hapsedilmiş olarak kalır.

Adsorpsiyon: Eser element analizleri açısından en önemli olaydır. Eser elementler, bir tepkime sonunda çözeltide oluşan veya çözeltiye eklenen, taşıyıcı katının yüzeyine tutunmuş olarak ayrılır.

1.3.2.2 Uçucu Bileşik Oluşturarak Ayırma ve Deriştirme (Demir, 1986)

Buharlaştırma yöntemiyle ana bileşen veya eser bileşenlerin ayrılması eskiden beri bilinen bir yöntemdir. Mesela suyun buharlaştırılarak uzaklaştırılması ve artıktaki eser element tayininin yapılması bilinen eski bir yöntemdir. Benzer şekilde, arseniğin uçucu bileşiği olan arsin'e dönüştürüldükten sonra az miktardaki bir ayıraçta absorblanarak tayini yoluna gidilmesi de bu ayırma ve deriştirme yöntemine bir örnek olarak gösterilebilir.

Ayırmanın nicel olabilmesi için bileşenlerin uçuculuklarının belirgin şekilde farklı olması gerekmektedir. Uçuculaştırma işlemi ile ayırma başlıca şu şekillerde gerçekleştirilebilir.

- 1) Örnekteki bir veya birkaç eser bileşenin doğrudan damıtılması: Bu yöntem uçuculuğu farklı olan metallerin ayrılmasında ve sıvı örneklerde uygundur.
- 2) Bileşenin, uçucu bir bileşenine dönüştürüldükten sonra ayrılması: Bu yöntem iki şekilde uygulanabilir. a) Bir gaz ayıraç kullanılarak, ana bileşen veya eser bileşen çalışma sıcaklığında damıtılarak alınabilir. b) Örnek o şekilde çözülür ki, ilgilenilen bileşen uçucu bileşiği haline dönüştürülür ve ayrılır.

Her iki işlem için en çok kullanılan ayıraçlar flor, klor, brom ve gaz veya çözelti halindeki hidrojen halojenürleridir; Çünkü, birçok elementin halojenür tuzları uçucudur.

1.3.2.3 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu İle Ayırma ve Deriştirme (Demir, 1986)

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kimyasal bileşğin birbiri içinde karışmayan iki sıvı fazın birinden ötekine taşınması olayıdır. Eser element analizinde, fazlardan biri genellikle su, öteki ise organik çözücüdür. Çözücü iki faz arasında öyle dağılır ki, denge halinde iken, çözünen iki fazdaki derişimlerinin oranı, verilen bir sıcaklık için sabittir. Bu durum,

$$K = \frac{C_o}{C_w}$$

formülü ile ifade edilir. Burada K, dağılım sabitini, C_o , çözünenin organik fazdaki derişimini, C_w ise sulu fazdaki derişimini belirtir. Bu eşitlik yalnız çözünenin, her iki fazda da aynı kimyasal halde olduğunda doğrudur. Bu pratikte her zaman geçerli değildir. Bu nedenle daha kullanışlı bir parametre olan dağılım katsayısı kullanılır ve şu şekilde de verilir.

$$D = \frac{\sum(C_A)_o}{\sum(C_A)_w}$$

Burada $\sum(C_A)_o = A$ bileşenin organik fazdaki denge halinde iken ki toplam derişimi

$$\sum(C_A)_w = A \text{ bileşenin, denge durumunda sulu fazdaki toplam derişimi dir}$$

İdeal durumda, eğer ekstrakte edilen bileşik her iki fazda da tepkimeye girmiyor yani değişmeden kalıyorsa, dağılım katsayısı D ile dağılım sabiti K birbirine eşit olur.

Ekstraksiyon işlemini daha nicel bir tanımla ifade edebilmek için, ekstraksiyon verimi kavramı kullanılır. Bu kavram, ekstrakte edilen bileşğin her iki fazdaki kütlelerinin oranıdır.

$$E = \frac{\sum(A)_o}{[\sum(A)_w + \sum(A)_o]} \times 100$$

Burada $\sum(A)_o$ ve $\sum(A)_w$; A bileşğinin organik ve sulu fazdaki mümkün hallerinin denge durumundaki kütleleridir.

Ekstraksiyon verimi E ve dağılım katsayısı D arasındaki ilişki,

$$\%verim(E) = \frac{D}{[D + (V_w / V_o)]} \times 100$$

şeklindedir. Burada V_o ve V_w , organik fazın ve sulu fazın hacmidir. Ekstrakt verimi % 99-100 iken, dağılım katsayısı 100 ile sonsuz arasında değişir. Dolayısıyla ekstraksiyon pratik olarak tam olsa bile ekstraksiyon katsayısında büyük farklılıklar olabilir. Bu nedenle E'nin tanımlanması D'nin tanımlanmasından daha anlamlıdır. Eğer $E \geq \% 99$ ise ekstraksiyon tam, eğer $E \leq \% 1$ ise ekstraksiyonun olmadığı kabul edilir. Dolayısıyla D'nin sınır değerleri $-2 < \log D < +2$ dir. Buradan da anlaşıldığı gibi, ekstraksiyon işlemi bir kerede ve büyük hacimde organik çözücü ile yapmak yerine, küçük hacimdeki çözücülerle birçok kez tekrarlayarak yapmak daha doğrudur.

Çizelge 1.4'de eser element analizlerinde kullanılan sıvı-sıvı ekstraksiyonuna birkaç örnek verilmiştir.

Çizelge 1. 4 Sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniğinin eser element analizindeki bazı uygulamaları

Element	Çalışılan Örnek	Uygulanan Deriştirme Tekniği	Uygulanan Analiz Tekniği	Referans
Bi, Cd, Cu, Pb, Zn	Jeolojik madde	Aliquat336/MIBK	FAAS	Viets <i>et al.</i> , 1984
Cu, Zn	Toprak özütü	APDC/MIBK	AAS	Iyengar <i>et al.</i> , 1981
Mn, Fe, Co, Zn, Ni, Cu	Deniz suyu	Chelex-100reçine, APDC+oxine/MIBK	GF-AAS	Boniforti <i>et al.</i> , 1984
Fe, Mn, Zn and Cu	Toprak	DTPA	AAS	Sonmez <i>et al.</i> , 2006
Zn	Toprak	0,005M DTPA+0.01 M CaCl+0.1 M TEA, pH=7.3	AAS	Özgüven ve Katkat, 2002
Cu,Zn	Toprak özütü	APDC/MIBK	AAS	Iyengar <i>et al.</i> , 1981
Fe, Cu, Co, Cd, Zn, Pb	Hava örnekleri	NaDDTC/MI BK	AAS	Demir <i>et al.</i> , 1984

Açıklama:

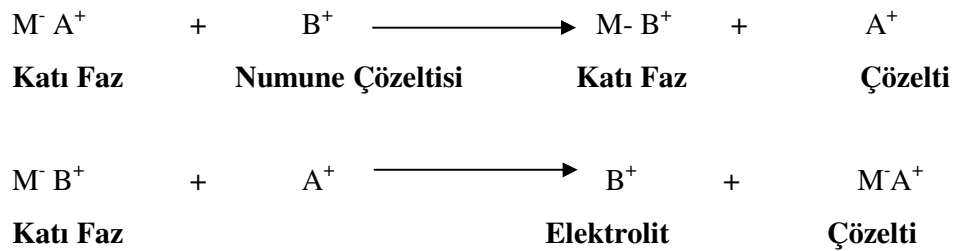
NaDDTC: Sodyum dietil ditiyokarbamat, APDC: Amonyum pirolidin ditiyokarbamat, NP: 4-(5-nonyl)piridin, DADTC: dimetilamonyumdietilditiyokarbamat, MIBK: Metilzobütül keton (4-metil-2-pentanon), DTPA: Dietilentriamin pentaasetate, TEA:Trietanol amin

1.3.2.4 İyon Değişiricilerle Ayırma ve Deriştirme

İyon değiştiriciler, değişebilir anyon veya değişebilir katyon içeren maddelerdir. Bu iyonlar elektrolit çözeltilinde önceden bulunan iyonların stokiometrik eşdeğeri kadarıyla yer değiştirirler. Değişebilir katyon içeren maddelere katyon değiştiriciler, değişebilir anyon içeren maddelere de anyon değiştiriciler denir.

İyon değiştiriciler, k3kenlerine g3re organik veya inorganik iyon değiştiriciler olmak 3zere başlıca 2 grupta incelenir. İnorganik iyon değiştiricilerin en 3nemlileri kil ve zeolitler gibi doğal maddeler ve sentetik zeolit ve molek3ler elekler gibi yapay maddelerdir. Organik iyon değiştiricilerin en 3nemlileri ise kimyasal tepkimeler sonucu sentetik olarak hazırlananlar olup bunlar genellikle reğineler olarak da bilinir. Reğineler, ana yapıya bağlı y3k taşıyıcı iyonik gruplar iğerirler. Y3ksek mekanik ve kimyasal kararlılıkları, 3z3c3clerde hemen hemen hiç 3z3nmemeleri ve ana yapıya bağlı çeşitli iyonik grupları iğermeleri nedeniyle, hem analiz hem de end3striyel amağlı geniş bir kullanım alanı vardır.

Reğineler, genellikle, bir kolona doldurulup elektrolit 3zeltisinin reçine içine geçirilmesi şeklinde kullanılır. Bu sırada reğinenin anyon veya katyon değiştirme 3zelliğine g3re aşağıdaki tepkimelerden biri gerçekleşir. B3ylece tutulması istenen madde (B iyonu) reçine 3zerinde toplanır. Daha sonra element uygun başka bir elektrolit aynı kolondan geçirilerek 3zeltiye alınır.



İyon değiştirme tekniği ile eser elementleri grup halinde veya seğimli olarak deşiştirmek m3mk3nd3r. B3ylece belkide y3zlerde litre hacimdeki eser elementi birkaç mililitreye deşiştirmek m3mk3nd3r. Seğimli ayrıma için iyon değiştiricinin t3r3 kadar akıtıcı elektrolit de 3nemli idir. **izelge 1.5'** de iyon değiştiricilerin eser elementlerin ayrılma ve deşiştirilmelerindeki bazı uygulamaları verilmiştir.

Çizelge 1.5 İyon değiştiricilerle eser elementlerin ayrılması ve deriştirilmesinde bazı uygulamalar (Minczewski *et al.*, 1982)

Ayrılan	Kullanılan iyon değiştirici ve iyonik şekli	Akıtıcı
Au-Cu	Dowex 5OW-X8(H ⁺)	Klorür çözeltisi pH 1,5: Au 3 M HCl :Cu
Ag-Au	Dowex 5O-X4(H ⁺)	9 M HBr + BR ₂ : Ag 0,5 M HBr + Au
Cu-Ag	Lewatit Mn(H ₂ AsO ₄ ⁻)	2 M HCl Cu (1:1) NH ₃ (aq): Ag
Zn-Cd	Dowex 1-X8(NO ₃ ⁻)	% 90 HAc -% 10 1 M HNO: Zn 1 M HNO ₃
Zn-Cd	AC-17X8 (Cl ⁻)	0,02 M HCl: Zn 1 M NH ₄ OH: Cd
Hg-Cd-Zn	AO5OW-X(H ⁺)	0,1 M HCl - % EtOH: Hg 0,5 M HCL- % 20 EtOH: Cd 0,5 M HCl- % 80 EtOH : Zn
Cd-Zn	Dowex 5O (H ⁺)	0,3 M HI-0,075 M H ₂ SO ₄ : Cd 2 M HCl: Zn
Pb-Sn ⁴⁺	Amberlite Ira-400 (Cl ⁻)	7 M HCl: Pb 6M NaOH: Sn
Ni-Co-Fe ³⁺	Dowex 1-X10(Cl ⁻)	12 M HCl: Ni 4 M Hcl: Co 0,5 M HCl: Fe

1.3.2.5 SFE (Süperkritik Akışkan İle Ekstraksiyon) (Hiçsönmez ve Eral, 2008)

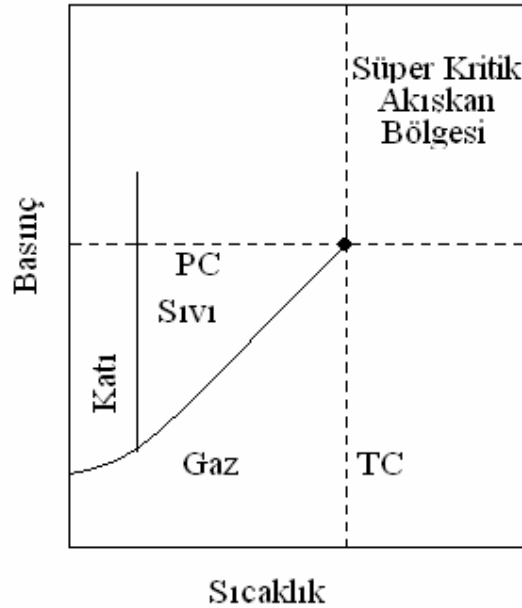
Süperkritik akışkanların en önemli özelliği çözüme gücünün, yoğunluktaki değişmeler yolu ile kontrol edilebilmesidir. Farklı polarite ve moleköl boyutlu bileşikler tek bir süperkritik akışkan kullanımı ile ekstrakte edilebilmektedir. Ayrıca SFE hızı, süperkritik akışkanda moleküllerin difüzyon katsayıları bir sıvı ortamındakinden daha fazla olması nedeni ile yüksektir. Bu metod kolaylıkla otomatikleştirilebilmekte, kromatografik ve spektrofotometrik tekniklerle birleştirilebilmektedir.

Bir maddenin kritik noktası ilk kez Baron Cagniard de la Tour tarafından 1822'de gözlenmiştir. 1980'lerden sonra süperkritik sıvıların analitik kimyada uygulamaları büyük gelişme göstererek pek çok endüstriyel alanda yer almaya başlamıştır. Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Gıda ve İlaç Yönetimi (FDA) süperkritik akışkan

ekstraksiyon metotlarının gelişimi için çaba göstermektedir (Riekkola ve Manninen 1993, Via ve Taylor, 1993).

1.3.2.6 Süperkritik Akışkanın Özellikleri

Süperkritik akışkanlık (SF, Superkritic fluid), maddenin, bastırılabilirdiği ve bir gaz olarak davrandığı halidir. Diğer bir deyişle, süperkritik akışkan, kritik sıcaklığının yukarısına ısıtılan ve aynı zamanda kritik basıncının yukarısına bastırılan bir gazdır (**Şekil 1.7**). Kritik basıncın (PC, pressure critic) üzerindeki bir basınçta tutulan sıvının bazı özellikleri (yoğunluk, vizkozite vb.) sıcaklığın yavaş yavaş artırılması ile değişir, bu da süperkritik akışkanın oluşumunu sağlar. Benzer şekilde kritik sıcaklığın (TC temperature critic) yukarısında ısıtılan gaz, yavaşça artan basınçla süperkritik akışkanı oluşturur (Castro *et al.*, 1994).



Şekil 1.7 Katı-sıvı-gaz-süperkritik akışkan faz diyagramı, PC; kritik basınç TC; kritik sıcaklık (Via ve Taylor, 1993).

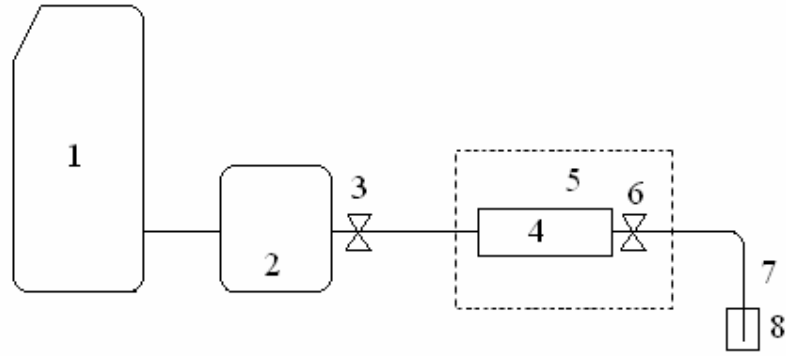
Süperkritik bölgede, çözme gücü yoğunluğun doğrusal fonksiyonudur. Yoğunluk sabit sıcaklıkta artan basınçla kuvvetlice artar, sabit basınçta artan sıcaklıkla azalır. Super kritik fluid(akışkan), bir sıvının yoğunluğuna (0.1 ve 1.0 gmL⁻¹ arasında) ve onun karakteristik çözme gücüne sahiptir. Böylece çözme gücü sıcaklık ve/veya basınç

ayarlaması ile değiştirilebilir. Difüzyon, sıvı durumundakinden daha yüksektir. Vizkozite, sıvı haldekinden daha düşük, gaz durumundakinden 400 atm gibi yüksek basınçlardan bile yüksektir. SF₆'ın bu fiziksel özellikleri kütle transferinin hızlı olmasını sağlar. Böylece, sıvı ekstraksiyon çoğunlukla birkaç saatten birkaç güne kadar sürerken, Süperkritik akışkan ile ekstraksiyon, 10 ile 60 dakika arasında bitirilebilmektedir (Riekkola ve Manninen, 1993, Castro *et al.*, 1994). Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri **Çizelge 1.6'** de görülmektedir (Via ve Taylor, 1993).

Çizelge 1.6 Bazı süperkritik akışkanların fiziksel özellikleri (Via ve Taylor, 1993).

Süperkritik akışkan	Kritik sıcaklık, °C	Kritik Basınç, atm	Dipol Moment D
Karbondioksit	31.3	72.9	0
Azotmonoksit	36.5	72.5	0.51
Amonyak	132.5	112.5	1.65
Propan	96.8	43.1	0
Ksenon	16.6	58.4	0
Metanol	240.1	82.0	1.70
Freon	111.8	40.7	0.17
Su	374.4	224.1	1.80

En yaygın olarak kullanılan süperkritik akışkan CO₂'dir. CO₂ zehirsiz olup yanıcı değildir, ucuz temin edilir, kimyasallara ve radyoaktif maddelere karşı kararlıdır, polar olmayan ve orta polar organik bileşikler için yüksek çözme gücü göstermesi gibi uygun kritik özelliklere sahiptir. Ekstrakte olan türlerin kazanımı, CO₂'in gazlaştırılmasını içeren basit bir işleme gerçekleştirilir. SFE için gerekli donanımının şematik gösterimi **Şekil 1.8'de** verilmiştir (Riekkola ve Manninen 1993).



Şekil 1. 8 SFE için gerekli donanımın şematik gösterimi.1. Akışkan kabı, 2. Pompa, 3. Vana, 4.Ekstraksiyon kabı, 5. Fırın, 6. Vana, 7. Bağlayıcı, 8.Toplama kabı

SFE, kritik sıcaklık ve kritik basınçlara sahip maddelerle yapılan ekstraksiyon işlemidir. Bu tarz maddelerden en yaygın olarak kullanılanları ise metanol ve CO₂' dir. Bu yöntemde şayet CO₂ süperkritik akışkanı kullanılacaksa, tayini yapılacak elementin ditiokarbamat türevleri ile çözülebilir şelatları oluşturulur ve ekstraksiyon şartları sağlandıktan sonra işlem tamamlanır. Süperkritik akışkanların viskoziteleri düşük olduğu için katı içerisine daha rahat nüfuz edebilmektedirler (Mitra, 2003).

Modifiye edilmiş metanol-CO₂ süperkritik akışkanı kullanılarak, suda yetişen bitki materyallerinden cıvanın, fluorinated dietilditiokarbamat kompleksi oluşturulmuş ve bu şekilde cıva % 95 oranında ekstrakte edilebilmiştir (Mitra, 2003).

1.3.2.7 Katı Faz Ekstraksiyonu (Solid Phase Extraction, SPE)

Katı faz ekstraksiyonunda bileşenler sıvı fazdan katı faza ekstrakte edilmektedir. Kesikli süreçte ekstraksiyon katı ekstraktant ile sıvının birleştirilip çalkalanmasıyla gerçekleştirilir. Çoğu zaman ise katı, küçük bir tüpe doldurulur ve sıvı numune tüpten geçirilir (Erdem, 2005).

Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan tanecikler yaklaşık 10-50 µm çapında olup 2800 m²/ g gibi oldukça geniş yüzey alanına sahiptirler. Bu yüzey alanı nedeniyle kütle transferi hızla gerçekleşir. Tanecikler büyük olduğu kadar yoğun olmalıdırlar; böylece, hızlı bir biçimde çökerler.

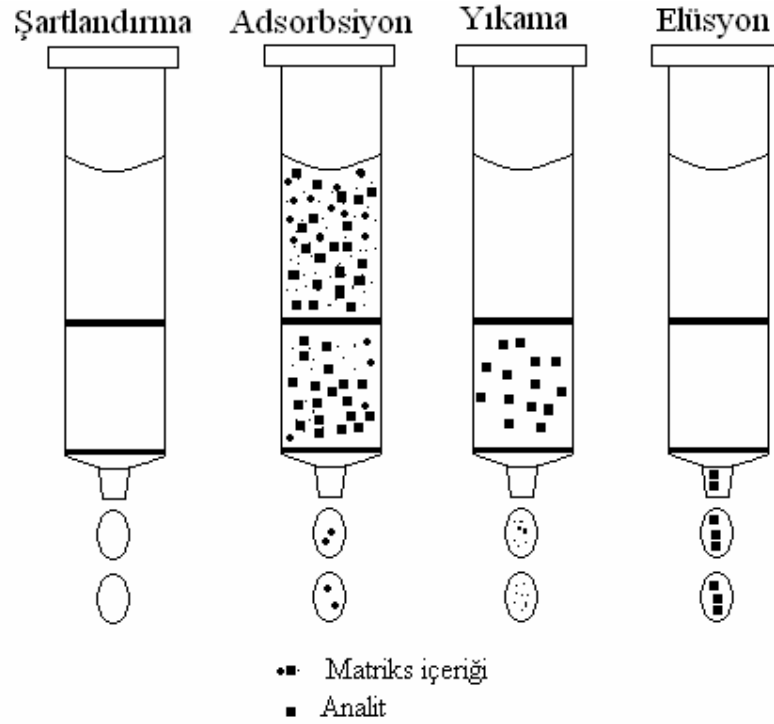
Mini kolonlara doldurularak kullanıldığında numune, kolondan aşağıya doğru ilerledikçe daima taze parçacıklarla karşılaşacak ve böylece çoklu denge ortaya çıkacaktır. Oysa kesikli operasyonda sadece bir denge söz konusudur. Bu nedenle kolon katı faz ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraksiyon yüzdesinin kesikli tip ekstraksiyon yüzdesine oranla oldukça yüksek olacağı tahmin edilmektedir.

Katı faz ekstraksiyonunda ve sıvı kromatografide durgun faz işlevini gözenekli katı ile doldurulmuş kolon veya tüpler görmektedir. Analitler sıvı ve katı faz arasında birden fazla dengeye uğrarlar. Analitin katı faz tarafından alıkonulması kapasite faktörü (veya alıkonma faktörü) ile ifade edilir.

$$k = \frac{\text{Analitin katı (durgun) fazdaki miktar } \iota}{\text{Analitin sıvı (hareketli) fazdaki miktar } \iota}$$

Sıvı kromatografide esas amaç bileşenleri farklı göç hızlarından yararlanarak birbirinden ayırmaktır. Hareketli faz bileşimi öyle seçilir ki bileşenlerin kapasite faktörleri 1 – 10 aralığında tutulur. Küçük hacimdeki (5-50 µL) örnek, hareketli fazın sürekli olarak pompalandığı kolonun üstüne verilir. Katı faz ekstraksiyonunda ise hareketli faz bizzat numunenin kendisidir. Numune bileşenleri bu koşullarda tek ve dar bir bant halinde kolonda tutulurlar; kolon oldukça kısa olduğundan ekstrakte olan madde bantı kolonun % 50 veya biraz daha yüksek uzunluğunu kaplar daha sonra kapasite faktörlerinin mümkün olduğunca küçük olacağı bir çözgenle ekstrakte edilen maddeler kolondan yıkanır.

Katı faz ekstraksiyonu dört temel adımdan oluşur: (1- Şartlandırma, 2- Adsorbsiyon, 3- Yıkama, 4- Elüsyon) **Şekil 1.9'** da katı faz ekstraksiyonunun aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 1. 9 SPE aşamaları.

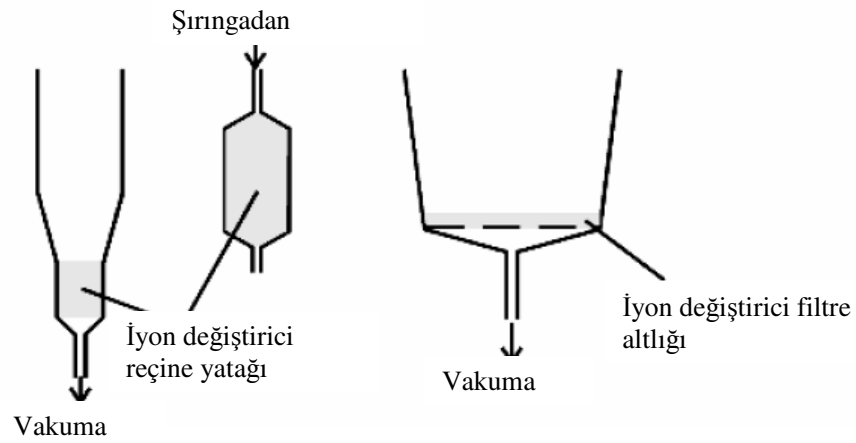
Analitlerin katı faz tarafından adsorblanmasından önce adsorbantı içeren kısım, kullanılacak sıvı çözeltiliye uygun hale getirilmelidir. Böylece daha iyi bir yüzey teması sağlanmış olacaktır. Kullanılacak sıvı, çözügene uygun olacak şekilde benzeri ya da kendisi kolondan geçirilerek katı faz şartlandırılmış olur.

Ekstrakte edilecek sıvı örnek hafif bir vakum veya basınç uygulanarak veya pompalanarak mümkün olduğunca sabit bir hızla kolondan geçirilerek analitlerin adsorbsiyonu sağlanır.

Yıkama basamağının amacı analitlerle birlikte adsorbe olmuş matriks türlerinin kolondan uzaklaştırılmasıdır.

Analitler katı fazdan elüsyonla uzaklaştırılır. Eluant daha sonra analitik ölçüm için uygun olmalıdır. Elüsyon için genellikle organik sıvılar kullanılır (Erdem, 2005).

Bu işlem şayet eser elementin derişimi tespit edilebilir düzeyin altındaysa deriştirme amacıyla kullanılır (Mitra, 2003).



Şekil 1. 10 SPE (Mitra, 2003).

Yukarıdaki şekilde SPE için kullanılan kolonlar gösterilmiştir. Bu şekilde ekstraksiyon işleminde tutucu olarak iyon değiştirici reçine kullanılmıştır. Bu iyon değiştirici reğineler yerine, eser element ile şelat oluşturabilen reçine, eser elementin anyon veya katyonlarına bağlanabilen materyaller, eser elementlerin spesifik grupları ile bağ yapabilen maddeler de kullanılabilir. Örneğin metiltioeter fonksiyonel gruplu lignin türevi kullanılarak sudan Hg, Pb, Cd, ve Cu birlikte, Cr(III) ve Fe(III) birlikte, Na ve Ca kısmen ekstrakte edilebilmektedir (Mitra, 2003).

1.4 ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

Analitik kimyada analiz teknikleri, klasik ve aletli yöntemler olmak üzere iki grupta incelemek alışlagelmiştir. Eser element veya ağır metal analizi söz konusu olduğunda, klasik yöntemler nitel analiz düzeyinde anlam ifade ederken, nicel analiz için aletli yöntemler önem kazanmaktadır (Demir, 1986).

Aletli yöntemlerle element analizi, elementlerin çeşitli özelliklerinin ölçülmesi esasına dayanır. Eser element analizinde uygulanan yöntemler çok çeşitlidir. Bunlar genel olarak şu şekilde sınıflandırılabilir:

1. Spektroskopik Yöntemler,
2. Elektrokimyasal Yöntemler,
3. Termokimyasal Yöntemler,
4. Kromatografik Yöntemler,
5. Diğer Yöntemler.

Spektroskopik yöntemler içinde, atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), özellikle element analizleri için uygundur. Seçiciliğinin ve duyarlılığının öteki yöntemlere göre daha yüksek ve aletin nispeten daha ucuz oluşu nedeniyle yaygın bir kullanım alanı bulmuştur (Demir, 1986).

Bu çalışmada toplanan çevre örneklerindeki ağır metallerin tespiti için sadece atomik absorpsiyon yöntemi kullanılacağı için yukarıda bahsi geçen yöntemlerden söz edilmeyecektir.

1.4.1 Atomik Spektroskopi

Atomik spektroskopi, nicel ve nitel analizler için oldukça fazla kullanılır. X-ışını, morötesi veya görünür bölge ışınının soğurum ve yayılımı ilkesine dayanır. Atomik spektroskopi, atomik tanecikler tarafından elektromanyetik ışının absorpsiyonu, emisyonu veya floresansını esas alan yöntemleri kapsamaktadır. Atomik spektroskopi,

elektromanyetik spektrumun UV-VIS bölgesini ve X-ışınları bölgesi olmak üzere iki bölgesinde spektrum oluşturur. (Yaman, 1990, Kartal, 2004)

Morötesi veya görünür bölgedeki atomik spektrum, örneğin atomlarına ayrışması ile elde edilir. Bu işlemle bileşiği oluşturan moleküller atomlarına ayrıştırılır ve element gaz taneciklerine dönüştürülür. Bu dönüşümden sonra atomik spektrumların oluşumu (emisyon, absorpsiyon ve floresans), enerji düzey diyagramlarındaki geçişlerle ortaya çıkar. Dublet ve triplet geçişlerinin enerjileri çok küçük farklılıklar gösterir. Atom halindeki elementin hem yayılım hem de soğurum spektrumu her element için karakteristiktir. Geçişler birbirinden farklı dalga boylarında ve birkaç Angström genişliğinde meydana gelir. Bu dalga boylarından her birine, atomun hattı denir. Bir atomda çok sayıda geçiş olabilir. Örneğin Li için 30, Cs için 645 hat bulunmuştur. Bunlar temel düzeyden, ilk uyarılmış düzey arasındaki geçişler olup, rezonans hatlarını oluşturur. Örneğin Na için 589,6 ve 589,0 nm dubleti, Mg için 285,2 nm singleti rezonans hatlarıdır (Yaman, 1990, Kartal, 2004).

Çizelge 1.7, atomik yayılım ve atomik soğurum ilkesine dayanan çeşitli yöntemleri göstermektedir. Bu yöntemler hızlı, kolay, yüksek duyarlık gibi üstünlüklere sahiptir. Bu yöntemler bütün analitik işlemlerin en seçici olanları arasında yer almaktadır. Bu yöntemlerle 70 kadar element tayin edilebilir ve duyarlılıkları ppm ve ppb düzeyindedir. Ayrıca bu şekilde yapılan analizler çoğu kez kısa sürede tamamlanabilmektedir (Yaman, 1990).

Çizelge 1.7 Atomik Spektral Metodların Sınıflandırılması (Yaman, 1990).

Bilinen İsim	Atomlaştırma Yöntemi	Radyasyon Kaynağı	Numunenin Verilişi
Emisyon Yöntemleri			
Ark Spektroskopisi	Elektrik arkı	Arktaki örnek	Örnek elektroda konur
Spark Spektroskopisi	Elektrik sparkı	Sparktaki örnek	Örnek elektroda konur
Alev Emisyon veya Atomik Emisyon	Alev	Alevdeki örnek	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür
Atomik Fluoresans	Alev	Bozunma lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür.
X – Işınları Fluoresans	Gerekmez	X – ışınları tüpü	Örnek X – ışınlarına tutulur.
Soğurma Yöntemleri			
Alev Soğurma veya Atomik Soğurma	Alev	Oyuk katot lambası	Örnek çözeltisi aleve püskürtülür
Alevsiz Soğurma	Isıtılmış yüzey	Oyuk katot lambası	Örnek ısıtılmış yüzeye konur
X – Işınları Soğurma	Gerekmez	X – ışınları tüpü	Örnek kaynak ışınına tutulur.

Atomik emisyon hatları, atomun dış elektronlarının alev, ark, kıvılcım, indüktif sistem ile uyarılması ve bunların temel hale dönerken ışın yaymaları ile ortaya çıkar. Atomik absorpsiyon hatları, atomların karakteristik dalga boylarında ışın absorpsiyonu ile ortaya çıkar. Genellikle bu absorpsiyon hatları, rezonans geçişlerine karşılık gelen hatlardır. Atomik floresans hatları da ışının absorpsiyonu sonunda ulaşılan uyarılmış halden, temel hale dönerken yaydığı emisyon hatlarıdır. (Kartal, 2004)

1.4.1.1 Atomik Soğurma ve Atomik Yayınım Hat Genişlikleri

Atomik absorpsiyon ve emisyon pikleri, moleküler emisyon ve absorpsiyon bandlarından çok dar ve çizgi şeklindedir. Bu yüzden hat olarak isimlendirilmiştir. Atomik hatların doğal genişliği 10^{-4} A^0 'dür. Aslında Heisenberg belirsizlik ilkesi nedeniyle, elektronun yerinin belirlenmesindeki hatadan dolayı hatlar 10^{-4} A^0 'dan daha geniştir. Piklerin 0,02 ile 0,05 A^0 arasında gözlenen genişliklerine neden olan pek çok etki vardır (Skoog *et al.*, 1997).

Doppler genişlemesi, soğurum veya yayınım yapan taneciklerin alıcıya göre çok hızlı hareket etmelerinden doğar. Monokromatöre doğru ilerleyen atomlar düşük dalga boylarında, uzaklaşanlar ise yüksek dalga boylarında ışın yaymaları nedeniyle ortaya çıkar. Bu küçük dalga boyu kaymaları hattı genişletir. Aynı genişleme absorpsiyonda da vardır. Gelen ışına doğru hareket eden atomlar, uzaklaşanlara göre daha uzun dalga boyunda ışın absorblarlar (Kartal, 2004). Doppler genişlemesi elementin atom ağırlığına, kaynağın sıcaklığına ve çalışılan dalga boyuna bağlıdır. Mesela sodyum atomunun 2000 K'deki Doppler genişlemesi 0,0039 nm iken 3000 K'deki 0,0048 nm'dir. Benzer şekilde arsenik atomunun 2500 K sıcaklık ve 200 nm dalga boyundaki Doppler genişlemesi 0,008 nm iken 800 nm dalga boyundaki 0,032 nm'dir. (Reynolds *et al.*, 1970)

Belirsizlik etkisi, Lorenz etkisi(Basınç Genişlemesi) olarak da adlandırılan bu etki sonucu atomların çarpışmaları üst enerji seviyelerindeki küçük değişmelere ve bununla ilgili olarak dorukların genişlemesine neden olur. Bu etkiye esas neden olan basınçtır. Basınç, çarpışmayı arttıran bir faktördür. Bu etki de çalışılan elementin atom ağırlığına ortamın sıcaklığına ve çalışılan dalga boyuna bağlıdır (Kartal, 2004).

Rezonans genişlemesi ise absorpsiyon yapan atomların birbiriyle olan çarpışmaları sonucu oluşur. Rezonans genişlemesi derişimle artar. AAS' de ihmal edilecek düzeydedir (Kartal, 2004).

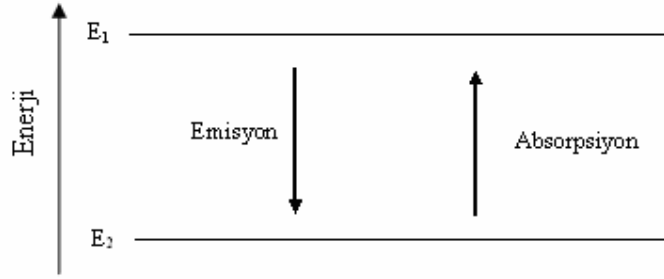
Zeeman genişlemesi, kuvvetli manyetik alanın etkisi sonucunda atomik spektral hatların çok az farklı dalga boylarındaki bileşenlere ayrılması ile oluşur. Bileşenler arasındaki dalga boyu farkı, uygulanan manyetik alanın kuvvetiyle orantılıdır (Kartal, 2004).

İnce Yapı Genişlemesi, çekirdek spini ile elektron spinleri etkileşmesi ile atomun elektronik enerji düzeylerinde küçük değişimler olur. Bu nedenle spektral hatların, ayırcılığı yüksek monokromatörlerle incelenmesi durumunda, birbirine çok yakın hatlardan oluştuğu gözlenir. İzotoplar da aynı etkiyi gösterir. Bu yolla oluşan genişlemeye de ince yapı genişlemesi denir (Kartal, 2004).

1.4.2 Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi

Atom buharı, elektronik geçişlere karşılık gelen enerjili ışını soğurur. En çok kullanılan soğurum hattı, uyarılmış bir seviyeden diğerine geçişten ziyade temel seviyeden uyarılmış seviyeye geçişi içeren rezonans hattıdır. Uyarılmış atomların sayısı az olduğundan, uyarılmış seviyeden geçişler oldukça zayıftır ve gözlenmezler. Sonuç olarak atomik soğurum spektrumu rezonans hatlardan oluşur. Bu hatlar temel düzeyden, üst düzeye geçişin neticesinde elde edilirler. Rezonans soğurum hattının dalga boyu aynı geçişe karşılık gelen yayınım hattı ile aynı dalga boyundadır (Yaman, 1990).

Yayınım ve soğurum, **Şekil 1.11'** de de görüldüğü gibi birbiriyle ilişkilidir. Bir atomun elektronu temel halde yani en düşük enerjili halde iken ΔE kadar bir enerjiyi soğurarak uyarılmış duruma geçebilir. Soğurulan bu enerji geri verildiğinde, uyarılmış elektron ilk duruma döner ve enerjisi ΔE olan bir yayım yapar. Elektronun burada olduğu gibi temel durumdan uyarılmış duruma ve uyarılmış durumdan temel duruma geçmesi olayına rezonans denir (Demir, 1986).



Şekil 1. 11 Rezonans olayı (Demir, 1986).

1.4.2.1 Atomik Soğurum Ölçümü

Işınlardan atomlar tarafından soğurumu, 19. yüzyılın başından beri özellikle fizikçilerin ilgisini fazlasıyla çekmiştir. 1802 yılında Wollaston, 1814 yılında Fraunhofer güneş ışını spektrumunu incelediklerinde, çok sayıda siyah çizgilerin bulunduğunu görmüşlerdir. Bu siyah çizgilerin nedeni ancak 1860 yılında Bunsen ve Kirchoff tarafından açıklanabilmiştir. Bu iki araştırmacı NaCl içeren bir alevin içerisinde sürekli ışın geçirildiğinde, ışığın sadece sarı renkli bileşeninin kaybolduğunu görmüşlerdir. Böylece siyah çizgilerin, güneşten yayılan sürekli ışığın, dıştaki soğuk güneş atmosferinde bulunan bazı elementler tarafından soğurulduğu görüşü ortaya atılmıştır.

1955 yılında Walsh ve aynı yılda Alkamade ve Milatz'ın çalışmalarına kadar AAS gerçekte doğmamıştır. O zamandan bu yana geçen 50 yıllık süre içerisinde metal tayinleri için en popüler ve en önemli analiz tekniklerinden biri haline gelmiştir.

Bütün bileşiklere uygulanabilen evrensel bir analiz tekniği yoktur. Atomik soğurum tekniği uygulanabilen elementler ve dalga boyları Şekil 1.12'deki periyodik çizelgede gösterilmiştir. Ancak pratikte bu elementlerden osmiyum, zirkon, hafniyum, niobyum, tantal ve nadir toprak elementleri alev atomlaştırıcısında güçlükler çıkarırken, öteki analiz teknikleri ile daha kolay analizlenebilmektedir. Öte yandan ppm düzeyinin altındaki derişimlerde, eğer sağlanabiliyorsa, nötron aktivasyon tekniği, grafit fırın tekniği ya da ICP tekniği daha çok tercih edilmektedir (Demir, 1986).

Li 670,8	Be 234,9											B 249,7			
Na 589,0	Mg 285,2											Al 309,3	Si 251,6		
K 766,5	Ca 422,7	Sc 391,2	Ti 364,3	V 318,4	Cr 357,9	Mn 279,5	Fe 248,3	Co 240,7	Ni 232,0	Cu 324,8	Zn 213,9	Go 287,4	Ge 265,2	As 193,7	Se 196,0
Rb 780,0	Sr 460,7	Y 407,7	Zr 360,1	Nb 405,9	Mo 313,3		Ru 349,9	Rh 343,5	Pd 244,8	Ag 328,1	Cd 228,8	In 303,9	Sn 286,3	Sb 217,6	Te 214,3
Cs 852,1	Bo 553,6	La 392,8	Hf 301,2	Ta 271,5	W 400,8	Re 416,0		Ir 264,0	Pt 265,9	Au 242,8	Hg 185,0	Tl 377,6	Pb 217,0	Bl 223,1	

Pr 495,1	Nd 463,4		Sm 429,7	Eu 459,4	Gd 368,4	Tb 432,6	Dy 421,2	Ho 410,3	Er 400,8	Tm 410,6
-------------	-------------	--	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

U 351,4

Şekil 1. 12 Atomik Absorbsiyon Tekniği uygulanabilen elementler ve tayin için en çok kullanılan dalga boyları(nm)

Diğer yandan ICP (Inductively Coupled Plasma), Grafit fırın tekniği gibi diğer tekniklerin neden ppm düzeyinin altındaki derişimlerde tercih edildiğini **Şekil 1.13'**deki tayin limitlerinin karşılaştırılması incelendiğinde daha iyi anlaşılacaktır.

Li 0,7 2 0,1	Be 0,007 1 0,02											B 1 500 15	C 10			
Na 3 0,2 0,006	Mg 0,08 0,3 0,004											Al 2 30 0,01	Si 5 100 0,1	P 7 30	S 3	
K 20 3 0,1	Ca 0,07 0,5 0,01	Sc 0,3 40 0,5	Ti 0,4 70 0,5	V 0,7 50 0,2	Cr 2 3 0,01	Mn 0,2 2 0,01	Fe 0,7 5 0,02	Co 1 4 0,02	Ni 3 90 0,1	Cu 0,9 1 0,02	Zn 0,6 0,5 0,001	Go 10 60 0,5	Ge 20 200 0,2	As 7 200 0,2	Se 10 250 0,5	
Rb 1 7 0,05	Sr 0,2 2 0,1	Y 0,6 200 1000	Zr 2 1000 20	Nb 5 20 00	Mo 3 8 0,02	Tc	Ru 10 60 1	Rh 20 4 10	Pd 4 10 0,3	Ag 0,8 2 0,005	Cd 0,5 0,4 0,003	In 20 40 1	Sn 9 30 0,2	Sb 9 40 0,15	Te 4 30 0,1	
Cs 40000 4 0,2	Ba 0,6 10 0,04	La 1 2000 2000	Hf 4 2000 20	Ta 10 8 1000	W 8 3 600	Re	Ir 7 400	Pt 7 100 0,2	Au 2 10 0,1	Hg 7 150 2	Tl 10 20 0,05	Pb 10 10 0,05	Bi 7 40 0,1			

Ce 2	Pr 9 6000	Nd 10 1000	Pm	Sm 10 1000	Eu 0,9 20 0,5	Gd 5 2000	Tb 6 500 0,1	Dy 2 30 1	Ho 2 40	Er 0,7 30 2	Tm 2 900	Yb 0,3 4	Lu 0,3 300
Th 7	Pa	U 60 40000	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Şekil 1. 13 Spektrometrik tekniklerin uygulanabildiği elementler ve uygulanan tekniğe göre tayin limitleri

Atomik spektral bir atomdaki elektronlar, enerjisi E_2 olan yüksek enerjili bir yörüngeden enerjisi E_1 olan düşük enerjili bir yörüngeye geçerse, frekansı ν (nü) olan bir ışık yayımlar ve bu ışığın dalga boyu λ (lamda)' dır (Demir, 1986).

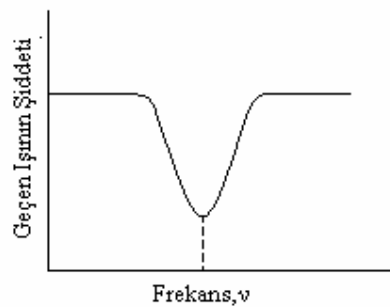
$$\Delta E = h \nu$$

$$\nu = \frac{(E_2 - E_1)}{h} = \frac{\Delta E}{h}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E}$$

Buradaki h ve c , plank sabiti ve ışık hızıdır. Dolayısıyla elektronik geçişler frekans ve dalga boyu cinsinden tanımlanabilmektedir. Dalga boyu AAS'de en çok kullanılanıdır. Belli bir elektronik geçiş için ΔE , ν , λ değerlerinin tek bir değeri vardır. Bir element birçok elektronik geçiş yapabilir. Bu geçişler, elemente özgü olan ve spektrum adı verilen piklere karşılıktır.

Soğurum bandı ve derişim eğer, şiddeti I_0 olan paralel, sürekli bir ışın, bir elementin atomlarının bulunduğu bir ortamdan geçirilirse, geçen ışının frekansında **Şekil 1.14'**dekine benzer bir değişme görülür.



Şekil 1. 14 Işının Absorbsiyonu (Demir, 1986).

Bu duruma, ortamda bulunan atomlar ν frekansında soğurum çizgisi (bandı) gösterdi denir.

Işığın bir ortam tarafından soğurulması Lambert –Beer yasasına göre olur. Lambert yasasına göre bir ortamdaki ışının soğurulması, gelen ışının şiddetinden bağımsızdır. Soğurum ortamındaki her bir kesit, soğurulan ışının eşit kesrini soğurur. Beer yasasına göre ise ışının soğurulması, ışının yolu üzerindeki soğurum yapan taneciklerin sayısı ile üstel olarak orantılıdır. Buna göre I_0 şiddetindeki bir ışın, b uzunluğundaki ve c derişimindeki soğurum yapan ortamdan geçtiğinde şiddeti I oluyorsa, buradaki soğurum (A)

$$\log \frac{I_0}{I} = A = abc$$

şeklinde verilir. Burada “a” sisteme özgü bir sabittir. Bu ifadeye Lambert-Beer yasası denir ve a ve b sabit kalmak koşuluyla soğurum ve derişim arasında doğrusal bir ilişkinin olduğunu gösterir.

AAS’de ölçüm, bilinen derişimlerdeki örneklerin soğurum değerleriyle bir çalışma grafiğı çizilmesi ve analiz örneğinin, soğurum değerine karşılık olan derişimin grafikten okunmasıyla yapılır. Dolayısıyla sistem için a ve b birer sabittir (Demir, 1986).

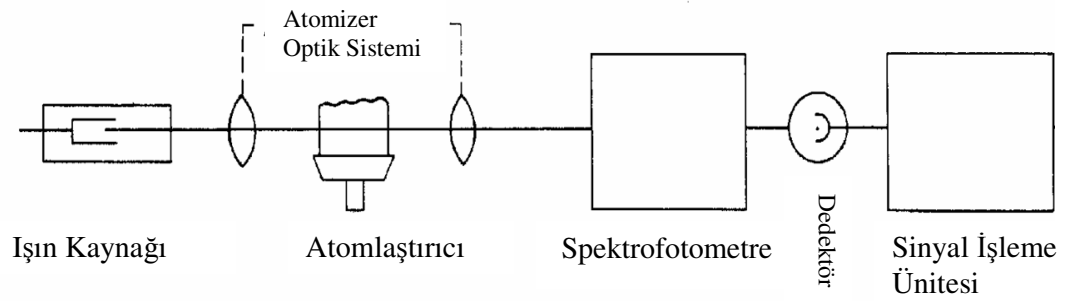
Atomik soğurum hatları çok dar olduğundan ve geçişler her element için tek olması nedeniyle buna dayalı analitik yöntemler teorik olarak çok spesifiktir. Diğer taraftan dalga boyunun dar olması, çözelti soğurumunda rastlanmayan bir problemin ortaya çıkmasına neden olabilir. Beer yasası sadece monokromatik ışınım için geçerli olduğundan, soğurumun maksimum yapıldığı tepe noktasının kaynağa göre daha dar olması halinde, soğurum ile derişimin doğrusal olması beklenir. Ticari hiçbir monokromatör atomik soğurum hattı kadar (0,002-0,005 nm) dar ışını ayıramaz. Bundan dolayı, sürekli spektrumlu ışın kaynağı, atomik soğurum için kullanıldığında sadece ışının küçük bir kesri soğurulur ve bağıl soğurum oldukça küçük olur. Bu da Beer yasasından sapmaya ve ilaveten duyarlılığın oldukça azalmasına neden olur. Bu problem soğurum için kullanılan aynı dalga boyunda yayınım yapan ışın kaynağı kullanılarak giderilebilir. Örnek olarak Na’un soğurum hattı 589,6 nm dedir ve bu elementin analizi için kaynak olarak, Na buhar lambası kullanılır. Burada gaz halindeki Na atomları elektriksel boşalım ile uyarılır. Daha sonra uyarılan atomların düşük enerji seviyelerine dönmeleri ile karakteristik ışın yayarlar. Yayılan hat rezonans soğurum hattı ile aynı dalga boyuna sahiptir. Bununla beraber kaynağın uygun şekilde tasarımı yapılmalıdır. Çünkü yayınım hattı, soğurum hattı genişliğinden önemli derecede dar olacaktır. Bundan dolayı da gerekli olan monokromatör, sadece soğurum ölçümü için gerekli hattı yayınım hatlarından ayırmada kullanılacaktır (Yaman,1990).

Analizde kullanılan ışın, soğurulacak dalga boyunda ve soğurumun maksimum yapıldığı nokta da ölçüm yapmaya uygun olmalıdır. Bu durumda, duyarlık artar ve Beer yasasına daha çok uyulmuş olur. Analiz edilen her bir element için çok büyük ayırma gücüne sahip monokromatör ile sürekli kaynak kullanılarak veya yüksek sıcaklıktaki alev içerisine tayin edilen elementin bir bileşenini gönderilerek hat kaynağı elde etme denemeleri yapılmıştır. Bu seçeneklerin hiçbiri her bir element için özel lamba kullanılması kadar tatmin edici sonuç vermemiştir (Yaman, 1990).

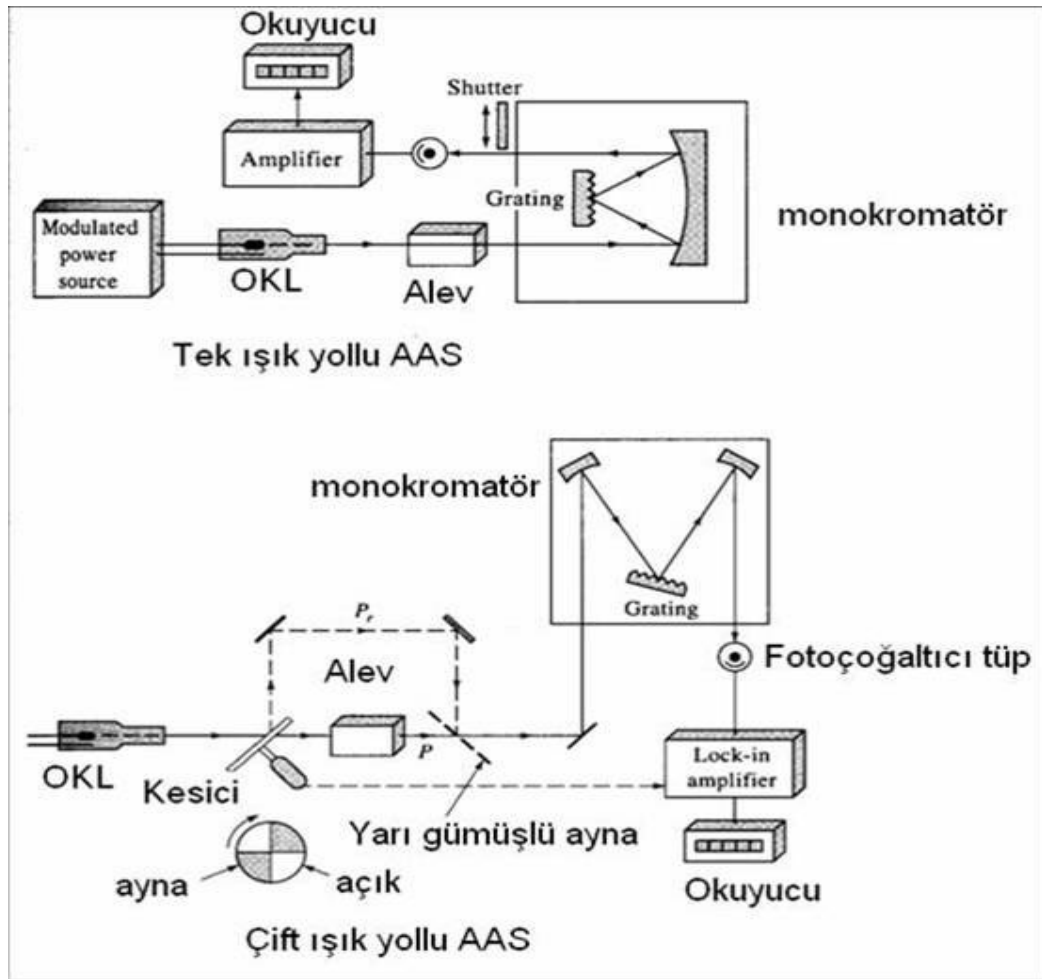
1.4.3 Atomik Absorbsiyon Spektrofotometre Aleti ve Çalışma İlkeleri

İlk ticari AAS aleti 1960 yıllarında piyasaya çıkarılmıştır. Bugüne kadar değişik firmalar tarafından değişik markalarda birçok model geliştirilmiştir. Bu alandaki gelişmeler iki yönde sürmektedir. Bir yandan daha hassas sonuçların alınmasını sağlayıcı yönde gelişmeler sürdürülürken öte yandan analiz sırasında karşılaşılan bir takım girişimleri veya zemin soğurumlarını giderici yönde veya otomasyonu sağlayıcı yönde alet geliştirilmesine çalışılmaktadır. Mesela normal alevli atomlaştırıcı sistemlerin yerine grafit fırın veya ark sistemlerinin kullanıldığı alevsiz atomlaştırıcılar, zemin soğurumlarını gideren çeşitli zemin düzeltme teknikleri, uçuculuğu yüksek arsenik, selen, cıva gibi elementlerin analizinde duyarlılık artıran soğuk buhar ve ya hidrür sistemleri, örneğin doğrudan aleve verildiği platin halka teknikleri, AAS aleti üzerindeki gelişmelere örnektir (Demir, 1986).

Aşağıdaki **Şekil 1.15** ve **1.16**'da AAS'nin temel bölümleri özetlenmiştir. Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin ana bileşenleri, analitin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalgaboyunun diğer dalgaboylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür.



Şekil 1. 15 AAS'nin temel bölümlerinin şematik gösterimi



Şekil 1. 16 Tek ve Çift ışık yollu AAS cihazlarının temel bölümleri

Ticari aletlerin çoğunda Rezonans ışına yapan ışın kaynağı olarak oyuk katot lambası kullanılır. Atomlaştırıcılar yüksek sıcaklık veren alev sistemleri veya elektrik akımının kullanıldığı alevsiz sistemler olabilir. Atomik spektral band ayırıcı olarak monokromatörler kullanılır. Düzenekte, kaynaktan aldığı ışınları atomlaştırıcıya odaklayan ve buradan aldığı sinyalleri monokromatöre ileten iki ayrı mercek bulunur.

AAS' nin çalışma prensibi şu şekilde özetlenebilir. Işın kaynağı (oyuk katot lambası) analite uygun olarak genellikle tek dalga boyunda ışın yayar. Öte yandan atomlaştırıcı ünitesinde analizlenecek elementin atomları oluşturulur. Deney koşullarında temel haldeki atomlar çoğunluktadır. Işın kaynağından gelen rezonans ışınlar, temel haldeki atomları uyarırlar ve böylece şiddetleri azalır. Monokromatör, ilgilenilen (soğurulan) ışını ayırır ve dedektöre verir. Burada ışın güçlendirilir ve elektrik sinyaline dönüştürülür. Bu sinyal analog, dijital veya çizim olarak verilir. Rezonans ışının şiddeti, atomlaştırıcıda örnek bulunduğu ve bulunmadığı durumda ölçülür. Her iki durumdaki okumaların oranı, soğurumun dolayısıyla ölçülen elementin bir ölçüsüdür (Demir, 1986).

1.4.3.1 Işın Kaynakları

AAS de ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalga boyundaki ışınları yaymaktır. Dar çizgiler hem absorpsiyonda hem de emisyonunda tercih edilir. Çünkü dar çizgiler spektrumların örtüşmesinden kaynaklanan girişimi azaltır. Elementler çok dar dalga boyu aralığında (~0,002 nm) absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir kaynak kullanılmalıdır. Hidrojen ve tungsten lambası gibi sürekli ışın kaynağı kullanılmasıyla ölçülen absorbans çok küçük olur. Çünkü sürekli ışık kaynakları belli bir aralıkta her dalga boyunda ışın yayarlar; ve bu ışınların çok azı dar absorpsiyon hatlı atom tarafından absorplanabilir.

Teorik olarak, analiz elementi çizgisinde belli bir ışık şiddetinde sürekli spektrumlu veya çizgi spektrumlu ışık kaynakları kullanılabilir. Fakat çizgilerin çok dar (0,003 nm) ve elemente özgü olması nedeniyle uygulamada çizgi spektrumlu ışık kaynakları tercih edilmektedir. Çünkü sürekli spektrumlu bir ışık kaynağı kullanıldığında elde edilen ışığın çizgi genişliği 0,5 nm civarında olacaktır. Oysaki olması gereken atomik çizgi genişliği 0,003 nm'dir. Çizgi spektrumlu lambaların ilki buhar boşalım lambası, en yaygın olarak kullanılanı ise oyuk katod lambasıdır. Son senelerde mikrodalga veya radyo dalgaları ile uyarılan elektrotsuz boşalım lambaları da özellikle hidrür oluşturan elementler için kullanılmaktadır.

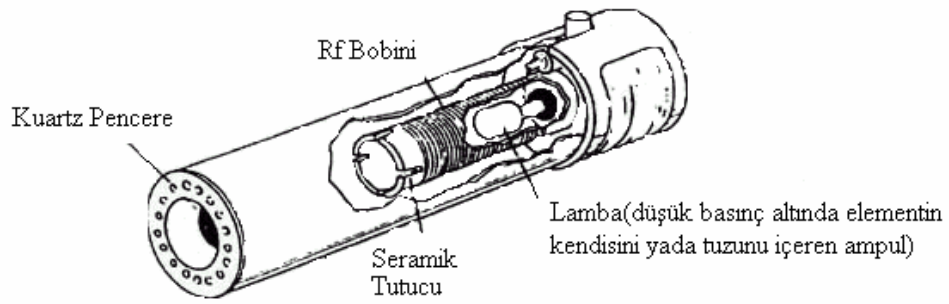
Buhar Boşalım Lambası

Belirli bir basınçta (1-2 tor) asal gaz ile doldurulmuş silika veya cam tüp içerisine yerleştirilmiş elektrotlar ve spektrumu alınacak metalin tozundan oluşmaktadır. AC veya DC akımla çalışabilir. Lambayı çalıştırdığımız zaman bir gaz boşalımı olur ve sıcaklık yükselir, böylelikle buharlaşan metal tozlarının boşalımı ise istediğimiz çizgi spektrumunu sağlar. Bu lambalar cıva, kadmiyum, çinko ve alkali metaller gibi kolay buharlaşan metallerin tayininde kullanılır. Bu lambaların oyuk katotlu lambalara göre avantajı ışık şiddetinin çok oluşudur. Böylelikle sinyalin gürültüye oranı büyüyeceği için küçük sinyallerde gözlenebilir olacaktır. Bu üstünlüğüne karşın oyuk katot lambalarından kararsız oluşu ve boşalım çizgi genişliklerinin de yüksek sıcaklık nedeniyle yayvan oluşu gibi faktörler yüzünden absorpsiyon ölçümlerinde çok fazla kullanılmamaktadır (Kaya, 1987).

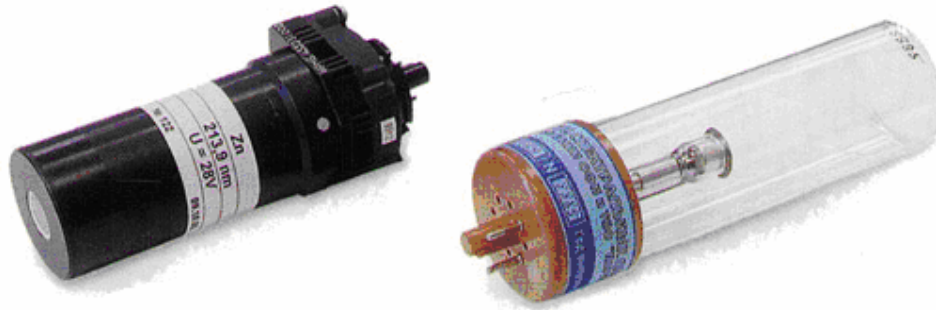
Elektrotsuz Boşalım Lambaları (EDL)

Bu lambalar radyo frekansı veya mikrodalga ile uyarılma esasına dayanır. EDL'nin en büyük avantajı bilhassa kolayca buharlaşabilen elementler için, oyuk katot lambalarından birkaç kat daha yüksek radyasyon şiddetine sahip olmasıdır. EDL, 3-8 cm uzunluğunda 0,5-1 cm çapında sızdırmaz bir kuvars tüp içerir. Tüp, saf analit metalinin veya onun uçucu tuzunun birkaç miligramı ile doldurulmuştur ve inert gaz birkaç yüz paskal basınçtadır. Lamba yüksek frekans jeneratör bobininin içine monte

edilmiştir. Uyarıcı enerji olarak mikrodalga veya radyo dalgaları kullanılır. Radyo frekansı veya mikrodalga ışını ile lambanın içindeki atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır, bu iyonlar, analit atomlarına çarparak onları uyarır. Mikrodalga ile uyarılan elektrosuz boşalım lambaları 50 element için uygundur. Bunlara örnek olarak As, Sb, Bi, Se ve Te verilebilir. Radyo frekansları ile uyarılan elektrosuz boşalım lambaları ise 15 element için uygundur ve bilhassa As, Se, Sb, Te ve P gibi uçucu elementler için rutin kullanımda iyidir (Demir, 1986).



Şekil 1.17 Elektrosuz boşalım lambasının şematik gösterimi



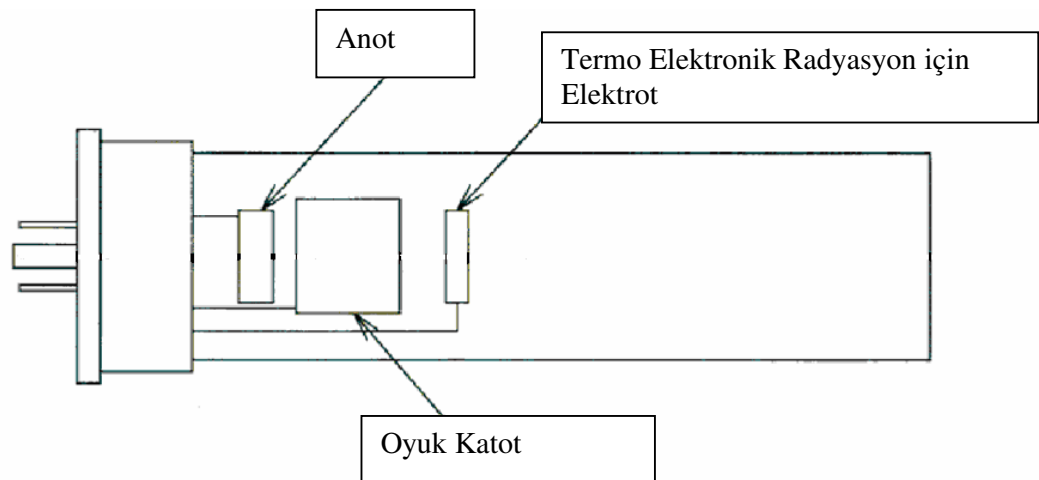
Şekil 1.18 Elektrosuz boşalım lambasına örnekler

Oyuk Katot Lambası

Oyuk katot lambaları, AAS' de en çok kullanılan ışın kaynağıdır. Bu lambalar çok dar çizgi genişliğinde (0,01A) rezonans ışın yayarlar bu genişlik çoğu elementin AAS' de tayini için yeterlidir.

Oyuk katot lambaları birçok element için kolaylıkla yapılabilir. Katot olarak analiz elementinin çok saf metali kullanılır. Katot çapı 3-5 mm ve asal gaz basıncı 4-10 tor arasındadır. Anot olarak tungsten kullanılır. Lamba akımı elemente bağlı olarak 4-50 mA veya daha çok olabilir. Asal gaz seçiminde dikkat edilen en önemli faktör asal gazın emisyon çizgileri ile ölçümü yapılacak elementin emisyon çizgilerinin çakışmamasıdır. Diğer bir nokta ise asal gaz ve elementin iyonlaşma potansiyelleridir. İyonlaşma potansiyelleri yüksek olan elementler için iyonlaşma enerjisi argondan çok yüksek olan neon kullanılır (Demir, 1986).

Yeterli gerilim altında lamba, 1-40mA'lık akım aralığında çalışır. Anot ve katot arasında zayıf bir akım oluşur ve inert gazın iyonlaşmasını sağlar. Katot metalinin (analiz maddesinin) atomları, bombardıman sonucu yüzeyden koparılırlar. Temel haldeki bu atomlar, inert gaz iyonlarıyla çarpışması sonucu uyarılırlar. Uyarılmış bu elektronlar tekrar geri döndüğünde karakteristik bir dalga boyunda yayım yapar. Oyuk katot lambası çalışırken gözle bakıldığında, çok sıcakmış izlenimi verebilir. Ancak katot sıcaklığı 300-400⁰C dolayındadır. Oyuk katot lambalarının ömürleri, katot elementinin türü, kullanım süresi, uygulanan akım şiddeti gibi faktörlere bağlı olarak 1-2 yıl arasında değişir (Demir, 1986).



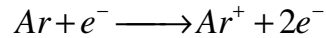
Şekil 1. 19 Oyuk katot lambasının şematik gösterimi



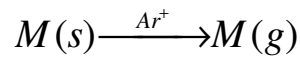
Şekil 1. 20 Oyuk katot lambasına örnekler

Oyuk katot lambası ile gerçekleştirilen işlem aşağıdaki gibidir.

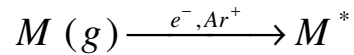
- 1) Anot ve katot arasında 100-400 V arasında bir voltaj verilir. Katottan yayılan yüksek enerjili elektronlar çarpışma sonucu tüpteki gazı iyonlaştırır.



- 2) Pozitif yüklü argon veya neon iyonları katoda doğru hızlanır. Katoda, metal atomlarını onun yüzeyinden koparacak şekilde çarparlar.



- 3) Buharlaşan metal atomları daha sonra elektronlar veya iyonlar ile çarpışarak uyarılırlar.



- 4) Uyarılmış metal atomları zemin durumuna döner ve dolgu gazının emisyon spektrumu ile karakteristik atomik emisyon spektrumlarını yayarlar.

Uçucu elementlerin oyuk katot lambalarının ömrü kısa olmaktadır. Katot, bu tür elementlerin uçuculuğu az olan alaşımlarından yapılmaktadır. Bi, Te, Cs, Hg, As, Se gibi elementler bunlara örnek olarak verilebilir.

1.4.3.2 Atomlaştırıcılar (Demir, 1986)

Atomik soğurmanın olabilmesi için, ilgilenilen elementin temel haldeki elektronlarının oluşturulabilmesi gerekir. Serbest atomların oluşumu atomlaştırıcıda gerçekleşir. Çeşitli atomlaştırıcı sistemleri mevcuttur. Bunlar alevli ve alevsiz sistemler olmak üzere 2 gruba ayrılırlar.

Alevli Atomlaştırıcılar (Demir, 1986)

Alevli sistemler, çözelti halindeki inorganik örneklerin serbest atomlarının oluşturulmasında oldukça başarılıdır. Örnek alevli aerosoller halinde ya da platin halka ve Delves kabı gibi özel düzeneklerle de verilebilir. Örnekteki metalik iyonların tamamı veya bir kısmı serbest atomlarına dönüştükten sonra, bunların eser derişimleri bile atomik yayınım (AES), atomik soğurum (AAS) veya atomik floresans (AFS) teknikleri ile nicel olarak tayin edilebilir.

Atomlaşmayı sağlayan alev, uygun yakıt/oksidan karışımı ile sağlanır. Bu karışımlarla 3500 K' e varan sıcaklıklar elde edilebilmektedir. Yanıcı gaz olarak propan, hidrojen ve asetilen, oxidant olarak da hava, oksijenle zenginleştirilmiş hava, oksijen ve nitroz oksit kullanılmaktadır. Saf oksijen yanma hızı yüksek ve kontrolü güç olduğundan, çok nadir olarak kullanılmaktadır. Ancak, argon veya helyum gibi monoatomik bir gaz karışımı halinde kullanıldığında iyi sonuç vermektedir.

Yakıt ve oksidan, stokiometrik, yakıtça zengin veya oksidan bakımından zengin olmak üzere çeşitli şekillerde karıştırılabilir. **Çizelge 1.8'**de bazı alev türlerinin stokiometrik karışımlarının sıcaklıkları verilmiştir.

Hava-asetilen alevi, en çok kullanılan karışımlardır ve genellikle refrakter oksit (kararlı oksit) oluşumuna neden olmaz. Bu alevle normal olarak tayin edilebilen metallere arasında Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Mg, Mo, Sr, veya soy metallere sayılabilir. Alevde kararlı metal oksit oluşturan Al, Be, Si, V, W, Ti, Ta, Zr, Sc, Re,-Nb gibi elementlerin

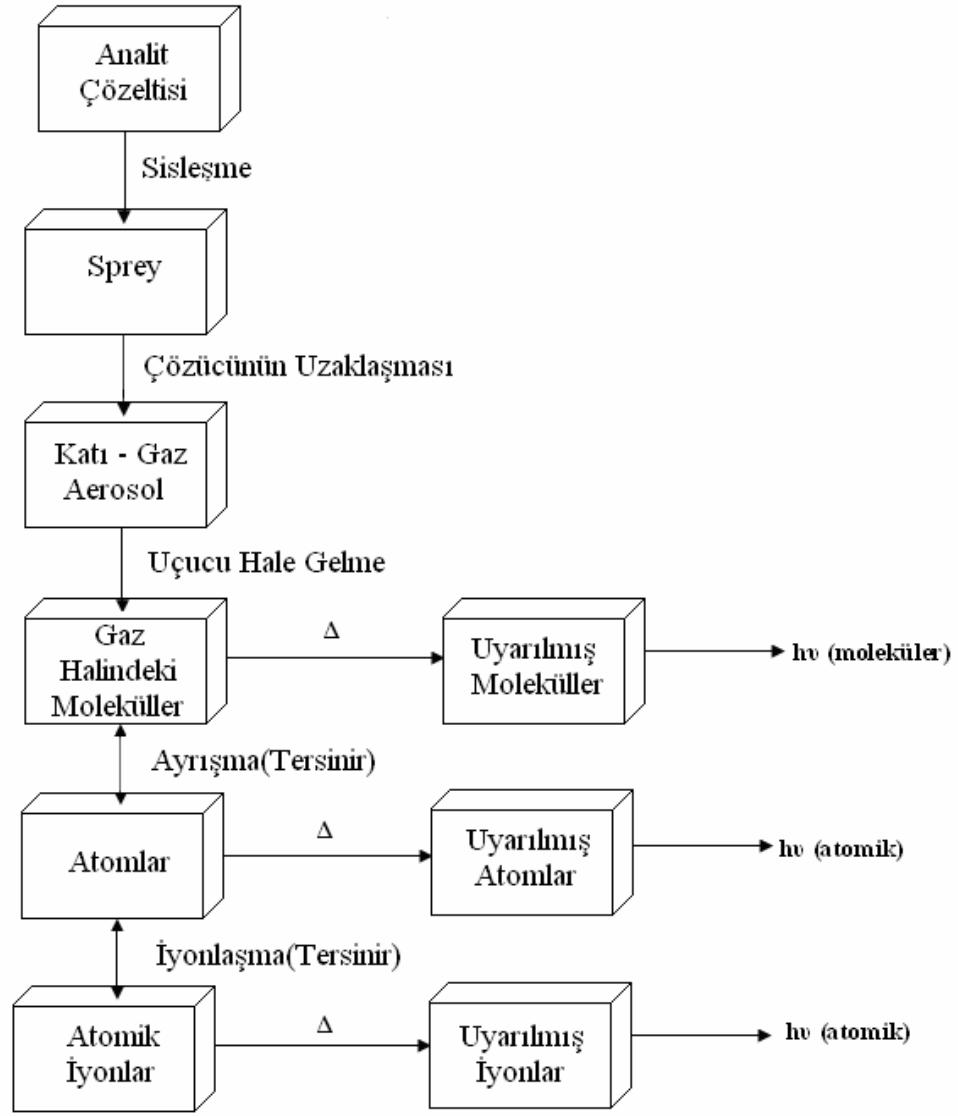
atomlarını sağlayacak sıcaklığa hava/asetilen alevi ile ulaşamaz. Bu elementler için N_2O /asetilen alevi kullanılır.

Çizelge 1. 8 Bazı analitik alevlerin yanma hızı ve alev sıcaklıkları

Yakıt Gaz	Yükseltgen Gaz	Yanma Hızı (m/s)	Sıcaklık ($^{\circ}K$)
Propan	Hava	0,8	1900
Hidrojen	Hava	4,4	2000
Asetilen	Hava	2,7	2450
Hidrojen	N_2O	3,0	2850
Asetilen	N_2O	5,0	2950
Hidrojen	Oksijen	37	2800
Asetilen	Oksijen	25	3100

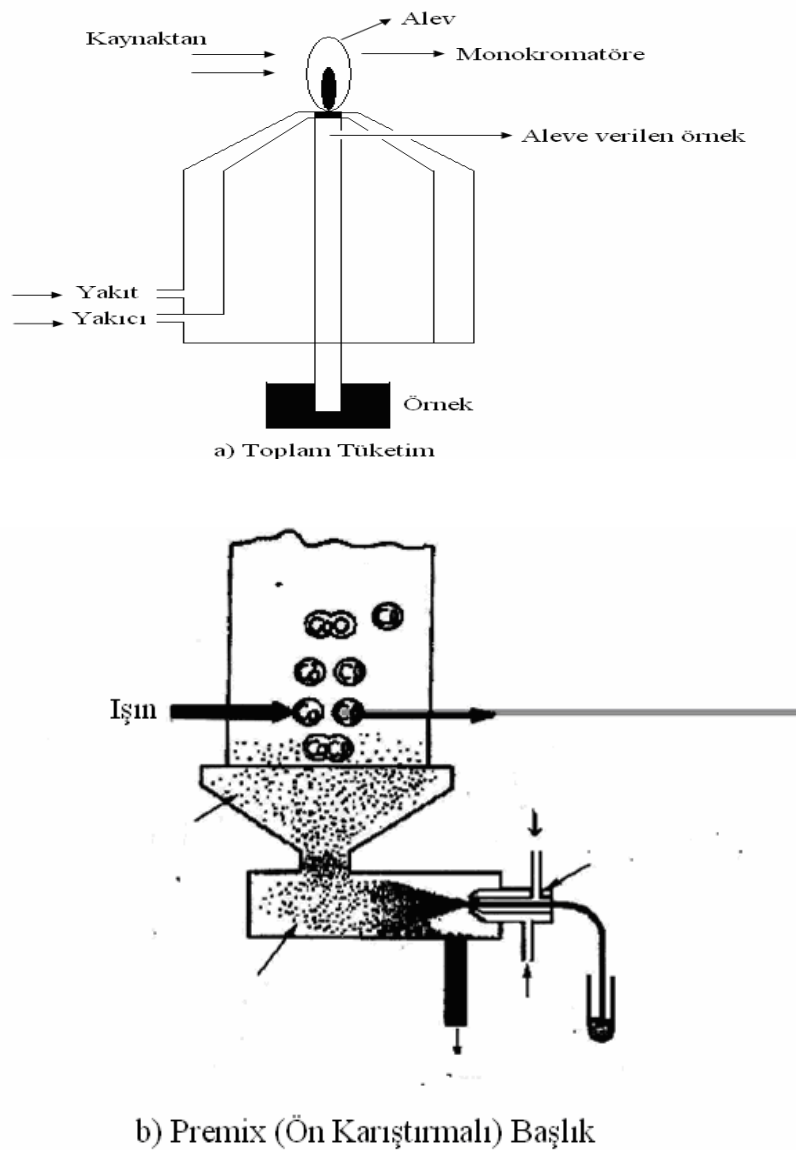
Örnek çözültisi uygun bir yolla aleve gelir gelmez bir dizi olay gerçekleşir.

- 1 Çözücü buharlaşır ve kuru tuz partikülleri oluşur.
- 2 Kurumuş katılar gaz haline geçer.
- 3 Gaz moleküllerinin bir kısmı ayrılarak nötral atom veya radikalleri oluşturur. Oluşan nötral atomlar AAS ve AFS' de soğurum, AES' de ise yayıma neden olur.
- 4 Nötral atomların bir kısmı, yanma ürünlerinin bir kısmı ile çarpışarak, termal olarak uyarılabilir ve hatta iyonlaşabilir. Uyarılabilen kısım AAS' de gürültü adı verilen zemin sinyallerine neden olur.
- 5 Bazı nötral atomlar, alev gazında radikallerle birleşerek gaz halindeki yeni bileşiklerin oluşumuna (metal oksitler gibi) neden olabilir. Bu durum bütün alevli sistemlerde önemli bir kimyasal girişim nedenidir. alevde oluşan süreçler **Şekil 4.21**'de görüldüğü şekilde özetlenebilir.



Şekil 1. 21 Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.

Atomlaştırma işleminde iki tür başlık kullanılarak alev elde edilebilmektedir. Bu başlıklardan bir tanesi toplam tüketim diğeri ise ön karıştırmalı başlıktır. Toplam tüketimli sistemde, gazlar ayrı ayrı borulardan taşınır, yanıcı ve yakıcı gazlar alevin tam altında analizi yapılacak çözeltiyle karışır. Gazlarla karışan bu çözeltinin tamamı aleve ulaşır. Premix yani ön karıştırmalı sistemde ise örnek yakıcı gaz yardımıyla ön karışma odasına püskürtülür. Burada analiz çözeltisi ince sis halinde yakıcı ve yanıcı gazlarla karışarak alev başının, ağız kısmına gönderilir. Her iki tür atomlaştırıcı **Şekil 4.22**'de görülmektedir (Yaman, 1990).

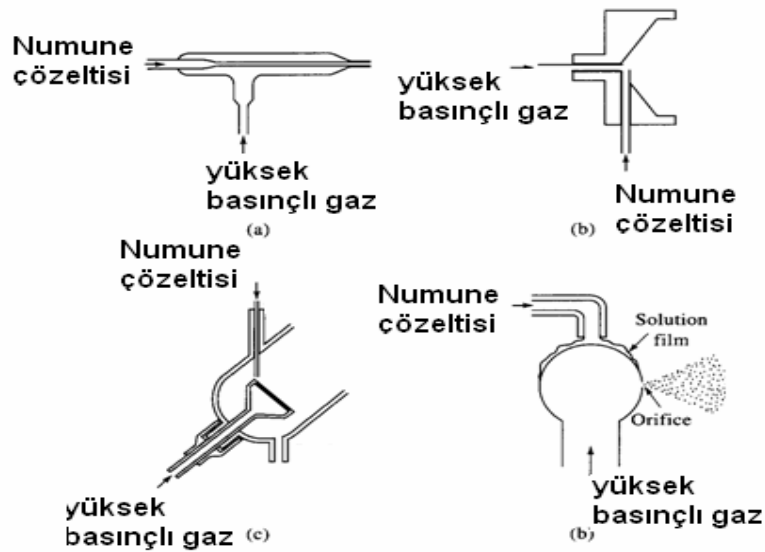


Şekil 1. 22 Atomik soğurumda kullanılan başlıklar

Element çözeltisini aerosoller halinde atomlaştırıcıya göndermek için kullanılan ekipman sisleştiriciler(nebülizör) olarak isimlendirilir. Cihazın bu bölümünden aşağıda kısaca bahsedilmektedir.

Sisleştiriciler

Örnek çözeltisinin soğurum ölçümünün yapılacağı yerde, atomik buharlara dönüştürülmesi nebülizör sistemleri ile gerçekleştirilir. İşlem, sıvı örneğin sis veya aerosollere dönüştürülmesi uygun aerosol büyüklüğünün seçimi ve oluşan aerosollerin yakıcı başlığa'a verilmesi gibi işlevleri içerir. Ticari alevli spektrometreler sıvı örneğin pinometrik olarak, düzenli aerosoller halinde alev verilmesi temeline dayanmaktadır. Bazı nebülizörlere örnek **Şekil 1.23**'de verilmiştir (Demir, 1986).



Şekil 1. 23 Nebülizör çeşitleri

Kapilerden gelen sıvı örnek, basınçlı hava yardımıyla aerosol oluşturur. Aerosolleşmeyen sıvı tahliye borusuyla dışarı atılırken aerosoller aleve ulaşır. Bu sistemle kapilerden gelen örnek çözeltinin % 10-20'si sisleştirilip aleve gönderilirken, % 80-90'ı tahliye borusuyla dışarı atılır. Bu durum, sistemin dezavantajlarından biridir. Oluşan aerosollerdeki damlaların çapı çözeltinin türüne bağlı olarak değişir. Çapı 20 mikrometreden (μm) daha büyük damlalar, sisleşmeyenlerle birlikte tahliye borusuyla dışarı atılır.

Nebülizasyon verimi, nebülize olacak çözeltiliye ait bazı parametrelere bağlı olarak değişir. Bu parametreleri şu şekilde sıralamak mümkündür.

- 1 Çözeltinin viskozitesi,
- 2 Çözeltinin yoğunluğu,
- 3 Çözeltinin yüzey gerilimi,
- 4 Nebülizasyon gazının akış hızı,
- 5 Nebülizasyon sıvısının akış hızı,
- 6 Nebülize olan aerosollerin hızı.

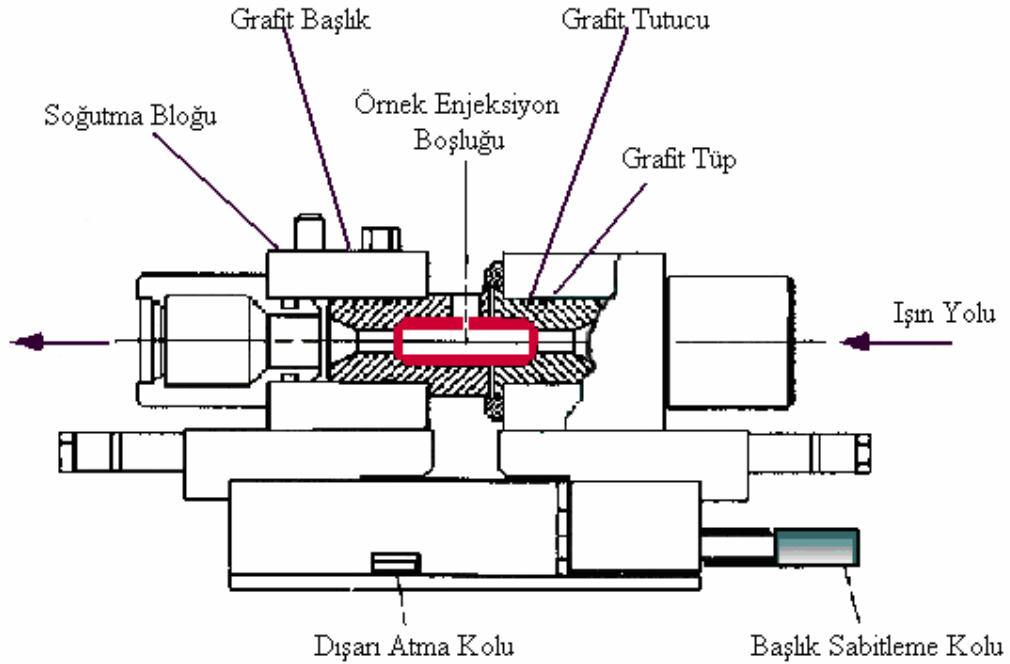
Oluşan aerosollerin çapı ne kadar küçük ise nebülizasyon verimi ölçüde yüksektir.

Alevsiz Atomlaştırıcılar

Son zamanlarda, birkaç alevsiz atomlaştırıcı geliştirilmiştir. Bunlar çeşitli elementlerin küçük miktarlarının nicel analizleri için faydalıdır. Alevsiz atomlaştırıcıda, birkaç μL örnek tantalum veya diğer malzemeden yapılan atomlaştırıcı yüzeyi üzerinde düşük sıcaklıkta kül edilir. Küllemeden sonra daha yüksek sıcaklık uygulanır. Böylece sıcaklık çok kısa sürede $2000^0 - 3000^0\text{C}$ 'ye ulaşır ve örneğin atomlaşması sağlanır (Yaman, 1990).

Alevli sistemlerde, örnek çözeltisinin çok azının aleve ulaşabilmesi ve dolayısıyla, çok az örneklerle çalışma imkanı vermemesi veya katı örneklerin uygulanabilirliğinin güç oluşu nedeniyle elektrotermal atomlaştırıcılar geliştirilmiştir (Demir, 1986).

Bugün en yaygın olarak kullanılan elektrotermal atomlaştırıcı Massman tipi grafit fırınlardır (Massman, 1968). Fırın, uçlarına uygulanan düşük gerilim ve yüksek akımla ısıtılır ve grafitin yanmaması için ortamdaki sürekli asal gaz veya azot gazı geçirilir. Sıcaklık programlanabilmektedir. Böylece, önce çözücünün buharlaştırılması, daha sonra kuru numunenin kül edilmesi ve sonunda da atomlaştırmanın sağlanması, uygun bir sıcaklık programlamasıyla mümkün olmaktadır. **Şekil 1.24**'de grafit fırının şematik bir gösterimi vardır.



Şekil 1. 24 Grafit fırın şematik gösterimi

Elektrotermal atomlaştırıcıların, alevli sistemlere olan üstünlükleri arasında 1 µl kadar örnek hacminin kullanılabilmesi, örneğin tamamının atomlaştırılabilmesi, katıların analize uygun olması sayılabilir. En önemli dezavantajları ise cihazın alevliye göre işletilmesinin daha zor ve pahalı oluşu, ikinci bir güç kaynağı gerektirmesi nedeniyle fiziksel olarak büyük yer kaplaması ve zemin girişiminin daha yüksek oluşu sayılabilir (Demir, 1986).

1.4.3.3 Monokromatörler ve Dedektör

Monokromatörün görevi, soğuruma uğrayan ışını öteki ışıklardan ayırmaktır. Prizma veya optik ağılar kullanılabilir. Ayrılan ışın elektrik sinyaline dönüştürülmek üzere dedektöre (alıcıya) gönderilir. Fotokatlandırıcılar yardımıyla elde edilen elektrik sinyalleri dijital, analog veya bir yazıcıda absorpsiyon olarak verilir. Gerektiğinde bilgisayar bağlantısıyla doğrudan derişim de okunabilir (Demir, 1986).

Atomik absorpsiyonda yararlanılan ışınların dalga boylarının dar bir aralıkta olması istenir. Bu amaçla kullanılan monokromatör, geniş bir spektrumda (190-900 nm), 0,01-1 nm lik dalga boyu demetlerini ayırabilmelidir. Monokromatörde ışınları dalga boylarına göre dağıtıcı ya da ayırıcı düzenek olarak prizma yada optik ağ kullanılır. (Kaya, 1987).

Günümüzde atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde dedektör olarak fotokatlandırıcılar kullanılmaktadır. Fotokatlandırıcı, düşük basınçlı bir kılıf içine yerleştirilmiş fotokatot ile bir seri anotdan oluşmaktadır. Dedektöre gelen ışınlar pencereden geçerek katoda çarpıp elektronların sökülmesine sebebiyet verir. Serbest kalan elektronlar, potansiyel farkı etkisi ile hızla ilk diyoda çarparlar. Çarpışma sonucunda elektron koparılır ve aynı şekilde artan sayıda elektronlar diyotlardan zincirleme koparılarak anotda mA düzeyinde akım oluşturulur (Kaya, 1987).

1.4.4 Girişimler

Analizlerde yanlışlığa neden olanların tümü girişim (interferans) olarak adlandırılır. Girişimlerin başlıca nedenleri arasında alevdeki optik ışının yüksekliği, alev bileşimi, alevin yapısı, aleve verilen analiz çözeltisinin niteliği vardır (Yaman, 1990).

Alevdeki soğurum yapabilecek atomların derişimini etkileyen en önemli etmen, alevde oluşan veya örnek çözeltisinde bulunan kimyasal olaylardır. Bu tür girişimlerin nedeni, kararlı bileşiklerin oluşması veya iyonlaşmasıdır. Daha az oranda etkili olan girişimler ise, fiziksel özelliklerdeki değişiklikler sonucu meydana gelir. Bu tür girişimlerin

nedenleri arasında, numunenin tam olarak atomlaştırılmaması, çözeltinin fiziksel özelliklerindeki değişimler, saçılma ve zemin soğurumu sayılabilir.

Girişim türlerini başlıca 4 grupta incelemek mümkündür.

- 1) Spektral Girişimler.
- 2) Fiziksel Girişimler.
- 3) Kimyasal Girişimler.
- 4) İyonlaşma Girişimi.

Alev atomik absorpsiyon spektroskopisinde fiziksel ve kimyasal girişimler önemli olmasına karşılık alevsiz yöntemlerde spektral girişimler daha etkindir (Güçer, 1975). Her elementin soğurum spektrumu o elemente özgüdür. Bu spektrum iyi bir monokromatörle diğer elementlerin spektrumlarından ayrılarak girişimlerden uzak, soğurum maksimumu elde edilebilir. Fakat bu özellik alevli veya alevsiz atomlaştırıcılarda buhar fazında oluşan kimyasal tepkimelerden dolayı her zaman mümkün olmaz. Burada, girişimler seçilen belirli şartlar altında, ışık yolunda bulunan atomların sayısının etkilendiği fiziksel ve kimyasal olaylardan meydana gelir. Bu etkiler teorik olarak bilinmez. Bunun için deneysel olarak tayin edilmelidirler. Bu etkiler özellikle alevsiz atomlaştırıcılarda güçlükler çıkarırlar (Yaman, 1990).

1.4.4.1 Spektral Girişimler (Demir, 1986)

Bu tür girişimin nedeni başka bir element ışınları ile çalışılan elementin ışınlarının çakışmasıdır. Spektral girişimler çeşitli şekillerde olabilir.

- a) Spektral band yolu üzerinde birden fazla soğurum yapılan ışın olabilir.
- b) Işın kaynağından soğurum yapılmayan ışın yayılabilir.
- c) Atomlaşma bölgesinde spektral çakışma olabilir.
- d) Band genişlemesi veya saçılma olabilir.

Spektral akışma, girişim çizgilerinin analiz soğurum çizgilerine yeterince yakın olmasını gerektirir. Bu durumda soğurum ölçümleri olduğundan daha yüksektir. Bu sorun, girişim yapan elementin uzaklaştırılması veya eğer mümkünse, başka bir soğurum çizgisi seçilmesi ile giderilebilir (Demir, 1986).

1.4.4.2 Fiziksel Girişimler (Demir, 1986)

Bu tür girişimler daha çok moleküler soğurumlar ve ışık saçılması nedeniyle görülür. Bu tür girişimler alevli sistemlerde, eğer tanıma sınırına yakın bir bölgede çalışılmıyorsa, önemli değildir. Elektrotermal atomlaştırıcılı sistemlerde ise önemlidir.

Moleküler soğurum, atomlaşma halindeki moleküler maddenin, soğurum profilinin çalışılan elementin soğurum profili ile çakışması halinde görülür. Bu durum özellikle 250 nm'nin altındaki dalga boylarında önemlidir. Moleküler soğurum profilleri, atomik soğurum profillerinden daha geniştir.

Işık saçılması, bazı katı parçacıkların monokromatöre giden ışının yönünü değıştirmesi nedeniyle olur. Bu durum, ışının şiddetinde bir azalmaya neden olur. Işık saçılması numunede yüksek oranda refrakter element içermesi durumunda görülür.

Örnek maddesinin tam olarak atomlaşmaması, önemli fiziksel girişimlerdenidir. Bu durum, alev sıcaklığında nebülizörde oluşan damlacıkların meydana getirdiğı katı parçacıkların tam olarak buharlaşmadığını, dolayısıyla atomlaşmanın tam olmadığını gösterir. Eğer alevdeki partiküllerin buharlaşması tam değilse, soğurum-derişim ilişkisinde önemli sapmanın olacağı işaret edilmektedir (Price, 1979).

Özetleyecek olursak fiziksel girişim ölçüm koşullarını değıştiren fiziksel olaylarla (özeltinin emilme hızı, sisleşmesi, ışık saçılması, çözgenin ve çözünenin buharlaşması) özeltinin fiziksel özelliklerini değıştiren etmenlerin (yüzey gerilimi, viskozite, sıcaklık ve buhar basıncı) tümü olarak tanımlanır (Güçer, 1976). Standart ekleme yöntemi kullanılarak fiziksel girişimler minimuma indirilebilir.

1.4.2.3 Kimyasal Girişimler (Demir, 1986)

Analizlenecek maddenin atomlaştırıcılarda, atom derişimini etkileyecek şekilde bulunması haline kimyasal girişimler denir. Bu etki atom derişimini azaltıcı veya arttırıcı yönde olabilir. Atom derişimini azaltıcı yöndeki girişime bastırıcı girişim, arttırıcı yöndekine ise güçlendirici girişim denir. Bunlar negatif ve pozitif girişimler olarak tanımlanır. Bastırıcı girişim genellikle, analizlenecek maddenin alevde parçalanmayan bir kimyasal bileşiği haline dönüşmesi nedeniyle görülür. Sonuç olarak, analizlenecek maddenin daha az oranda serbest atomları oluşur. Kimyasal girişime en iyi örnek, fosfat içeren bir çözeltide, kalsiyum tayini sırasında görülen girişimdir. Çözeltinin alevde kurumması sırasında kalsiyum ve fosfat iyonları kalsiyum fosfat bileşimini oluşturur. Bu bileşik ısı ile hava/asetilen alevinde oldukça kararlı olan kalsiyum pirofosfata dönüşür. Dolayısıyla alevdeki serbest atomların sayısı, fosfat içermeyen örneklerle oranla daha az olur.

Bir katyonun soğurumunun ikincisinin varlığından etkilendiği birkaç örnek bulunmuştur. Örnek olarak; alüminyumun ortamda bulunması halinde magnezyum tayininde düşük sonuçlar bulunur. Kararlı Al-Mg bileşiminin oluşmasından dolayı ve buna bağlı olarak alevdeki magnezyum atomlarının azalması bu girişime neden olmaktadır. Berilyumun, alüminyum ve magnezyumun kalsiyum analizinde benzer etki yaptığı da bilinmektedir.

Bir metalin soğurum davranışı örnek çözeltisinde bulunan anyonların tip ve derişiminden etkilenebilir. Bu etki anyon ve katyon arasındaki etkileşmenin kuvvetiyle, bileşenlerden atomik türlerin oluşması için gerekli enerjiye bağlı olarak gözlenir.

Toprak alkali metallerin, hava/asetilen alevinde, alüminat, silikat, fosfat ve öteki oksi-anyonların bulunduğu ortamda soğurumlarında görülen azalmalar veya alüminyum, vanadyum veya bor gibi bazı elementlerin alevde kararlı oksitlerinin oluşması sonucu soğurumlarında görülen azalma kimyasal girişimlere örnektirler.

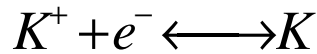
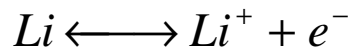
Alevli sistemlerde kimyasal girişimin giderilmesi için ya yüksek sıcaklıkta çalışılır veya çözeltiye girişim giderici ayıraç eklenir. Girişim giderici ayıracın işlevi iki şekilde olabilir. Ayıraç, girişim elementi ile birleşerek analizlenecek atomun serbest kalmasını sağlayabilir veya analizlenecek atomlarla birleşerek, girişim maddelerinin etkisiz kalmasını sağlayabilir. Birinci türdeki girişim giderici ayıraçlar içinde stronsiyum ve lantanyum, ikinci türdeki ayıraçlar içinde ise EDTA gibi alevde yanabilen kompleks oluşturucu ayıraçlar en çok kullanılan ayıraçlardır.

1.4.4.4 İyonlaşma Girişimi (Demir, 1986)

Çok küçük iyonlaşma potansiyeline sahip elementler alev sıcaklığında iyonlaşabilirler ve böylece serbest atom derişiminin azalması söz konusu olur. Bu tür girişime buhar fazı girişimi de denir. İyonlaşma girişimi en çok alkali metallerde (hava/asetilen alevinde) görülür. N₂O/asetilen alevinde ise Ca, Sr, Ba veya nadir toprak elementleri gibi birçok elementler de bu girişimden etkilenir.

İlgilenilen atomun derişimi çözeltide artırıldığında, iyonlaşan atomların derecesinde bir azalma olacaktır. Bu durum, derişim-soğurum grafiğinde, derişim-soğurum doğrusal ilişkisinden negatif sapma şeklinde ortaya çıkar.

İyonlaşma girişimi, ortama, iyonlaşma potansiyeli daha düşük (çok daha kolay iyonlaşabilen) ikinci bir metalin eklenmesiyle giderilebilir.



Mesela aşırı miktarda lityum bulunan bir ortamda, potasyumun iyonlaşması çok daha kolay elektron veren lityum tarafından önlenir. İyonlaşabilen metalin nitroz oksit alevindeki soğurumu ile, eklenen iyonlaşmayı önleyici ayıracın ki buna iyonlaşma tamponu da denir, derişimine karşı grafiğe geçirilecek olursa, genellikle bir düzlüğe ulaşılır. Bu iyonlaşma tamponunun derişimi bir düzeye ulaştığında atomun iyonlaşmasının hemen hemen sıfır düzeyine indiğini gösterir.

Birçok metal, aynı alevde farklı oranlarda iyonlaşırlar. Aşağıdaki **Çizelge 1.9**'da bazı elementlerin nitroz oksit/asetilen alevindeki iyonlaşma dereceleri verilmiştir.

Çizelge 1.9 Bazı elementlerin N₂O/asetilen alevindeki potansiyelleri ve iyonlaşma dereceleri

Element	İyonlaşma Potansiyeli (eV)	İyonlaşma Derecesi (%)
Be	9,3	0
Mg	7,6	6
Al	6,0	10
Yb	6,2	20
Ca	6,1	43
Sr	5,7	84
Ba	8,3	88

Bu tarz girişimlerin önüne geçebilmek için yüksek sıcaklıklarda çalışılması halinde bir iyonlaşma tamponunun kullanılması önerilmektedir. Lantanyum, düşük iyonlaşma potansiyeli (5,61 eV) ve yüksek iyonlaşma derecesi nedeniyle en çok kullanılan iyonlaşma tamponlarından biridir.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Kartal 2004 tarihli yüksek lisans tezinde Amberlite XAD 2000 Reçinesi kullanılarak doldurulmuş kolonlardan eser düzeyde bulunan kurşun, demir ve kromu zenginleştirmiştir.

Bugüne kadar 19 elementin biyolojik sistemler için gerekli olduğu anlaşılmıştır. Bunlar C, H, O, P, K, N, S, Ca, Mg, Fe, Mn, B, Mo, Cu, Zn, Cl, Na, Co ve Ni' dir (Ergene, 1982; Thompson, 1973). Bunlardan ilk dokuzu makro besin elementi (makro nutrient), sonraki 10 element ise mikro besin elementidir. Bazı araştırmacılar mikro besin elementler listesine I, Si, Sn, F, Se, Cr, V (Beeson, Matron, 1976) elementlerini de eklemektedirler.

Yiğit ve arkadaşlarının (Yiğit, 1980) çeşitli yiyecek ve içeceklerdeki arsenik, kurşun, civa ve kadmiyum düzeyleri ile ilgili bulguları, Güçer ve Yaramaz'ın (Güçer ve Yaramaz, 1980) İzmir körfezindeki kadmiyum ve kurşun kirlenmesiyle ilgili bulguları, Kırımhan, Sağlam ve Karakaplan'ın Erzurum'da kentsel artık sular ile sulanan topraklarda Co, Cu ,Fe, Mn, Zn gibi ağır metal birikimleri ile ilgili bulguları bu doğrultudadır. Öte yandan, özellikle toksik elementlerin kirlenme kaynakları konusunda çeşitli bulgular vardır. Bunların başında, endüstriyel ve evsel atıklar, kullanılan fosil kökenli yakıtlar, tarımsal ilaçlar, taşıtlar ve kullanılan tarımsal gübreler gelmektedir. Kocakerim'in (Kocakerim,1983), Demir, Güçer ve Karagözler' in, Kırımhan, Sağlam ve Karakaplan'ın bulguları bu doğrultudadır.

Stoeppler ve Brandt (1979), krillerin (bir çeşit karides türü) dokularında kadmiyum, kurşun, cıva, bakır ve nikeli AAS tekniği ile tayin edebilmek için numuneyi basınç altında HNO₃ ile, arsenik tayini için ise HClO₄-H₂SO₄ karışımı ile çözmüştür. Çiftçi ve Ölçücü (2007), satılan bazı sigara markalarındaki demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn), ve kadmiyum (Cd) düzeylerini belirlemek için 4/1/1 oranındaki derişik HNO₃, derişik H₂O₂ ve derişik HClO₄ karışımını kullanmışlardır. Jagner ve Westerlud (1980), yine alkollü içkilerde, kurşun, bakır, kadmiyum tayinlerini potansiyometrik teknikle

gerçekleştirirken numuneyi 0,1 M olacak şekilde HCl ile asitlendirmekle yetinmişlerdir.

M. Yaman 1990 yılında yapmış olduğu çalışmada biyolojik örneklerdeki vanadyumu atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile tayinini gerçekleştirmiştir. Biyolojik örnek olarak kan serumu ve doku örneklerinden faydalanmıştır. Bu örnekleri önce çözünürleştirmiş ve gerekli deriştirme işlemlerini uyguladıktan sonra AAS ile vanadyum miktarlarını tespit etmiştir.

S. Kaya 1987 yılında yapmış olduğu çalışmada Türkiye Kaya, Göl ve Deniz Tuzları İçinde Ağır Metallerin Tayinini gerçekleştirmiştir. Toplamış olduğu örnekleri öncelikle çözünürleştirmiş ve daha sonra bazı eser miktardaki ağır metallerin tayini için elde etmiş olduğu çözeltilere deriştirme tekniği uygulamıştır. En son elde etmiş olduğu çözeltilerde AAS cihazını kullanarak ağır metal içeriklerini tespit etmiştir.

Yaş kül etme yönteminde; kuru kül etme yönteminde ısıtma işlemleri sonucu görülen kayıplar hemen hemen görülmez. Ancak, bu yöntemdeki en önemli dezavantaj, kullanılacak kimyasal maddelerden gelecek safsızlıkların numuneyi kirltetmesidir. Bitkisel örneklerin çözeltiliye alınmasında $H_2SO_4 - HNO_3 - H_2O_2$ karışımının oldukça hızlı ve rutin analizler için ve bu yöntemde 1/5/1 en uygun olduğu görülmüştür (Demir ve Güçer, 1985). Rooney (1976), kan ve idrar örneklerindeki bizmut için 1/1 oranında karıştırılmış $HNO_3/HClO_4$ karışımını kullanmıştır. Kalay, Dönmez ve Koyuncu (2003) doku örneklerinin bakır, demir, çinko ve mangan düzeylerini belirlemek için örneklere yaş yakma yöntemi uygulamışlardır. Bu yöntemde doku örneklerinin üzerine 4/2 oranında HNO_3/H_3PO_4 ekleyerek berrak çözeltilerini elde etmişlerdir. Burguera (1983), idrarda kadmiyum yapabilmek için hidroksilamin, sodyum-potasyum tartarat, potasyum ferrosiyaniür ve tartarik asitle pH 10,5'de muamele edip dithizon/kloroform ekstraksiyonu ile doğrudan spektrofotometrik olarak analizlemeyi tercih etmektedir.

San soni ve Panday (1981), biyolojik sistemlerde eser element tayinleri için uygulanan yaş kül etme, kuru kül etme ve öteki yöntemleri ayrıntılı bir şekilde incelemiştir.

Aydın ve arkadaşları (2005) baharat ve şifalı otlardan belli bazı elementlerin çözeltiye alma işlemini mikro dalga yöntemini kullanarak yapmışlardır. Yine Yıldız ve arkadaşları(2005) mantarların eser metal içeriğinin belirlenmesi amacıyla nitrik asit ile mikrodalgada çözünürleştirme işlemini gerçekleştirmişlerdir. Çolak ve arkadaşları (2005) hazır çorbaların metal içeriklerinin belirlenmesi için mikro dalga çözünürleştirme işleminin yanı sıra diğer çözünürleştirme işlemlerini de kullanmışlardır.

Mihrican Erdem 2005 yılında yapmış olduğu çalışmada katı faz ekstraksiyonu kullanarak çevre örneklerinden çinkoyu derişik bir biçimde ekstrakte etmiş ve bu şekilde elde ettiği çözeltilerin analizini spektrofotometre cihazı kullanarak yapmıştır.

Ali İhsan İlhan ve arkadaşları hava kirliliği ve asit yağmurlarının çevre ve insan sağlığı üzerine etkilerini incelemişler ve bu incelemeyi yaparken kirliliğe sebep olan elementler hakkında bilgiler vermişlerdir.

Son yıllarda zaman zaman karşılaşılan ayırma problemlerine, süperkritik akışkanlarla çözüm getirilebilmektedir Süperkritik akışkanların başlıca özelliği, bu tür akışkanların çözme gücünün yoğunluk değişimi ile kontrol edilebilmesidir. Süperkritik akışkanın çözünürlüğü, yoğunluğu ve difüzyonu yüksektir. İlk analitik uygulamaları son yıllarda geliştirilmiş olmakla birlikte, gıda, kimya sanayi (polimer, eczacılık, atık giderimi) vb. pekçok endüstriyel alanda kullanılma girmiştir. Süperkritik akışkanların, ekstraksiyon (Supercritical Fluid Extraction,SFE) ve kromatografi (Supercritical Fluid Chromatography, SFC) olmak üzere iki uygulama alanı bulunmaktadır. Süperkritik akışkan ekstraksiyonunun son çalışmaları, katı ve sıvı materyellerden lantanitler ve aktinitlerin çeşitli çözücüler içeren CO₂ ile etkili bir şekilde ekstrakte edilebildiğini göstermektedir. Hiç sönmez ve arkadaşları SFE ile yapılan bazı çalışmalara makalelerinde yer vermişlerdir.

Mustafa Demir 1986 yılında yaptığı çalışmasında toprak örneklerinde Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn tayinlerini gerçekleştirmek için topladığı toprak örneklerini öncelikle yaş yakma işlemi ile çözünürleştirmiştir. Daha eser miktarlardaki örneğin Pb Ni gibi elementleri deriştirmek amacıyla aktif karbon ve benzeri deriştirme tekniklerini kullanmıştır. En son elde ettiği bu çazeltelerin analizini AAS' de gerçekleştirmiştir. Eser miktarlardaki elementlerin miktarlarını daha iyi tespit edebilmel için düşük düzeydeki elementlerin analizinde halka tekniğini uygulamıştır.

3.MATERYAL VE METOT

3.1 MATERYAL

3.1.1 Kullanılan Cihazlar

3.1.1.1 AAS (Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi)

Bu çalışmada ağır metallerin tayini Shimadzu AA 6800 marka atomik absorbsiyon spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Analizler hem alev başlığı hem de grafit fırın (GFA-EX7) kullanılarak yapılmıştır. Çalışmada her elemente özgü oyuk katot lambası kullanılmıştır. Çalışma koşulları **Çizelge 3.1** ve **3.2**'de Grafit fırın için sıcaklık programı **Çizelge 3.3**'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1 Alevli AAS için çalışma koşulları

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Toplam Gaz Akış Hızı Hava - Asetilen Air-C ₂ H ₂ (L/dk)
Cu	324,8 nm	0,5 nm	8 mA	2 L/dk
Fe	248,3 nm	0,2 nm	12 mA	2,2 L/dk
Zn	213,9 nm	0,5 nm	8 mA	2 L/dk

Çizelge 3. 2 Grafit Fırınli AAS için Çalışma Koşulları

Element	Dalga Boyu (nm)	Yarık Genişliği (nm)	Lamba Akımı (mA)	Enjeksiyon Hacmi (µL)	Zemin Düzeltme Modu
Pb	283,3 nm	0,5 nm	10 mA	20 µL	BGC-D ₂
Cd	228,8 nm	0,5 nm	8 mA	20 µL	BGC-D ₂

Çizelge 3.3 Grafit Fırın için Sıcaklık Programı

Aşama	Sıcaklık(⁰ C)	Zaman (sec)	Isınma	Örnekleme
1	120	20	Hızlı yükselme	Kapalı
2	250	10	Hızlı yükselme	Kapalı
3	300	10	Adım	Kapalı
4	1800	3	Adım	Açık

3.1.1.2 Analitik Terazı

Tartımlarda Shimadzu BX300 marka terazi kullanılmıştır.

3.1.1.3 Yakma Ünitesi

Toplanan örneklere uygulanan yaş yakma işlemi Behr (LaborTechnik) Inkjel-M marka infrared ısıtmalı yakma ünitesinde gerçekleştirilmiştir.

3.1.2 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Kullanılan kimyasal maddeler ve bu maddelere ait bazı özellikler **Çizelge 3.4**'de verilmiştir

Çizelge 3. 4 Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan Kimyasal	Markası ve kodu	Konsantrasyonu veya Saflığı	Özelliği
Standart Kadmiyum Çözeltisi	Merck 1.19777	1000 ppm	0,5 mol/L HNO ₃ ' de çözülmüş Cd(NO ₃) ₂
Standart Bakır Çözeltisi	Merck 1.19786	1000 ppm	0,5 mol/L HNO ₃ ' de çözülmüş Cu(NO ₃) ₂
Standart Demir Çözeltisi	Merck 1.19781	1000 ppm	0,5 mol/L HNO ₃ ' de çözülmüş Fe(NO ₃) ₂
Standart Kurşun Çözeltisi	Merck 1.19776	1000 ppm	0,5 mol/L HNO ₃ ' de çözülmüş Pb(NO ₃) ₂
Standart Çinko Çözeltisi	Merck 1.19706	1000 ppm	0,5 mol/L HNO ₃ ' de çözülmüş Zn(NO ₃) ₂
Nitrik Asit	Riedelde Haen 07006	% 65 (w/v)	Kromatografik Saflıkta
Perklorik Asit	Merck 1.00519	% 70-72 (w/v)	Kromatografik Saflıkta
Sülfirik Asit	Merck 1.00713	% 95-98 (w/v)	Kromatografik Saflıkta
Palladium Nitrat Çözeltisi	Merck 1.07289	10 g/L	% 15 HNO ₃ 'de çözülmüş Pd(NO ₃) ₂

3.1.3 Yardımcı Malzemeler

Ölçümlere yardımcı olarak değişik büyüklükte cam pipet, beher, mezür, balon joje, huni ve benzeri cam malzeme kullanılmıştır.

Filtre Kağıdı: 388 nolu Macherey-Nagel Siyah band 125 mm

3.2 İşlemler

3.2.1 Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

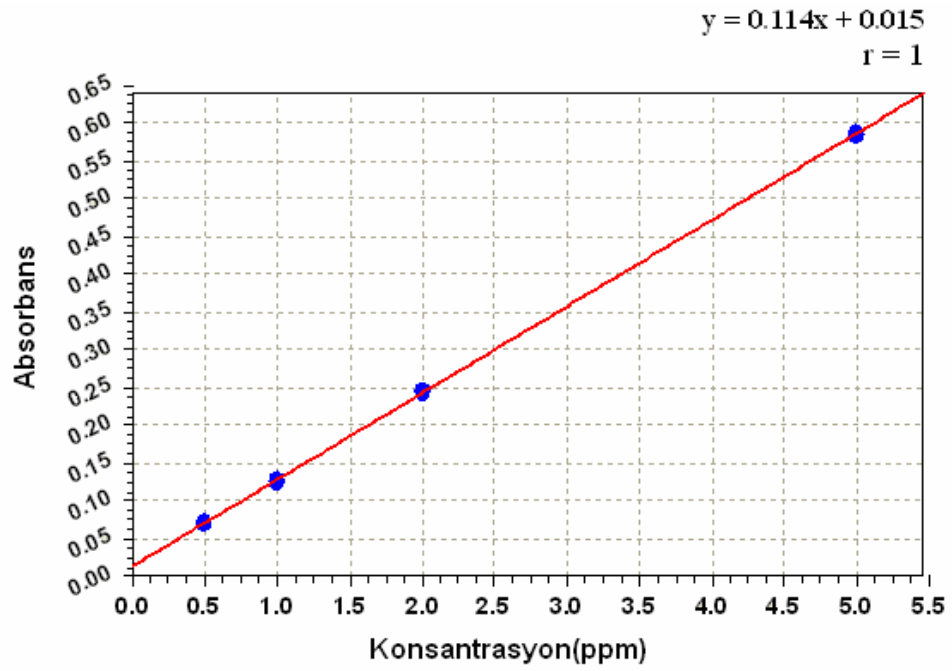
Çalışılan her bir elementin kalibrasyon eğrisini oluşturmak için **Çizelge 3.5'** de verilen derişimlerde olmak üzere 4 standart çözelti kullanılmıştır. Bu çözeltiler 1000 ppm'lik hazır element çözeltilerinden uygun miktarda sıvı alınarak ve % 1' lik HNO₃ çözeltisi ile uygun seyreltme işlemi gerçekleştirilerek hazırlanmıştır.

Çizelge 3.5 Kalibrasyon eğrisi için kalibrasyon çözelti derişimleri ve okunan absorbens değerleri

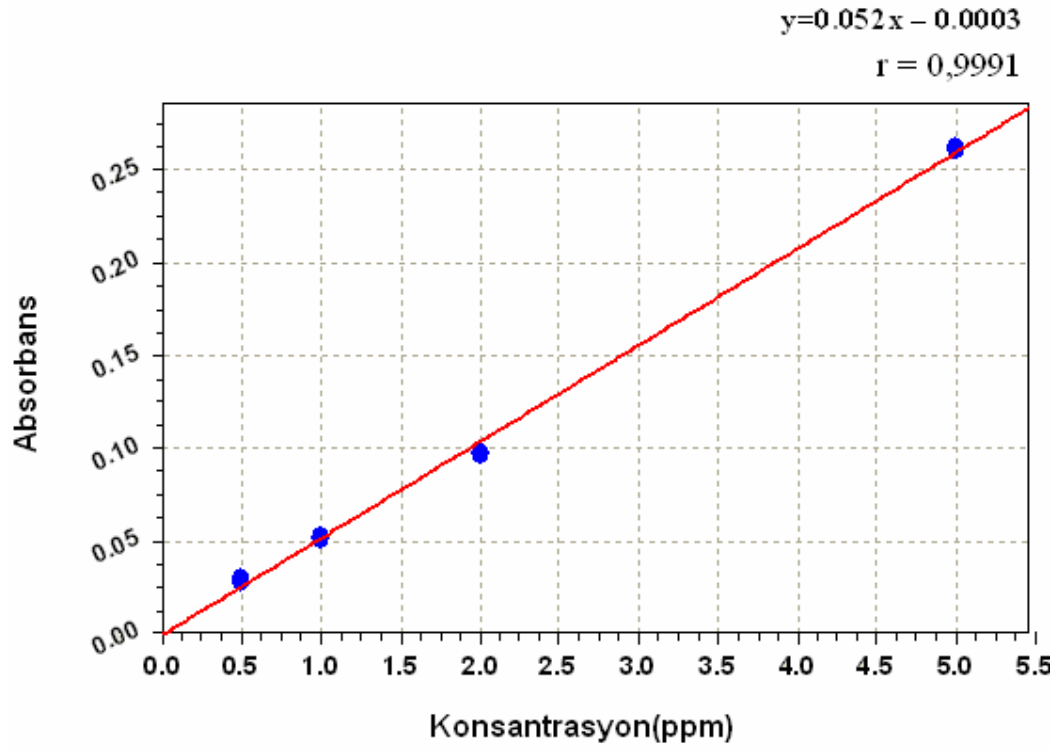
Element Adı	Derişim	Absorbans Değeri(n=2)
Bakır (Cu)	0,5 ppm	0,0714
	1 ppm	0,1277
	2 ppm	0,2458
	5 ppm	0,5861
Demir (Fe)	0.5 ppm	0.0294
	1 ppm	0.0526
	2 ppm	0.0972
	5 ppm	0.2621
Çinko (Zn)	0,5 ppm	0.2364
	1 ppm	0.4236
	2 ppm	0.781
	3 ppm	1.168
Kurşun (Pb)	1 ppb	0.0278
	2 ppb	0.0547
	3 ppb	0.0854
	4 ppb	0.1178
Kadmiyum (Cd)	0,1 ppb	0.0312
	0,2 ppb	0.0646
	0,4 ppb	0.1211
	0,5 ppb	0.1536

3.2.2 Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması

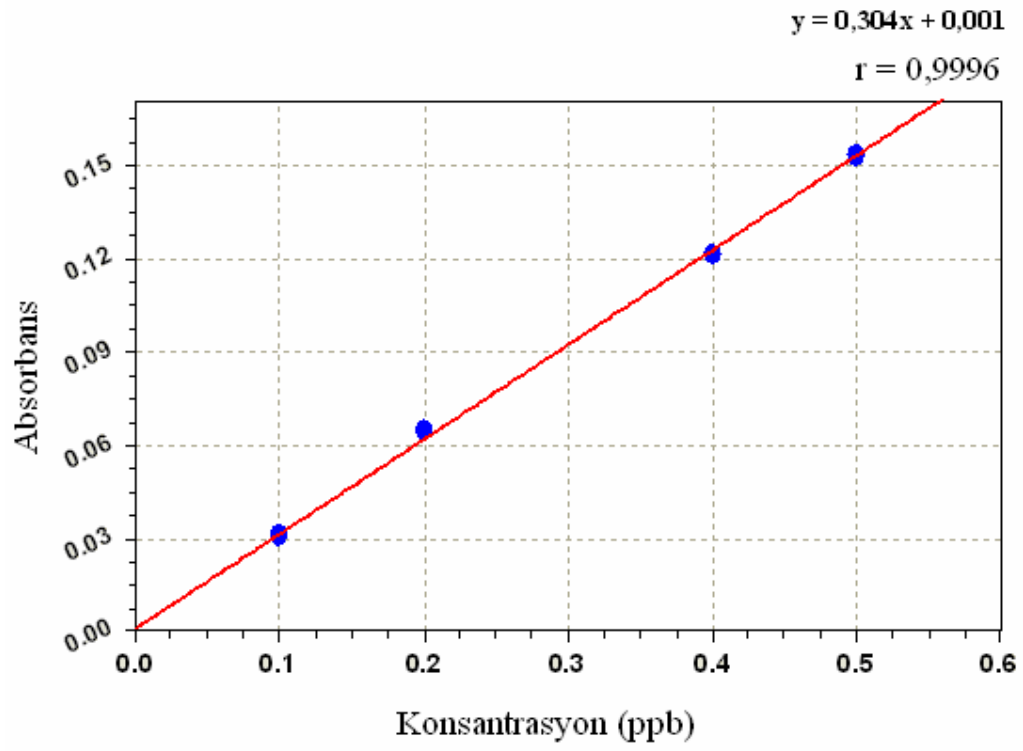
Hazırlanan standart Cd, Cu, Fe, Pb, Zn çözeltilerinin Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresinde Alev Başlığı ve Grafit Fırın kullanılarak absorbands değerleri okunmuş ve çözelti derişimine karşı absorbands değerleri grafiğe geçirilerek **Şekil 3.1** – **Şekil 3.2'** deki kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir.



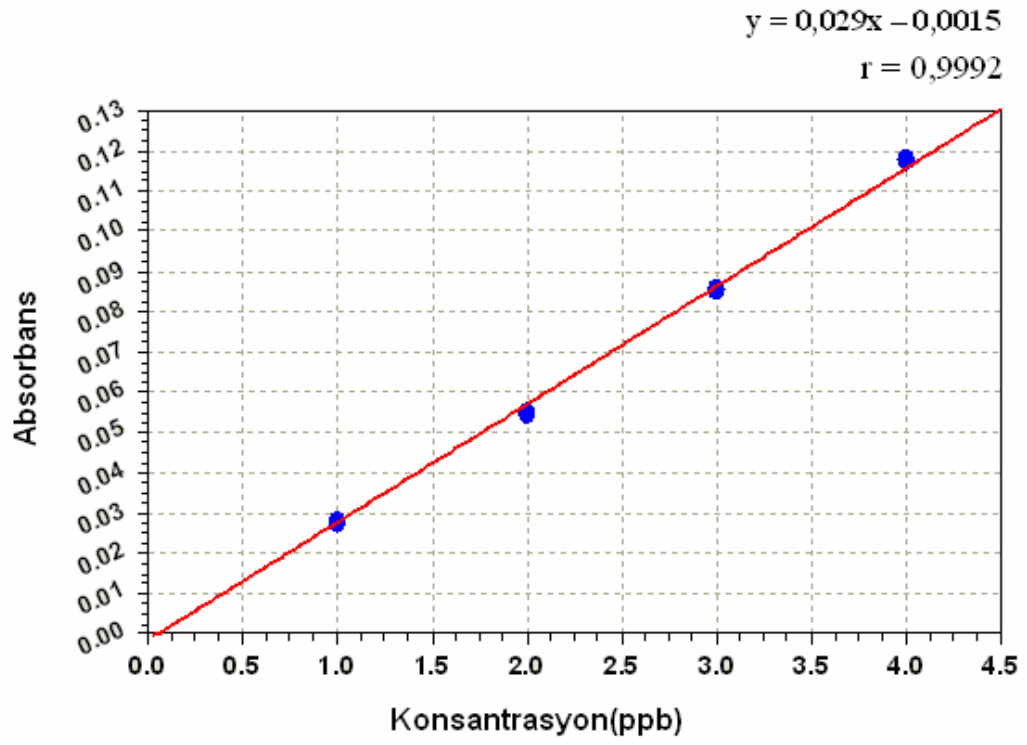
Şekil 3. 1 Bakır (Cu) için kalibrasyon eğrisi



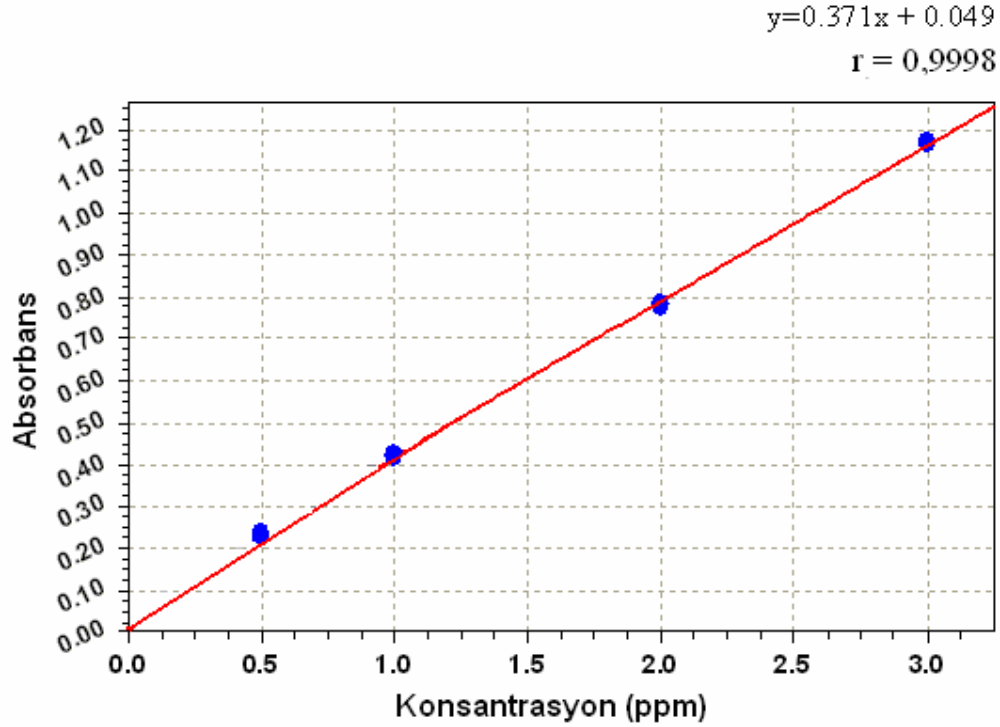
Şekil 3.2 Demir (Fe) için kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.3 Kadmiyum (Cd) için kalibrasyon eğrisi



Şekil 3. 4 Kurşun(Pb) için kalibrasyon eğrisi

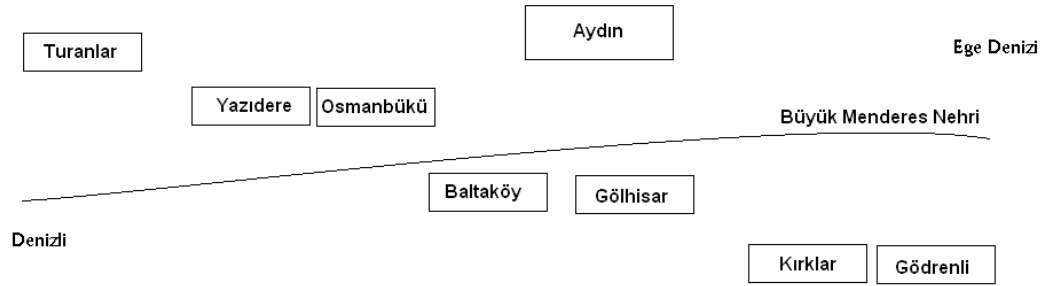


Şekil 3.5 Çinko (Zn) için kalibrasyon eğrisi

3.3 Meyve ve Sebze Örneklerinde Ağır Metal Tayini

3.3.1 Örneklerin Temini

Büyük Menderes Nehri ile sulama yapılan köylerden ürünler ve toprak örnekleri Eylül 2007 tarihinde toplanmıştır. Bu köyler Gödrenli, Baltaköy, Gölhisar, Kırklar, Yazıdere, Osmanbükü, Turanlardır. Toplanan ürünler ise biber, patlıcan, mısır, börülce, ıspanak, banya, fasulye, domates ve karpuz gibi ürünlerdir. Ürünler yukarıda sayılan 7 köyden toplanmıştır. Bunların bazılarında tek bahçeden, bazılarında ise iki veya üç ayrı bahçeden örnekler alınmıştır. Menderes nehri ile sulama yapılan ve örneklerin toplandığı köyler şematik olarak Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3. 6 Büyük Menderes Nehri' ne yakın köylerin şematik gösterimi

3.3.2 Örneklerin Çözünürleştirilmesi

Toplanan örneklerin üzerindeki toprak ve benzeri yabancı maddelerin temizlenmesi için önce musluk suyu ile iyice yakanmış ve daha sonra bu örnekler ultra saf sudan geçirilerek musluk suyundan gelebilecek ağır metal kirliliklerinin bertaraf edilmesi sağlanmıştır. Daha sonra örnekler kendi hallerine bırakılarak kurumaları beklenmiştir. Kurutulan örnekler aynı yapıya sahip oldukları için aynı yöntem ile yaş yakma işlemi uygulanmıştır.

Yaş Yakma İşlemi:

Bu işlem TSE 'ye göre gerçekleştirilmiştir. Üzerindeki suyu kurutulan örneklerden yaklaşık 5'er gram tartılarak Kjeldahl tüplerine aktarılmış ve örneklerin üzerine 21 mL HNO₃, 3 mL HClO₄ ve 3 mL H₂SO₄ ilave edilmiş ve infrared ısıtmanın uygulandığı yakma ünitesine yerleştirilmiştir. Yakma ünitesinin aparatı olan düzenek tüplerin üzerine kapatılarak asit buharlarının yoğunlaşarak tekrar çözeltinin içerisine damlaması sağlanmış ve böylelikle asit kaybı önlenmiştir. Yakma işlemi yaklaşık 2 saat ve % 80'lik ısıtma gücü ile yapılmıştır. Çözeltiler yeşil bir renk aldığı anda ısıtma işlemi durdurulmuş ve soğumaya bırakılmıştır. Soğumaya bırakılan çözeltiler berraklaşmıştır. Berraklaşan çözeltiler 100 mL'lik balon jöjeye süzölmüş ve ultra saf su kullanılarak 100 mL'ye seyreltilmiştir.

3.3.3 Örnek Çözeltilerinin Saklanması

Yukarıdaki şekilde hazırlanan örnek çözeltilerinin ağır metal analizleri gerçekleştirilinceye kadar buzdolabında 2-4⁰C sıcaklıkta ağızları sıkı bir şekilde kapatılarak ve plastik, steril saklama kaplarında tutulmuştur. Ancak mümkün olan en kısa sürede analizler gerçekleştirilmiştir.

4.BULGULAR veTARTIŞMA

4.1BULGULAR

Toplanan ürünlerin AAS'de analizlenmesi sonucunda elde edilen absorbanslar cihaza analiz öncesinde verilen standart çözeltilerin absorbansları ile cihazın çizmiş olduğu kalibrasyon eğrisine göre derişime çevrilmiş ve tartım değerlerinin de girilmesi yolu ile gerçek derişimler hesaplanmıştır. Aşağıdaki çizelgede verilen derişim değerleri tartım değerlerindeki kullanılması sonucu cihazın kalibrasyon eğrisine göre hesaplanmış gerçek derişimlerdir.

Çizelge 4.1 Menderes nehri ile sulanan köylerden toplanan ürünlerde Fe elementi için bulunan sonuçlar (ppm düzeyinde)

	Börülce	Bamya	Mısır	Biber	Ispanak	Patlıcan	Domates	Karpuz	Fasulye
Kırklar-1	15,19	23,29	10,80	8,77	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Gödrenli-1	24,42	Ö.A	16,53	18,75	204,01	16,81	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Gödrenli-2	Ö.A	Ö.A	8,22	27,10	326,72	Ö.A.	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Göhlhisar-1	116,57	Ö.A	10,40	16,75	319,95	19,72	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Göhlhisar-2	73,10	Ö.A	9,46	18,40	Ö.A	13,43	5,56	13,44	Ö.A
Göhlhisar-3	335,45	120,19	10,19	75,74	Ö.A	12,16	55,69	Ö.A	Ö.A
Baltaköy-1	Ö.A	Ö.A	16,23	Ö.A	387,41	Ö.A	Ö.A	Ö.A	57,35
Baltaköy-2	93,94	Ö.A	63,48	10,72	Ö.A	11,78	9,70	Ö.A	Ö.A
Baltaköy-3	Ö.A	391,83	11,11	170,48	440,77	28,79	28,75	TEDB	Ö.A
Osmanbükü	Ö.A	58,84	Ö.A	53,31	Ö.A	29,91	10,93	Ö.A	34,91
Yazidere-1	Ö.A	41,76	19,71	Ö.A	408,24	Ö.A	Ö.A	Ö.A	33,56
Yazidere-2	Ö.A	Ö.A	Ö.A	95,90	439,84	25,35	13,42	Ö.A	Ö.A
Yazidere-3	Ö.A	Ö.A	17,76	53,24	412,97	173,12	Ö.A	TEDB	Ö.A
Turanlar-1	Ö.A	Ö.A	Ö.A	50,74	Ö.A	38,59	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Turanlar-2	Ö.A	65,34	12,70	115,22	Ö.A	110,37	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Turanlar-3	Ö.A	Ö.A	Ö.A	135,49	Ö.A	134,68	69,95	Ö.A	Ö.A
Ortalama	109,78	116,88	17,22	60,76	367,49	51,23	27,71	4,55	41,94
Standart Sapma	117,31	138,59	15,03	51,21	80,51	55,43	25,39	7,70	13,36

Ö.A: Örnek Alınmamıştır

TEDB: Tayin edilebilir düzeyde(0,1ppm) bulunamamıştır.

Absorbans ölçümü için n=2

Çizelge 4.2 Menderes nehri ile sulanmayan bölgelerden toplanan ürünlerde Fe elementi için bulunan sonuçlar (ppm düzeyinde)

	Börülce	Bamya	Mısır	Biber	Ispanak	Patlıcan	Domates	Karpuz	Fasulye
Üçgözler	Ö.A	Ö.A	Ö.A	17,76	Ö.A	15,33	13,54	Ö.A	Ö.A
Emirdoğan-1	Ö.A	Ö.A	13,89	Ö.A	250,31	Ö.A	Ö.A	11,48	Ö.A
Emirdoğan-2	58,63	34,05	Ö.A	Ö.A	286,57	14,23	Ö.A	Ö.A	17,49
Umurlu	Ö.A	Ö.A	Ö.A	53,14	Ö.A	31,89	16,12	8,47	25,97
Serçeköy-1	35,73	38,69	19,96	Ö.A	Ö.A	12,63	28,95	52,87	Ö.A
Serçeköy-2	11,57	46,80	45,45	24,66	39,77	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A

Ortalama	35,31	39,85	26,43	31,85	192,22	18,52	19,54	24,27	21,73
Standart Sapma	23,53	6,45	16,75	18,75	133,26	8,98	8,25	24,81	6,00

Ö.A: Örnek Alınmamıştır
Absorbans ölçümü için n=2

Çizelge 4.3 Menderes nehri ile sulanan köylerden toplanan ürünlerde Pb elementi için bulunan sonuçlar (ppb düzeyinde)

	Börülce	Bamya	Mısır	Biber	Ispanak	Patlıcan	Domates	Karpuz	Fasulye
Kırklar-1	22,44	18,70	12,45	9,54	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Gödrenli-1	25,77	Ö.A	13,18	18,54	30,30	16,25	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Gödrenli-2	Ö.A	Ö.A	7,41	13,31	27,94	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Göhlisar-1	9,42	Ö.A	6,40	5,63	26,58	4,91	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Göhlisar-2	11,13	Ö.A	9,60	TEDB	Ö.A	3,26	TEDB	16,64	Ö.A
Göhlisar-3	TEDB	74,64	29,68	100,93	Ö.A	TEDB	96,18	Ö.A	Ö.A
Baltaköy-1	Ö.A	Ö.A	17,33	Ö.A	95,75	Ö.A	Ö.A	Ö.A	34,95
Baltaköy-2	48,07	Ö.A	17,11	14,83	Ö.A	5,71	40,01	Ö.A	Ö.A
Baltaköy-3	Ö.A	TEDB	115,04	36,91	TEDB	86,91	11,79	TEDB	Ö.A
Osmanbükü	Ö.A	TEDB	Ö.A	TEDB	Ö.A	TEDB	TEDB	Ö.A	TEDB
Yazıdere-1	Ö.A	TEDB	42,69	Ö.A	TEDB	Ö.A	Ö.A	Ö.A	91,94
Yazıdere-2	Ö.A	Ö.A	Ö.A	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A
Yazıdere-3	Ö.A	Ö.A	TEDB	TEDB	43,11	TEDB	Ö.A	TEDB	Ö.A
Turanlar-1	Ö.A	Ö.A	Ö.A	TEDB	Ö.A	TEDB	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Turanlar-2	Ö.A	TEDB	TEDB	TEDB	Ö.A	TEDB	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Turanlar-3	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A	TEDB	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A
Ortalama	19,49	15,62	22,59	15,41	24,90	9,81	19,53	5,61	42,33
Standart Sapma	18,12	13,15	8,73	6,68	21,35	11,42	0,00	11,70	40,30

Ö.A: Örnek Alınmamıştır

TEDB: Tayin edilebilir düzeyde(0,1ppb) bulunamamıştır.

Absorbans ölçümü için n=2

Çizelge 4.4 Menderes nehri ile sulanmayan bölgelerden toplanan ürünlerde Pb elementi için bulunan sonuçlar (ppb düzeyinde)

	Börülce	Bamya	Mısır	Biber	Ispanak	Patlıcan	Domates	Karpuz	Fasülye
Üçgözler	Ö.A	Ö.A	Ö.A	TEDB	Ö.A	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A
Emirdoğan-1	Ö.A	Ö.A	TEDB	Ö.A	TEDB	Ö.A	Ö.A	TEDB	Ö.A
Emirdoğan-2	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A	TEDB
Umurlu	Ö.A	Ö.A	Ö.A	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
Serçeköy-1	TEDB	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A
Serçeköy-2	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A	Ö.A	TEDB	TEDB

Ortalama	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
Standart Sapma	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Ö.A: Örnek Alınmamıştır

TEDB: Tayin edilebilir düzeyde(0,1ppb) bulunamamıştır.

Absorbans ölçümü için n=2

Çizelge 4.5 Menderes nehri ile sulanan köylerden toplanan ürünlerde Cd elementi için bulunan sonuçlar (ppb düzeyinde)

	Börülce	Bamya	Mısır	Biber	Ispanak	Patlıcan	Domates	Karpuz	Fasulye
Kırklar-1	0,21	2,09	1,47	1,65	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Gödrenli-1	0,69	Ö.A	0,41	3,29	15,39	1,84	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Gödrenli-2	Ö.A	Ö.A	0,79	2,79	1,18	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Göhlhisar-1	0,58	Ö.A	0,62	1,24	5,34	0,72	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Göhlhisar-2	0,78	Ö.A	0,66	0,77	Ö.A	1,36	0,35	3,61	Ö.A
Göhlhisar-3	0,34	2,60	0,50	1,81	Ö.A	0,85	2,25	Ö.A	Ö.A
Baltaköy-1	Ö.A	Ö.A	1,22	Ö.A	11,48	Ö.A	Ö.A	Ö.A	0,37
Baltaköy-2	10,73	Ö.A	8,55	11,90	Ö.A	11,44	3,25	Ö.A	Ö.A
Baltaköy-3	Ö.A	1,99	0,51	2,98	10,63	2,77	2,34	TEDB	Ö.A
Osmanbükü	Ö.A	TEDB	Ö.A	TEDB	Ö.A	TEDB	TEDB	Ö.A	TEDB
Yazdere-1	Ö.A	7,63	TEDB	Ö.A	2,85	Ö.A	Ö.A	Ö.A	9,11
Yazdere-2	Ö.A	Ö.A	Ö.A	6,41	19,39	1,42	TEDB	Ö.A	Ö.A
Yazdere-3	Ö.A	Ö.A	TEDB	5,62	15,40	TEDB	Ö.A	TEDB	Ö.A
Turanlar-1	Ö.A	Ö.A	Ö.A	5,36	Ö.A	2,46	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Turanlar-2	Ö.A	10,45	TEDB	2,60	Ö.A	2,78	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Turanlar-3	Ö.A	Ö.A	Ö.A	7,30	Ö.A	5,02	TEDB	Ö.A	Ö.A
Ortalama	2,22	4,14	1,25	3,84	10,21	2,57	1,21	1,27	3,19
Standart Sapma	4,17	3,99	2,34	3,18	6,54	3,11	1,35	2,03	5,13

Ö.A: Örnek Alınmamıştır

TEDB: Tayin edilebilir düzeyde(0,1ppb)bulunamamıştır.

Absorbans ölçümü için n=2

Çizelge 4.6 Menderes nehri ile sulanmayan bölgelerden toplanan ürünlerde Cd elementi için bulunan sonuçlar (ppb düzeyinde)

	Börülce	Bamya	Mısır	Biber	Ispanak	Patlıcan	Domates	Karpuz	Fasulye
Üçgözler	Ö.A	Ö.A	Ö.A	TEDB	Ö.A	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A
Emirdoğan-1	Ö.A	Ö.A	TEDB	Ö.A	TEDB	Ö.A	Ö.A	TEDB	Ö.A
Emirdoğan-2	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A	TEDB
Umurlu	Ö.A	Ö.A	Ö.A	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
Serçeköy-1	TEDB	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A
Serçeköy-2	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	Ö.A	Ö.A	Ö.A	TEDB	TEDB

Ortalama	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB	TEDB
Standart Sapma	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Ö.A: Örnek Alınmamıştır

TEDB: Tayin edilebilir düzeyde(0,1ppb)bulunamamıştır.

Absorbans ölçümü için n=2

Çizelge 4.7 Menderes nehri ile sulanan köylerden toplanan ürünlerde Cu elementi için bulunan sonuçlar (ppm düzeyinde)

	Börülce	Bamya	Mısır	Biber	Ispanak	Patlıcan	Domates	Karpuz	Fasulye
Kırklar-1	2,48	2,18	0,75	1,42	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Gödrenli-1	5,44	Ö.A.	1,60	2,44	1,17	47,42	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Gödrenli-2	Ö.A	Ö.A	0,58	1,85	0,65	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Göhlisar-1	2,06	Ö.A	1,47	1,57	1,22	0,92	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Göhlisar-2	3,94	Ö.A	1,02	1,85	Ö.A	1,32	1,39	1,37	Ö.A
Göhlisar-3	6,82	2,56	1,22	2,64	Ö.A	2,41	1,72	Ö.A	Ö.A
Baltaköy-1	Ö.A	Ö.A	2,08	Ö.A	2,81	Ö.A	Ö.A	Ö.A	1,90
Baltaköy-2	2,72	Ö.A	3,50	1,69	Ö.A	2,39	1,51	Ö.A	Ö.A
Baltaköy-3	Ö.A	1,82	1,83	1,99	2,33	1,43	1,34	0,76	Ö.A
Osmanbükü	Ö.A	1,63	Ö.A	2,40	Ö.A	1,93	1,38	Ö.A	1,50
Yazdere-1	Ö.A	1,72	1,46	Ö.A	1,46	Ö.A	Ö.A	Ö.A	2,06
Yazdere-2	Ö.A	Ö.A	Ö.A	3,07	2,68	2,60	1,89	Ö.A	Ö.A
Yazdere-3	Ö.A	Ö.A	1,92	1,75	2,52	1,99	Ö.A	0,68	Ö.A
Turanlar-1	Ö.A	Ö.A	Ö.A	2,23	Ö.A	1,93	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Turanlar-2	Ö.A	3,04	1,61	3,04	Ö.A	2,32	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Turanlar-3	Ö.A	Ö.A	Ö.A	2,63	Ö.A	1,91	2,36	Ö.A	Ö.A

Ortalama	3,91	2,16	1,59	2,18	1,86	5,71	1,66	0,94	1,82
Standart Sapma	1,88	0,38	0,76	0,53	0,82	13,14	0,37	0,38	0,29

Ö.A: Örnek Alınmamıştır.

Absorbans ölçümü için n=2

Çizelge 4.8 Menderes nehri ile sulanmayan bölgelerden toplanan ürünlerde Cu elementi için bulunan sonuçlar (ppm düzeyinde)

	Börülce	Bamya	Mısır	Biber	Ispanak	Patlıcan	Domates	Karpuz	Fasulye
Üçgözler	Ö.A	Ö.A	Ö.A	1,23	Ö.A	0,75	0,45	Ö.A	Ö.A
Emirdoğan-1	Ö.A	Ö.A	0,69	Ö.A	1,03	Ö.A	Ö.A	0,39	Ö.A
Emirdoğan-2	1,25	1,32	Ö.A	Ö.A	0,65	0,63	Ö.A	Ö.A	0,42
Umurlu	Ö.A	Ö.A	Ö.A	1,45	1,28	0,13	0,43	0,27	1,29
Serçeköy-1	0,89	1,26	1,05	Ö.A	Ö.A	0,22	0,75	Ö.A	Ö.A
Serçeköy-2	0,48	0,56	1,32	0,92	Ö.A	Ö.A	Ö.A	0,53	0,78

Ortalama	0,87	1,05	1,02	1,20	0,99	0,43	0,54	0,40	0,83
Standart Sapma	0,39	0,42	0,32	0,27	0,32	0,30	0,18	0,13	0,44

Ö.A: Örnek Alınmamıştır

Absorbans ölçümü için n=2

Çizelge 4.9 Menderes nehri ile sulanan köylerden toplanan ürünlerde Zn elementi için bulunan sonuçlar (ppm düzeyinde)

	Börülce	Bamya	Mısır	Biber	Ispanak	Patlıcan	Domates	Karpuz	Fasulye
Kırklar-1	6,73	10,71	7,77	2,20	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Gödrenli-1	10,63	Ö.A	7,79	3,02	2,87	1,47	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Gödrenli-2	Ö.A	Ö.A	9,27	2,88	2,34	Ö.A	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Göhlhisar-1	10,52	Ö.A	8,04	1,65	5,58	1,72	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Göhlhisar-2	10,93	Ö.A	4,65	1,78	Ö.A	2,34	1,40	1,45	Ö.A
Göhlhisar-3	17,26	5,59	5,14	3,42	2,64	Ö.A	2,13	Ö.A	Ö.A
Baltaköy-1	Ö.A	Ö.A	13,28	Ö.A	15,72	Ö.A	Ö.A	Ö.A	4,59
Baltaköy-2	9,98	Ö.A	36,11	4,14	Ö.A	5,74	3,69	Ö.A	Ö.A
Baltaköy-3	Ö.A	16,15	17,77	5,08	10,89	3,27	4,07	2,07	Ö.A
Osmanbükü	Ö.A	4,87	Ö.A	4,16	Ö.A	2,72	2,31	Ö.A	3,95
Yazdere-1	Ö.A	4,66	17,28	Ö.A	5,99	Ö.A	Ö.A	Ö.A	7,40
Yazdere-2	Ö.A	Ö.A	Ö.A	5,92	7,77	5,30	3,59	Ö.A	Ö.A
Yazdere-3	Ö.A	Ö.A	14,97	2,98	8,44	3,85	Ö.A	1,55	Ö.A
Turanlar-1	Ö.A	Ö.A	Ö.A	3,70	Ö.A	2,75	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Turanlar-2	Ö.A	15,25	14,67	5,58	Ö.A	4,78	Ö.A	Ö.A	Ö.A
Turanlar-3	Ö.A	Ö.A	Ö.A	4,96	Ö.A	3,85	3,90	Ö.A	Ö.A

Ortalama	11,01	9,54	13,06	3,68	6,92	3,44	3,01	1,69	5,31
Standart Sapma	3,43	5,27	8,56	1,37	4,40	1,41	1,05	0,33	1,84

Ö.A: Örnek Alınmamıştır.

Absorbans ölçümü için n=2

Çizelge 4. 10 Menderes nehri ile sulanmayan bölgelerden toplanan ürünlerde Zn elementi için bulunan sonuçlar (ppm düzeyinde)

	Börülce	Bamya	Mısır	Biber	Ispanak	Patlıcan	Domates	Karpuz	Fasulye
Üçgözler	Ö.A	Ö.A	Ö.A	1,46	Ö.A	2,75	2,56	Ö.A	Ö.A
Emirdoğan-1	Ö.A	Ö.A	2,03	Ö.A	2,15	Ö.A	Ö.A	0,75	Ö.A
Emirdoğan-2	3,33	1,96	Ö.A	Ö.A	5,91	Ö.A	Ö.A	Ö.A	3,11
Umurlu	Ö.A	Ö.A	Ö.A	1,23	5,46	2,79	2,16	1,54	2,43
Serçeköy-1	4,98	2,48	2,09	Ö.A	Ö.A	2,94	2,02	Ö.A	Ö.A
Serçeköy-2	4,05	1,43	3,92	4,46	Ö.A	3,79	Ö.A	1,54	2,31

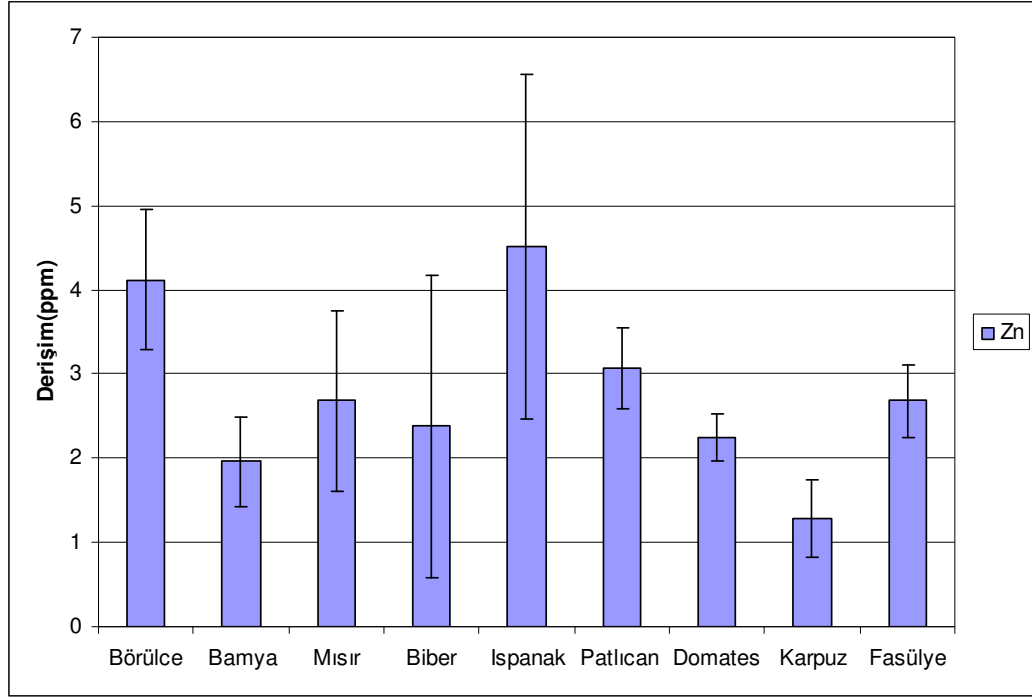
Ortalama	4,12	1,96	2,68	2,38	4,51	3,07	2,25	1,28	2,62
Standart Sapma	0,83	0,53	1,07	1,80	2,05	0,49	0,28	0,46	0,43

Ö.A: Örnek Alınmamıştır

Absorbans ölçümü için n=2

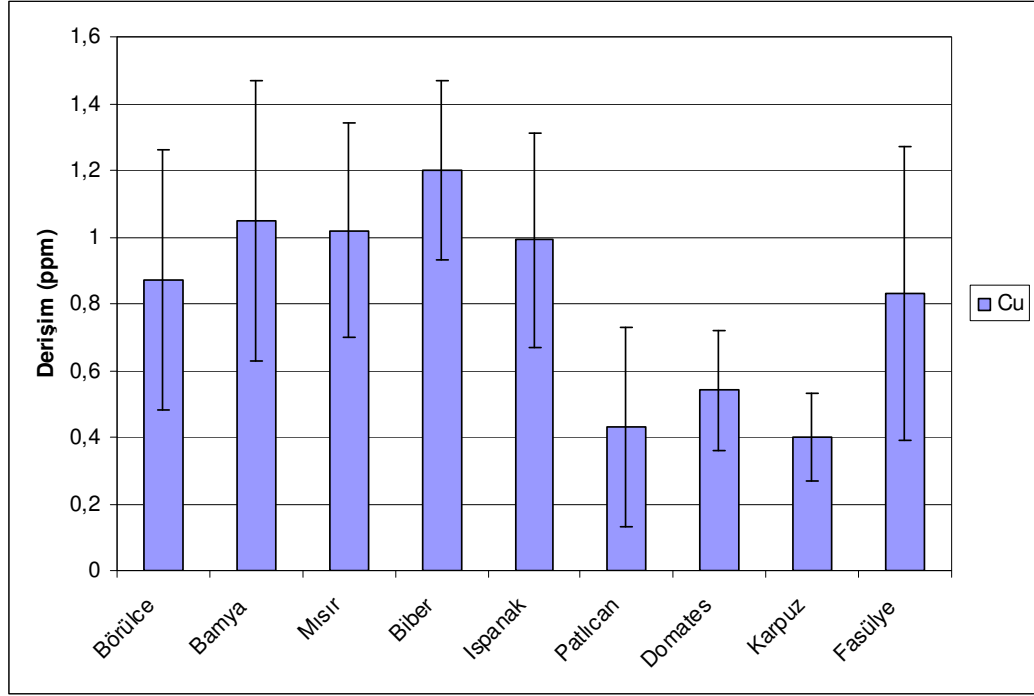
4.2 TARTIŞMA

4.2.1 Sulanmayan Bölgelerdeki Ürünlerde Element Düzeyleri



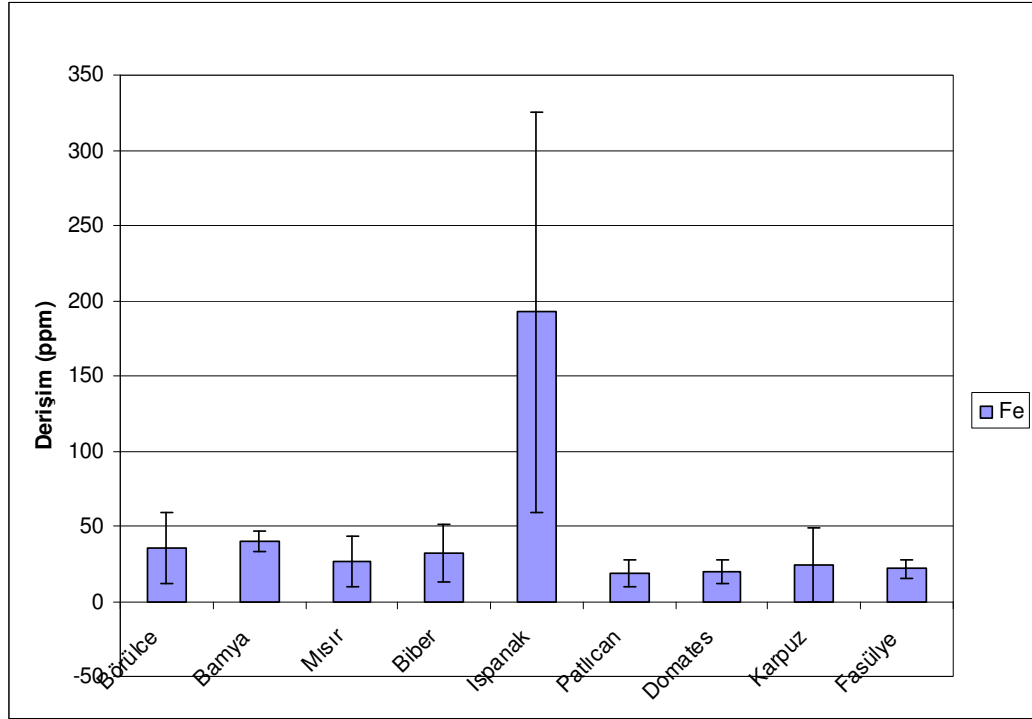
Şekil 4.1 Menderes nehri suyu ile sulanmayan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde çinko düzeyleri

Yukarıdaki grafikte bir iki ürün dışında ürünlerdeki çinko düzeylerinin hemen hemen aynı miktarlarda olduğu görülmektedir. Miktarların aynı olduğu **Tablo 4.10**'daki standart sapmaların düşük değerlerde olmasından da anlaşılmaktadır. Sadece biber ve ıspanakta standart sapma değeri 1'in üzerinde çıkmıştır. Ürünlerdeki çinko düzeyleri 1 ila 4,5 arasında değişmektedir. Çinko miktarı en çok ıspanaktayken karpuzda en düşük miktardadır.



Şekil 4. 2 Menderes nehri suyu ile sulanmayan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde bakır düzeyleri

Grafik **Çizelge 4.8**'deki ortalama değerler kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı ortamlardan farklı ürünler toplanması nedeniyle grafikler oluşturulurken ortalama değerler kullanılmıştır. Bu grafikte sulanmayan bölgelerden toplanan ürünlerdeki bakır düzeyleri verilmektedir. Bakır düzeyleri 0,4 ile 1,2 ppm arasında değişmektedir. En düşük bakır düzeyinin karpuzda en yüksek bakır düzeyinin ise biberde olduğu görülmektedir.

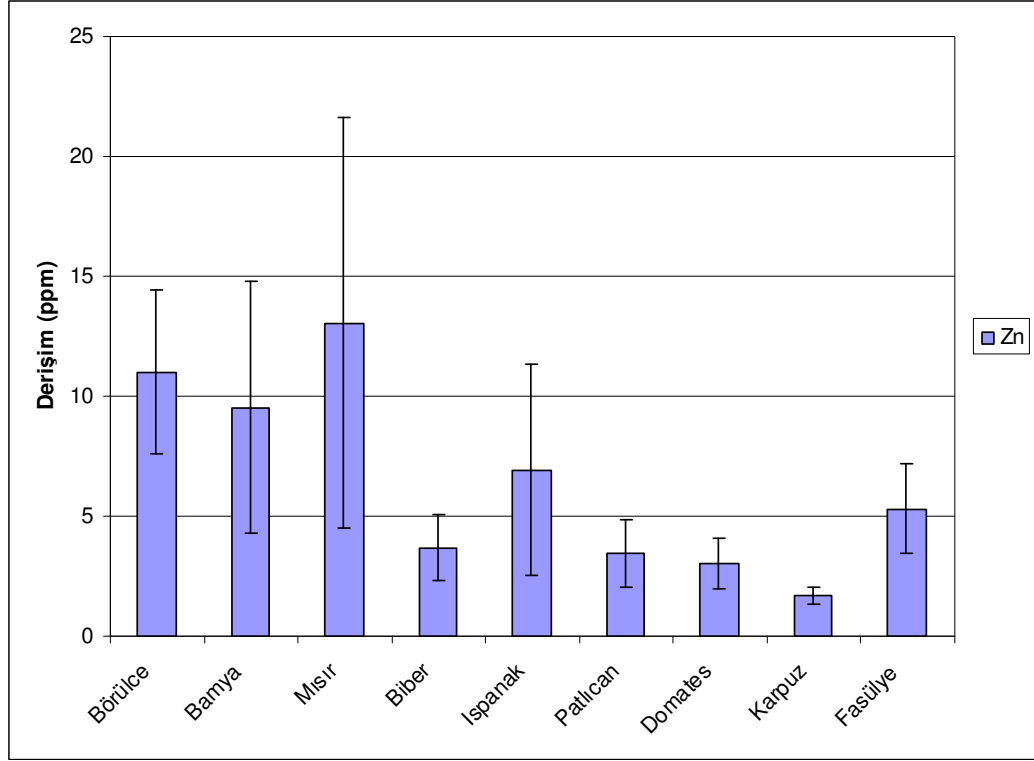


Şekil 4.3 Menderes nehri suyu ile sulanmayan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde demir düzeyleri

Grafik **Çizelge 4.2**'deki ortalama değerler kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı ortamlardan farklı ürünler toplanması nedeniyle grafikler oluşturulurken ortalama değerler kullanılmıştır. Bu grafikte sulanmayan bölgelerden toplanan ürünlerdeki demir düzeyleri verilmektedir. Demir düzeyleri 18 ile 193 ppm arasında değişmektedir. En düşük demir düzeyinin patlıcanda en yüksek demir düzeyinin ise ıspanakta olduğu görülmektedir. Ancak ıspanak zaten demir bakımından zengin bir ürün olduğundan bu ürün göz ardı edildiğinde diğer ürünlerdeki demir miktarlarının aynı düzeyde olduğu grafikten gözlenmektedir. Demirin besleyici bir element olması nedeniyle ıspanak hariç diğer ürünlerdeki miktarların düşük olduğu söylenebilir.

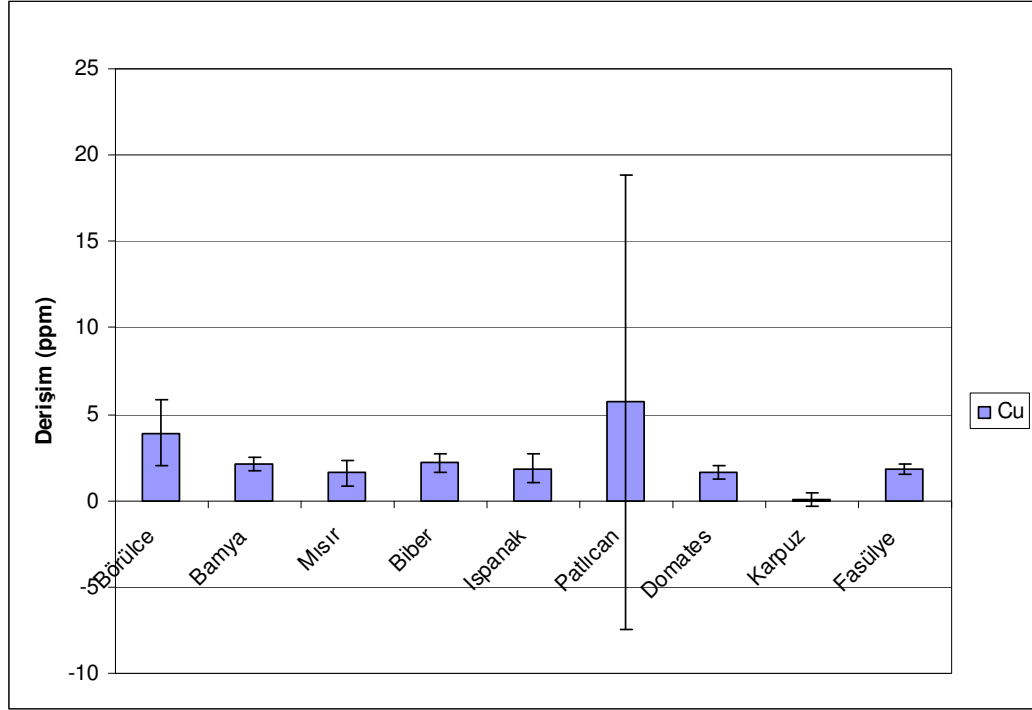
Burada sulanmayan bölgelerdeki kurşun ve kadmiyum derişimleri için herhangi bir grafik oluşturulmamıştır. Çünkü bu değerler cihazın tayin sınırı olan 0,1 ppb'den de düşük bulunmuştur. Bu nedenle de tablo lar oluşturulurken TEDB kısaltması kullanılmıştır.

4.2.2 Sulanan Bölgelerdeki Ürünlerde Element Düzeyleri



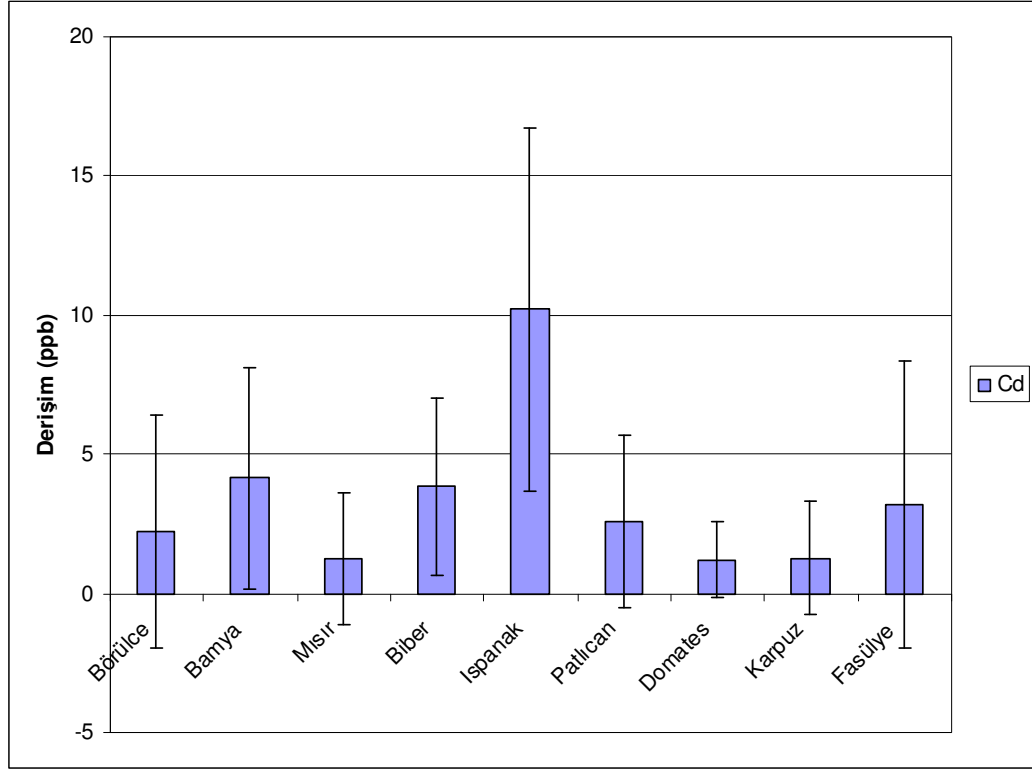
Şekil 4. 4 Menderes nehri suyu ile sulanan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde çinko düzeyleri

Grafik **Çizelge 4.9**'daki ortalama değerler kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı ortamlardan farklı ürünler toplanması nedeniyle grafikler oluşturulurken ortalama değerler kullanılmıştır. Bu grafikte sulanan bölgelerden toplanan ürünlerdeki çinko miktarları verilmektedir. Çinko miktarları 1,7 ile 13 ppm arasında değişmektedir. En düşük çinko düzeyinin karpuzda en yüksek çinko düzeyinin ise mısırda olduğu görülmektedir. Grafikten görüldüğü üzere çinko miktarları ürün çeşidine göre değişmektedir. Ancak miktarlar sulanmayan bölgelerde olduğu gibi düşük ve aynı seviyede değildir. Sulanmayan bölgelerdeki en yüksek çinko düzeyi 4,51'ken sulanan bölgelerdeki en yüksek çinko düzeyi 13,06 ppm seviyesindedir.



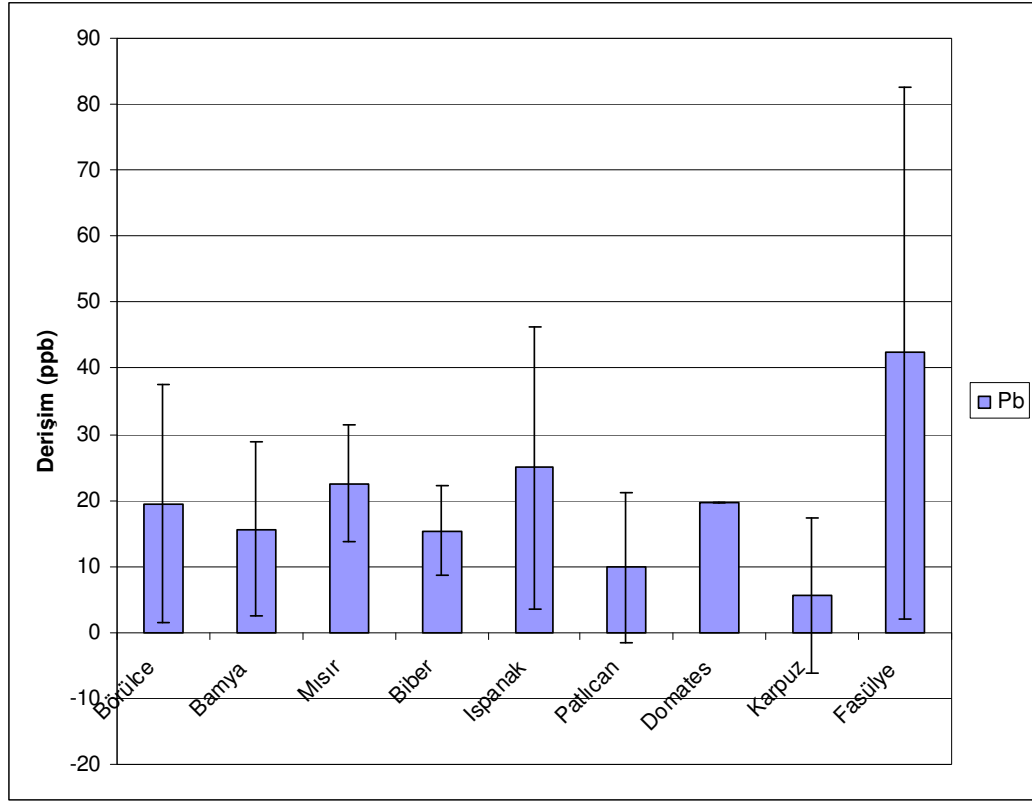
Şekil 4.5 Menderes nehri suyu ile sulanan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde bakır düzeyleri

Grafik **Çizelge 4.7**'deki ortalama değerler kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı ortamlardan farklı ürünler toplanması nedeniyle grafikler oluşturulurken ortalama değerler kullanılmıştır. Bu grafikte sulanan bölgelerden toplanan ürünlerdeki bakır miktarları verilmektedir. Bakır miktarları 0,94 ile 5,71 ppm arasında değişmektedir. En düşük bakır düzeyinin karpuzda en yüksek bakır düzeyinin ise patlıcanda olduğu görülmektedir. Grafikten görüldüğü üzere bakır miktarları ürün çeşidine göre farklılık göstermektedir. Grafikte patlıcan ve bırulcedeki bakır miktarlarının yüksekliği dikkat çekicidir. Aynı şekilde bakır elementi için de sulanan bölgelerdeki bakır düzeyleri sulanmayan bölgelerdeki bakır düzeylerinden yüksektir.



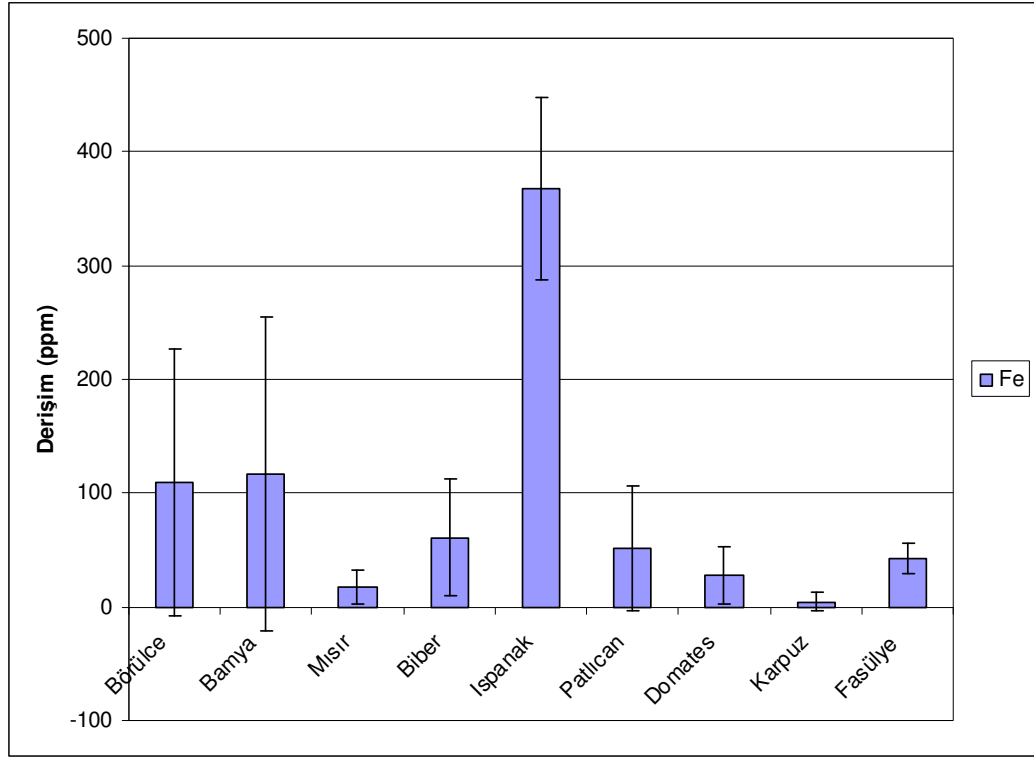
Şekil 4. 6 Menderes nehri suyu ile sulanan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde kadmiyum düzeyleri

Grafik Çizelge 4.5'deki ortalama değerler kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı ortamlardan farklı ürünler toplanması nedeniyle grafikler oluşturulurken ortalama değerler kullanılmıştır. Bu grafikte sulanan bölgelerden toplanan ürünlerdeki kadmiyum miktarları verilmektedir. Kadmiyum miktarları 1.21 ile 10.21 ppb arasında değişmektedir. En düşük kadmiyum düzeyinin mısırdaki en yüksek kadmiyum düzeyinin ise ıspanakta olduğu görülmektedir. Grafikten görüldüğü üzere kadmiyum miktarları ürün çeşidine göre farklılık göstermektedir. Menderes nehri suyu ile sulanmayan bölgelerden alınan hiçbir üründe kadmiyum değerine rastlanmazken bu grafikte 10,71'e ulaşan kadmiyum değerleri dikkati çekmektedir.



Şekil 4.7 Menderes nehri suyu ile sulanan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde kurşun düzeyleri

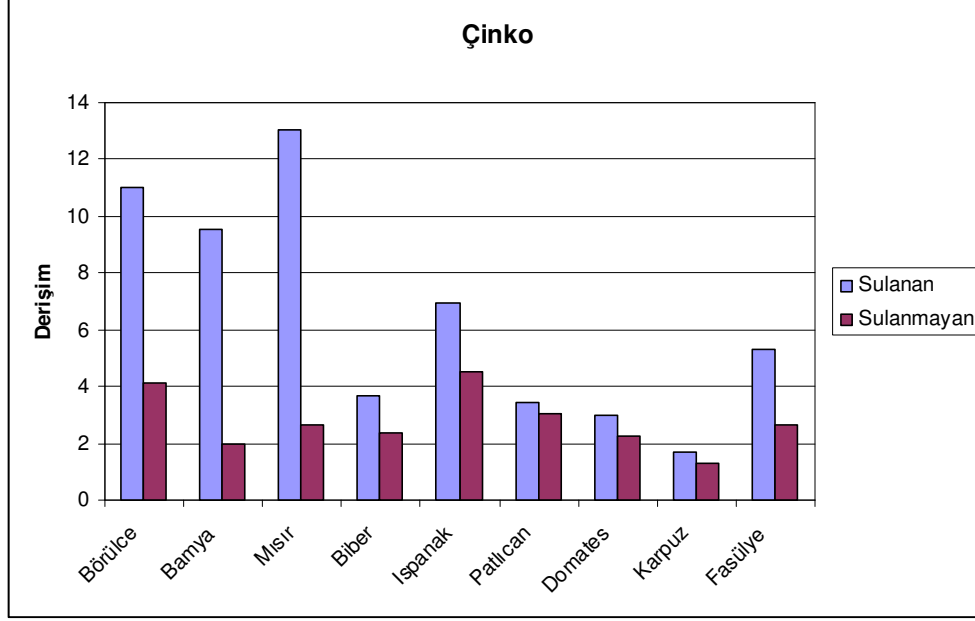
Grafik Çizelge 6.3'deki ortalama değerler kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı ortamlardan farklı ürünler toplanması nedeniyle grafikler oluşturulurken ortalama değerler kullanılmıştır. Bu grafikte sulanan bölgelerden toplanan ürünlerdeki kurşun miktarları verilmektedir. Kurşun miktarları 9,81 ile 42,33 ppb arasında değişmektedir. En düşük kurşun düzeyinin karpuzda en yüksek kurşun düzeyinin ise fasulyede olduğu görülmektedir. Grafikten görüldüğü üzere kurşun miktarları ürün çeşidine göre farklılık göstermektedir. Bu grafik menderes nehri suyu ile sulanmayan bölgelerin değerleriyle karşılaştırıldığında, hiçbir üründe kurşun değerine rastlanmazken bu grafikte 42,33'e ulaşan değerler dikkati çekmektedir. Çizelge 6.3 incelendiğinde enyüksek standart sapma değeri 40,30 ile fasulyede, en düşük standart sapma değeri ise domateste gözlenmektedir. Standart sapmaların çok yüksek düzeylerde bulunması farklı bölgelerden alınan ürünlerin sonuçlarının çok farklılık göstermesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. 8 Menderes nehri suyu ile sulanan bölgelerde yetişen bazı sebzelerde demir düzeyleri

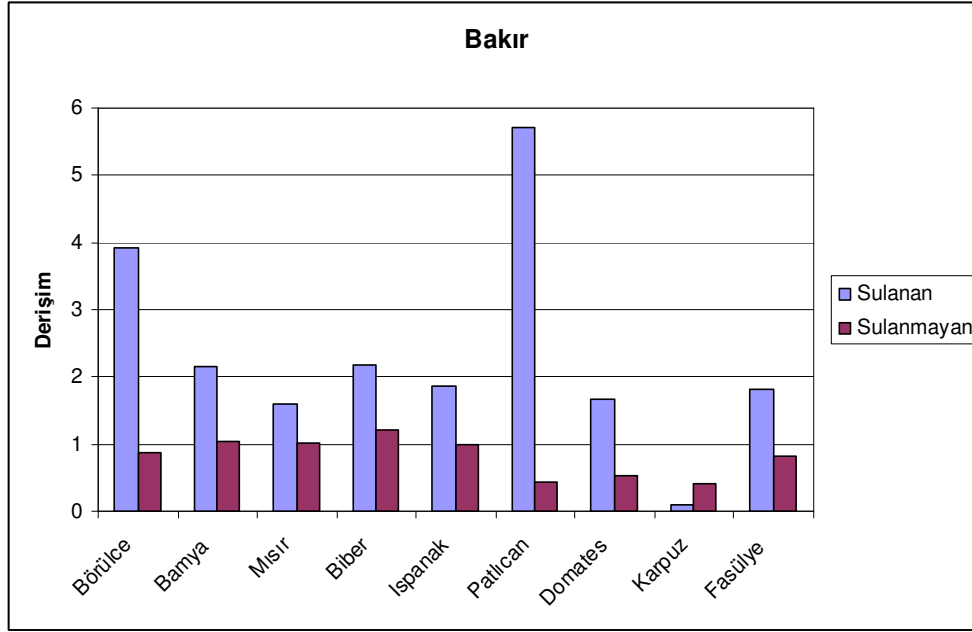
Grafik Çizelge 6.1'deki ortalama değerler kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı ortamlardan farklı ürünler toplanması nedeniyle grafikler oluşturulurken ortalama değerler kullanılmıştır. Bu grafikte sulanan bölgelerden toplanan ürünlerdeki demir miktarları verilmektedir. Demir miktarları 4,55 ile 367,49 ppm arasında değişmektedir. En düşük demir düzeyinin patlıcanda en yüksek demir düzeyinin ise ıspanaktan sonra bamyada olduğu görülmektedir. Ancak sulanmayan ıspanak ortalaması ile karşılaştırıldığında bu grafikteki değer yüksek olduğu dikkati çekmektedir. Şekil 6.5'deki grafiğe bakıldığında en yüksek miktar 193 ppm ken bu grafikteki en yüksek miktar 368 ppm civarındadır. Çizelge 6.1 incelendiğinde standart sapma değerlerinin 7,7 ve 138,59 arasında değiştiği görülmektedir. Özellikle bamyadaki standart sapmanın yüksekliği dikkati çekmektedir. Bunun sebebi bamyada çok yüksek ve çok düşük miktarların varlığının olması yani sabit değerlerin bulunmamasıdır. Sabit değerlerinin bulunmamasının nedeni de farklı bölgelerdeki sulamaya ait ağır metal içerikleri gösterilebilir.

4.2.3 Sulanan ve Sulanmayan Bölgelerdeki Element Düzeylerinin Ürün Bazında Karşılaştırılması



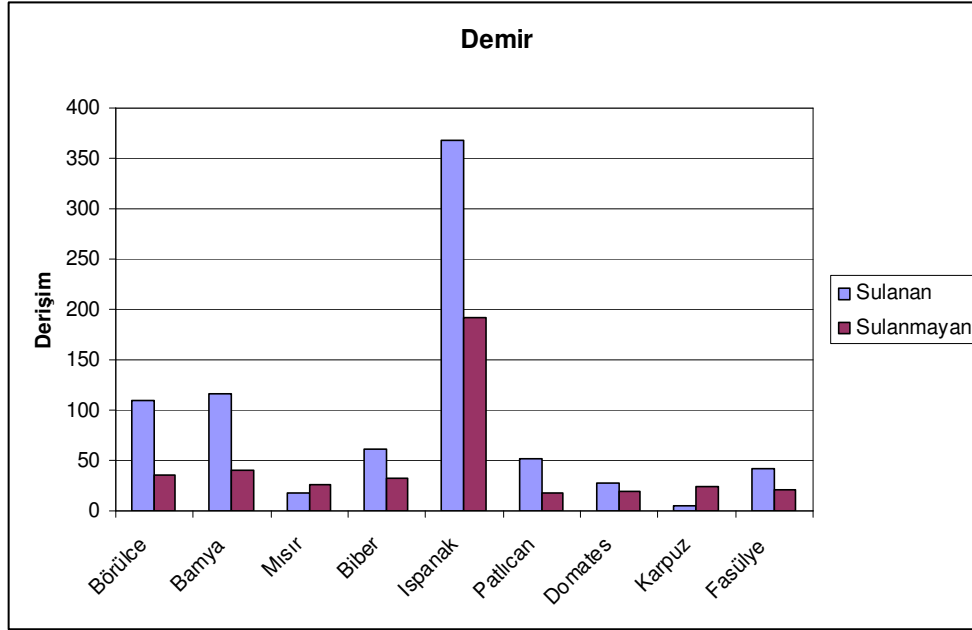
Şekil 4.9 Menderes nehri ile sulanan ve sulanmayan bazı ürünlerdeki çinko düzeyleri karşılaştırma grafiği

Bu grafik oluşturulurken sulanan ve sulanmayan bölgelerdeki çinko düzeylerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Grafikte 3 ürün dikkati çekmektedir. Bunlar börülce, bamya ve mısırdır. Sulanan bölgedeki değerler sulanmayan bölgedekilerin neredeyse iki katı kadardır. Bütün ürünlerde sulanan bölgelerdeki çinko miktarlarının sulanmayan bölgelerdeki çinko miktarlarından yüksek olduğu belirgin bir şekilde görülmektedir.



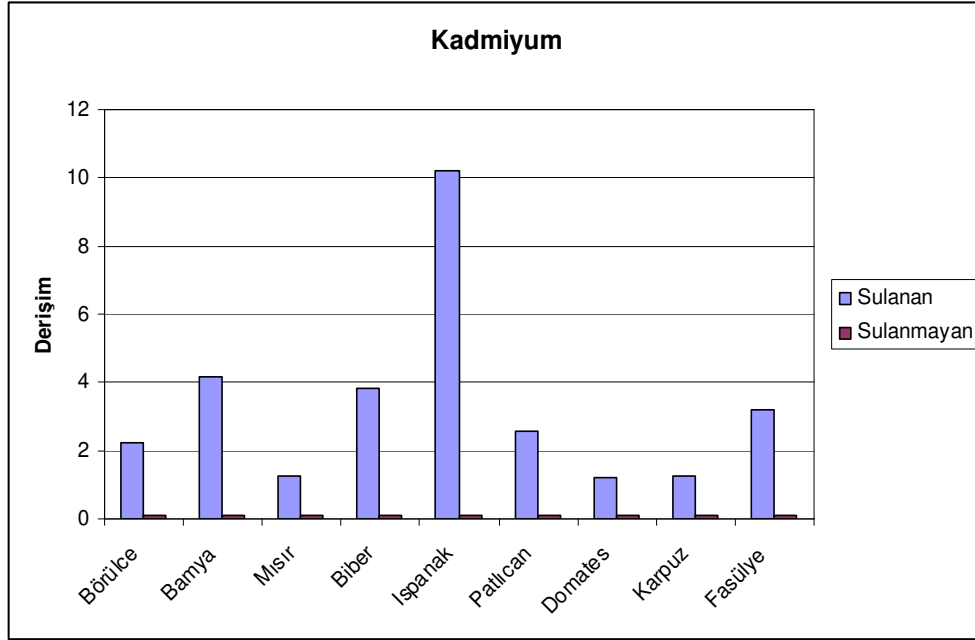
Şekil 4. 10 Menderes nehri ile sulanan ve sulanmayan bazı ürünlerdeki bakır düzeyleri karşılaştırma grafiği

Bu grafik oluşturulurken sulanan ve sulanmayan bölgelerdeki bakır düzeylerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Grafikte 2  r n dikkati çekmektedir. Bunlar b r lce, ve patlıcandır. Bu iki ürün incelendiğinde sulanan bölgedeki değerler, sulanmayan bölgedekilerin neredeyse altı katı düzeyindedir. Bir  r n hariç diğer bütün ürünlerde sulanan bölgelerdeki bakır miktarlarının sulanmayan bölgelerdeki bakır miktarlarından yüksek olduğu görülmektedir. Karpuzda sulanmayan bölgedeki bakır miktarı ortalaması daha yüksek bulunmuştur.



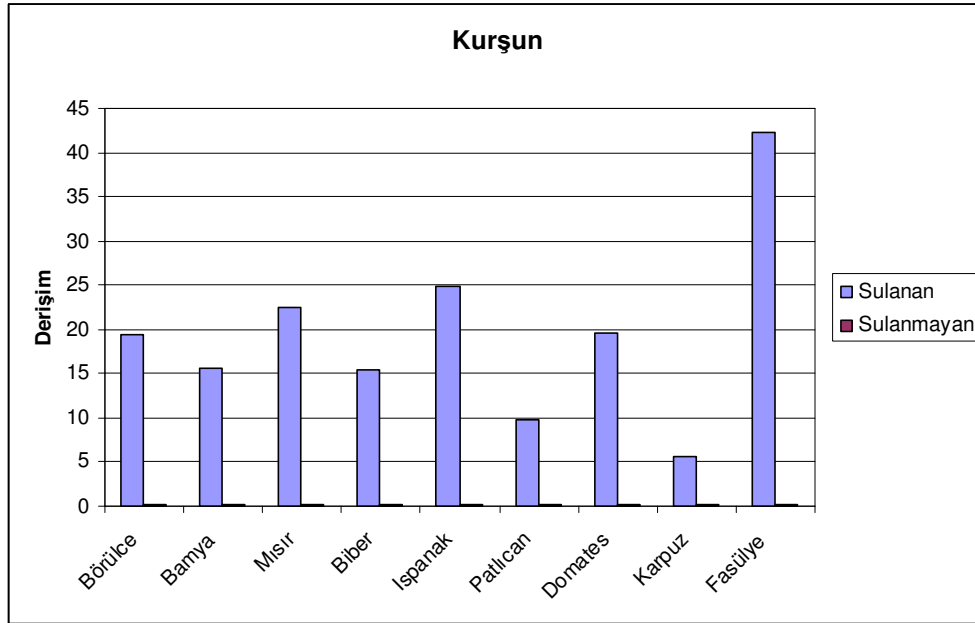
Şekil 4. 11 Menderes nehri ile sulanan ve sulanmayan bazı ürünlerdeki demir düzeyleri karşılaştırma grafiğı

Bu grafik oluşturulurken sulanan ve sulanmayan bölgelerdeki demir düzeylerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Grafikte 3 ürün dikkati çekmektedir. Bunlar börölce, bamya ve ıspanaktır. Bu üç ürün incelendiğinde sulanan bölgedeki değerler, sulanmayan bölgedekilerin neredeyse iki katı düzeyinde olduğu görülmektedir. İki ürün hariç diğer bütün ürünlerde sulanan bölgelerdeki demir miktarlarının sulanmayan bölgelerdeki demir miktarlarından yüksek olduğu görülmektedir. Karpuz ve mısır da sulanmayan bölgedeki demir miktarı ortalaması daha yüksek bulunmuştur. Ispanak demir yönünden zengin bir ürün olmasına rağmen karşılaştırma sonucundaki sulanan bölgedeki demir miktarı oldukça yüksektir.



Şekil 4. 12 Menderes Nile sulanan ve sulanmayan bazı ürünlerdeki kadmiyum düzeyleri karşılaştırma grafiğı

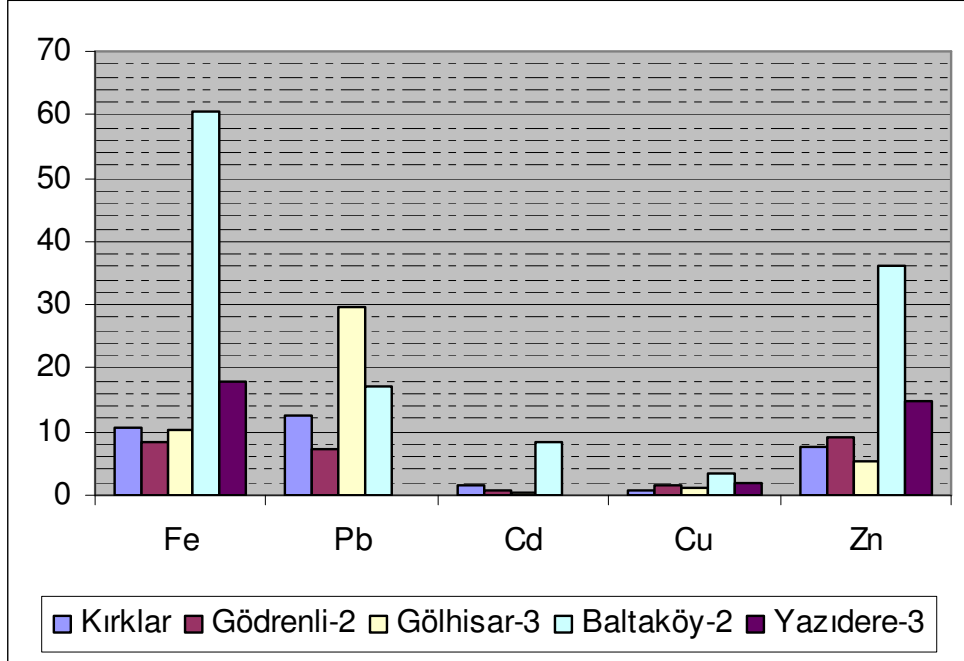
Bu grafik oluşturulurken sulanan ve sulanmayan bölgelerdeki kadmiyum düzeylerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Grafik incelendiğinde sulanan bölgelerdeki bütün değerlerin sulanmayan bölgedeki değerlerden yüksek olduğu gözlenmektedir. Grafikte 4 ürün dikkati çekmektedir. Bunlar bamyâ, biber, ıspanak ve fasülyedir. Ancak ıspanakta diğerlerine oranla daha çok miktarda kadmiyum tespit edilmiştir.



Şekil 4. 13 Menderes nehri ile sulanan ve sulanmayan bazı ürünlerdeki demir düzeyleri karşılaştırma grafiği

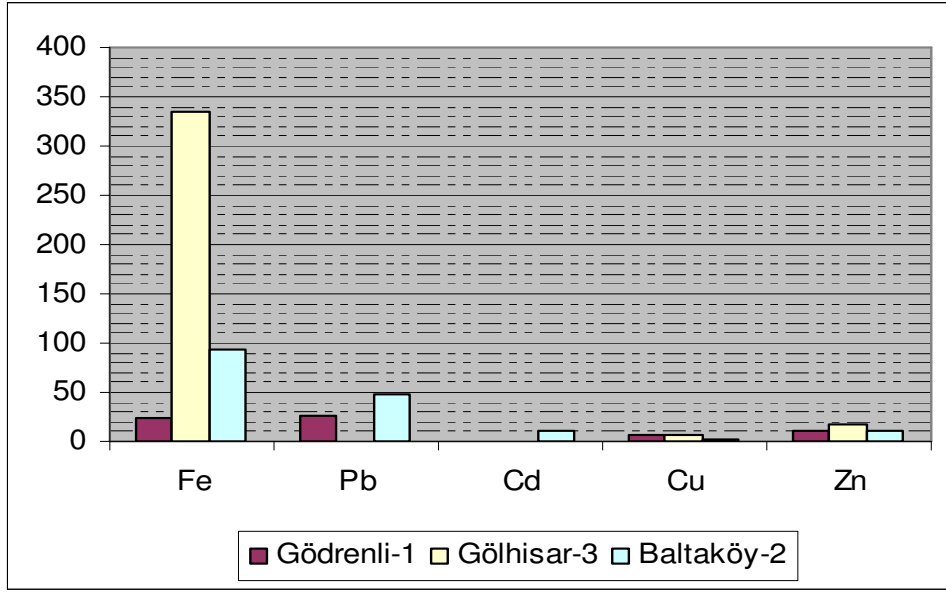
Bu grafik oluşturulurken sulanan ve sulanmayan bölgelerdeki kurşun düzeylerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Grafik incelendiğinde sulanan bölgelerdeki bütün değerlerin sulanmayan bölgedeki değerlerden yüksek olduğu gözlenmektedir. Grafikte iki ürün dikkati çekmektedir. Bunlar fasulye ve karpuzdur. Karpuzun miktarı çok ancak fasulyenin miktarı çok yüksektir. Bütün ürünlerde sulanan bölgelerdeki kurşun miktarı sulanmayan bölgelerdeki kurşun miktarından oldukça yüksek olduğu belirgin bir Şekilde görülmektedir.

4.2.4 Bazı Ürünlerdeki Elementlerin Bölgesel Bazda Karşılaştırılması



Şekil 4. 14 Mısır için örnek alınan belli başlı yerlere göre elementlerin karşılaştırılması

Bu grafikte hemen hemen bütün bölgelerden toplanması nedeniyle mısır ürününde element miktarlarının sulanan bölgeler bazında karşılaştırılması amaçlanmaktadır. Buradaki değerler bir tek bölge incelendiği için o bölgeden toplanan mısırlarda tespit edilen element miktarlarıdır. Grafikte bir bölge dikkati çekmektedir. Baltaköy bölgesinden toplanan mısırlarda bütün elementlerin diğer bölgelere oranla yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu durum demir ve çinko elementlerinde daha belirgindir. Örneğin demir diğer bölgelerde 20 seviyelerindeyken baltaköy-2' de 60'a kadar çıkmıştır.



Şekil 4. 15 Börülce için örnek alınan belli başlı yerlere göre elementlerin karşılaştırılması

Yine bu grafikte börülcenin bölgeler bazındaki karşılaştırması yapılmaktadır. burada sadece 3 bölge karşılaştırılmıştır. Zaten 6 bölgeden börülce toplanmıştır. Bu üç bölgenin tercih edilemesinin sebebi miktarların en belirgin şekilde görülebileceği bölgeler olmasıdır. Bu grafikte ise Gölhisar-3 ve Baltaköy-2 dikkati çekmektedir. Bu iki bölgede bir diğer bölge olan gödrenliye göre daha yüksek miktarda element teşkil etmektedir.

5.SONUÇ

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar tablolar halinde verilmiş ve tablolardan yola çıkılarak sonuçların daha anlaşılabilir olması için grafikler oluşturulmuştur. Bu grafikler ile Büyük Menderes Nehri ile sulanan bölgelerdeki ağır metal kirliliklerinin nehirde sulama yapılması sonucu ortaya çıktığı görülmüştür.

Çinko elementi metal kaplama ve alaşımlarda, ayrıca mürekkep, kopya kağıtları, kozmetik, boya, lastik ve muşamba sanayinde geniş ölçüde kullanılmaktadır. Endüstri alanlarından bırakılan atık suları ve kanalizasyon suları sonucunda çevrede konsantrasyonu artan bir elementtir. Çinko elementinin olması gereken maksimum derişimi ise yaklaşık 5 mg/kg'dır. Ancak bu miktar bitkiden bitkiye değişiklik göstermektedir. **Şekil 4.4**'deki derişimler incelendiğinde 4 tane ürünün bu düzeyin üzerine çıktığı gözlenmektedir. Bu ürünler börölce, bamya, mısır ve ıspanaktır. Aynı ürünlerin Şekil 4.1 deki derişimlerine bakıldığında 5 mg/kg düzeyinin altında olduğu tespit edilmiştir. Diğer ürünlerin derişimleri limit değerinin üzerinde olmasa bile sulanmayan bölgedeki değerlerin üzerinde olduğu görülmektedir. Sulanana bölgelerdeki çinko düzeyinin yüksekliğini gösteren bir diğer grafik ise **Şekil 4.9**'daki grafikdir. Bu grafikte bütün ürünlerin sulanmayan bölgelerdeki aynı ürünlerle karşılaştırılması yapılmıştır. Burada daha net bir şekilde sulanmayan bölgelere göre sulanan bölgelerdeki derişimlerin yükseldiği görülmektedir.

Bakır elementi yoğunluklu olarak elektrik, elektronik sanayinde ve maden zenginleştirmesinde kullanılmaktadır. Çevreye ise atık sular ile bırakılmaktadır. Bakır elementinin olması gereken bilinen maksimum derişimi 5 mg/kg'dır. Ancak bu miktar üründen ürüne değişiklik arz etmektedir. **Şekil 4.2** incelendiğinde aslında bazı ürünlerde olabilecek bakır derişimleri hakkında bilgi verdiği görülmektedir. Bu grafik sulanmayan bölgelerdeki ürünlerin bakır derişimlerini göstermektedir. Grafiğe bakıldığında görülen maksimum derişim biberdeki 1,2 ppm' dir. Ancak **Şekil 4.5**'deki grafik incelendiğinde aynı üründeki bakır derişiminde bir artış olduğu gözlemlenmektedir. Bu grafik bize menderes nehri ile sulanan ürünlerin bakır derişimleri hakkında bilgi verdiği göre patlıcandaki yaklaşık 5,8 ppm'lik derişime

rağmen sulanmayan bölgelerden toplanan patlıcandaki bakır derişimi 0,4 ppm civarındadır. Sulanan ve sulanmayan bölgelerdeki bakır derişimleri arasındaki karşılaştırma **şekil 4.10**'da daha net bir şekilde görülmektedir. Özellikle börülce, bamyaya, patlıcan ve domates aradaki bariz farkları göstermektedir. Börülceye bakıldığında sulanmayan bölgedeki derişim yaklaşık 0,8 ppm civarındayken sulanan bölgedeki derişim yaklaşık 4 ppm civarında tespit edilmiştir. Grafiğin bütününe bakıldığında sulanmayan bölgelere oranla sulanan bölgelerdeki derişim artışı dikkat çekmektedir.

Kadmiyum geniş ölçüde kaplama materyali olarak kullanılmaktadır. Ayrıca boya pigmenti ve plastik endüstrisi kadmiyum bileşiklerini geniş ölçüde kullanmaktadır. Kadmiyum elementinin olması gereken maksimum derişimi gıda kodeksine göre 0,05 mg/kg'dır. Yapılan çalışmalar ise ppb düzeyinde yapılmıştır. Grafikler incelendiğinde maksimum limiti aşan herhangi bir ürün olmadığı görülmektedir. **Şekil 4.6** incelendiğinde sulanmayan bölgelerdeki tayin sınırının (0,1 ppb) altındaki derişimlere karşın sulanan bölgelerdeki kadmiyum derişimlerinin oldukça yüksek düzeylerde olduğu görülmektedir. Bu düzey ıspanak ürününde daha fazla dikkati çekmektedir. Sulanmayan bölgelerde kadmiyum miktarı 0,1 ppb'nin altındayken sulanan bölgedeki kadmiyum derişimi yaklaşık 10 ppb düzeyindedir. Bu karşılaştırma **Şekil 4.12**'de daha net bir şekilde görülmektedir. Sulanan bölgelerdeki kirlenmenin boyutu ıspanak, biber ve bamyada görülmektedir. Kirlenme ve toksik bir element olan kadmiyumdaki bu kirlenme Menderes nehri ile sulanan bölgelerdeki ağır metal kirlilikleri açısından güzel bir örnek teşkil etmektedir.

Kurşun boya sanayinde ve akü imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kurşun elementinin olması gereken maksimum limiti gıda kodeksine göre 0,1 mg/kg'dır. Yapılan çalışmalar ise ppb düzeyinde yapılmıştır. Grafikler incelendiğinde maksimum limiti aşan herhangi bir ürün olmadığı görülmektedir. **Şekil 4.7** incelendiğinde sulanmayan bölgelerdeki tayin sınırının (0,1 ppb) altındaki derişimlere karşın sulanan bölgelerdeki kurşun derişimlerinin oldukça yüksek düzeylerde olduğu görülmektedir. **Şekil 4.13**'te bütün ürünlerdeki kurşun miktarlarının sulanan ve sulanmayan olarak bir karşılaştırması yapılmıştır. Bu grafikten kurşun bakımından menderes nehri ile

sulanan bölgelerdeki kirlenme net bir şekilde görülmektedir. En göze çarpan ürün ise fasülyedir.

Demir elementi, çelik sanayinin ana hammaddesi olarak ve demir oksitleri ise boya endüstrisinde pigment olarak kullanılmaktadır. Demir elementinin olması gereken maksimum limiti bütün ürünlerde çok büyük farklılıklar gösterdiği için bir tek değer yoktur. **Şekil 4.3**'deki grafiği incelediğimizde en yüksek derişim ıspanakta gözlenmektedir ama ıspanak zaten demir içeriği çok yüksek bir üründür. Bu nedenle ikinci en yüksek derişimin üzerinde duracak olursak bu da bamyadaki yaklaşık 45 ppm'lik derişimdir. Aynı ürünün **Şekil 4.8**'deki derişimine bakılırsa neredeyse 3 kat yükseldiği gözlenir. **Şekil 4.11** demir derişimlerinin sulanan ve sulanmayan bölgelerdeki değerlerinin karşılaştırmasını daha net bir şekilde vermektedir. **Şekil 4.11**'den görüldüğü üzere en yüksek demir içeriğine sahip ıspanak ürünündeki demir derişimi bile neredeyse 2 katına çıkmıştır.

Grafikler incelendiğinde özellikle göze çarpan metaller çinko, demir, kurşun ve kadmiyumdur. Örneğin sulanan bölgelerden toplanan bürülcedeki demir ve kurşun miktarlarının sulanmayan bölgelerden toplanan demir ve kurşun miktarlarına oranla çok yüksek miktarlarda olduğu görülmektedir. En belirgin kirliliklerin olduğu ürünler bamyaya; demir ve kurşun, mısır; çinko ve kurşun, patlıcan; demir kurşun ve bakır, domateste; kurşun, fasülyede; kurşun, kadmiyum ve demir şeklinde sıralanabilir. Grafikler incelendiğinde sulanan bölgelerdeki bütün ürünlerde kurşunun en yüksek derişime sahip olduğu görülmektedir. Kurşun elementi en toksik ağır metaller arasında yer almaktadır. Bitkilerdeki ve dolayısıyla tarım ürünlerindeki kurşun kirliliğinin en önemli kaynağı aslında egsoz gazlarından gelmektedir. Ancak ürünlerin toplandığı bölgeler karayolundan oldukça uzaktadır. Bu nedenle ürünlerdeki kurşun kirliliğinin en büyük kaynağı Büyük Menderes nehri olabilir.

Kirliliklerin Büyük Menderes nehrinden kaynaklandığını gösteren diğer grafikler ise **Şekil 4.14** ve **4.15**'dir. Bu grafiklerde bahsi geçen Gölhisar ve Baltaköy Büyük Menderes nehrine en yakın bölgelerdir. Bu bölgelerdeki ürün toplama işlemi nehre çok yakın bölgelerden alınmıştır. Bahsi geçen Kırklar, Yazıdere ve Gödrenli Menderes nehrine daha uzak mesafedeki bölgelerdir. Grafikler incelendiğinde Baltaköy ve

Göhlisar bölgelerinden toplanan ürünlerin diğer bölgelerden toplanan ürünlere göre daha yoğun ağır metal kirliliklerine sahip olduğu görülmektedir.

İncelenen grafikler ve elde edilen sonuçlar ışığında toplanan bütün ürünlerdeki ağır metal kirlilikleri sulanan ve sulanamayan olarak karşılaştırılmış ve Büyük Menderes nehri ile sulanan bölgelerde bütün ürünlerde analizi yapılan bütün metaller yönünden kirlilikler tespit edilmiştir. Özellikle kadmiyum ve kurşun kirlilikleri en önemli olanlarıdır. Çünkü bu elementlerin insan vücudunda birikmesi insan sağlığında büyük hasarlara sebep olabilmektedir. Bahsi geçen bu iki element toksik metaller arasında yer almaktadır. Analizi yapılan diğer metaller demir, bakır ve çinko esansiyel elementlerdir. Ancak bunlarında vücutta birikimi insan sağlığını olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle sulanan bölgelerdeki kirlilikler Büyük Menderes nehrinin ağır metaller yönünden ne kadar kirli olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

Anonim, Aydın Valiliği, www.aydin.gov.tr 08 03 2008

Anonim, Aydın Belediyesi, www.aydin-bld.gov.tr 08 03 2008

Anonim, http://tr.wikipedia.org/wiki/B%C3%BCy%C3%BCk_Menderes_Nehri 08 03 2008,

Anonim, [http://tr.wikipedia.org/wiki/Ayd%C4%B1n_\(il\)](http://tr.wikipedia.org/wiki/Ayd%C4%B1n_(il)), 08 03 2008

Aydın, F., Bakırdere, S., Muşkara, Ü., Ataman Y. O. 2005. Türkiyede Yetişen Baharat ve Şifalı Otlarda Atomik Spektrometriyle Gerekli ve Zehirli Elementlerin Tayini. **XIX. Ulusal Kimya Kongresi**, p 68, Kuşadası

Beeson K. C., Matron G., 1976. The Soil Factors in Nutrition, **Marcel Dekker**, New York,

Berrow, M. L., Stein, W. M. 1983. Extraction of metals from soils and sewage sludges by refluxing with aqua regia. **The Analyst**, 108:277-285

Boniforti R. 1984. Intercomparison of five methods for the determination of trace metals in sea water. **Analytica Chimica Acta**. 162:33-46.

Burguera, J.L., Burguera, M. 1983. Determination of cadmium in human urine by extraction with dithizone in a flow injection system. **Analytica Chimica Acta**. 153:207-212

Castro, M.D.L., Valcarcel, M., Tena, M.T., 1994. Analytical supercritical fluid extraction. **Springer-Verlag**, New York.

Çiftçi Harun, Ölçücü Ali, 2007 Determination of Iron, Copper, Cadmium and Zinc in Some Cigarette Brands in Turkey. **International Journal of Science & Technology** 2(1): 29-32,

Çolak, H., Soylak, M., Tüzen, M., Türkoğlu, O., Elçi, L. 2005. Bazı Hazır Kuru Çorbaların Ağır Metal İçerikleri. **XIX. Ulusal Kimya Kongresi**: 105. Kuşadası

Delves H. T. 1981. The Analysis of Biological and Clinical Materials, **Progress in Analytical Atomic Spectroscopy**, 4:1-48,

Demir, M. 1986. Toprak Örneklerinde Bazı Eser Elementlerin (Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile Tayinlerinde Halka Tekniğinin Yeri. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Malatya.

Demir, M., Güçer Ş. Esen T. 1985. Malatya ili Kayıslarında Bazı Toksik Metallerin Düzeyleri. **S. Ulusal Spektroskopi Sempozyumu**, 23-25 Eylül, Sivas

Demir M., Güçer Ş., Karagözler A.E. 1984. Malatya Havasında Bazı Elementlerin Dağılımı. **TUBİTAK Ulusal Çevre Sempozyumu**, Adana, 12-15 Kasım, Tübitak Yayınları 623:155-162

Erdem, M. 2005. Katı Faz Spektrofotometri ile Çevre Örneklerinde Çinko Tayini. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Aydın

Ergene A. 1982. Toprak İlminin Esasları, **Atatürk Üniversitesi Yayınları**, Erzurum

Fiabane A. M., Williams D.R. 1977. The Principles of Bio-inorganic Chemistry, **Chemical Society Monogram Series**, London

Frieden E. 1972. The chemical elements of life, **Scientific American**, July 52-60

Güçer, Ş., 1976. Atomik Soğurma(Absorbsiyon) Spektroskopisinin Tıp, Biyokimya ve Toksikolojideki Uygulamaları I. **Spektroskopi Dergisi**, Cilt 2, Sayı 1, 1-11 Haziran

Güçer Ş., Yaramaz Ö. 1980. **TUBİTAK VII. Bilim Kongresi**, Çevre Araştırma Grubu, 3-7 Kasım, İstanbul

Güçer, Ş., 1975. Atomik Soğurma(Absorbsiyon) Spektroskopisi. **Spektroskopi Dergisi**, Cilt 1

Hiçsönmez, Ü., Eral, M. Nükleer Teknolojide Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunun Yeri Ve Uygulamaları.

http://kutuphane.taek.gov.tr/internet_tarama/dosyalar/cd/4115/pdf/213.pdf

Erişim Tarihi: 10.02.2008

Iyengar SS, Martens, DC and Miller WP, 1981. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. **Soil Science Society of American Journal** 45: 735–739

İlhan A. İ., Dündar C., Öz N., Kılınç H. 2006 Hava Kirliliği Ve Asit Yağmurlarının Çevre Ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri,

<http://www.meteor.gov.tr/2006/arastirma/files/webhaker.pdf>

Kartal A. A., 2004. Amberlite XAD 2000 Reçinesi ile Dolgulu Kolonda Eser Düzeydeki Kurşun, Demir ve Kromun Zenginleştirilmesi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Denizli,

Kalay M., Dönmez A., Koyuncu C., 2003. Tilapia Nilotica (L., 1758)'nın Solungaç Ve Karaciğer Dokularındaki Mangan, Demir Ve Çinko Düzeyleri Üzerine Bakırın Etkisi. **Ekoloji Çevre Dergisi** Cilt: 13 Sayı: 49 1-5

Kaya S., 1987. Türkiye Kaya, Göl ve Deniz Tuzları İçinde Ağır Metallerin Tayini. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Ankara

Kırımhan S., Sağlam M.T., Karakaplan S. 1983. **Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Derg.** 14 (3-4):13-22 ,

Kocakerim, M. 1983. Çevre Sorunları Araştırma Merkezi, 6-8 Haziran, Erzurum

Lau, C. M., Ure, A. M., West, T. S. 1983. The determination of lead and cadmium in soils by atom-trapping atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 146:171-179

Massman, H. 1968. Vergleich von atomabsorption und atomfluoreszenz in der graphitkuvette. **Spect. Chim. Acta** 23 B, 215

Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybeznski, 1982. Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis. **Ellis Horwood**. New York 543

Mitra S. 2003. Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry. **Department of Chemistry and Environmental Science New Jersey Institute of Technology** :488

Minczevki, J., Chwastowska, J., Dybezynski, R. 1982. Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis. **John Willey and Sons**, New York,

Özgülven N., Katkat A. V., 2002. Bursa İli Topraklarının Bitkiye Yararlı Çinko Yönünden Genel Durumu. **Ulud. Üniv. Zir. Fak. Derg.**,16: 235-244

Price, W.J. 1979. Spektrochemical Analysis by Atomic Absorption. **Heyden**, London

Reynolds, R.J., Aldous, K., Thompson, K.C. 1970. Atomic Absorption Spectroscopy. **G. Griffin**. London,

Riekkola, M.L. Manninen P. 1993 Supercriticalfluid extraction as an alternative samole preparation method', **Analytical Chemistry.**, 12, 3:108-112.

Rooney, R. C. 1976. Determination of bismuth in blood and urine. **Analyst.**101: 749-752

Sillanpao M. 1972. Trace Elements in Soils and Agriculture, **FAO**, Rome,

San Soni, B. Panday, V.K. 1981. Analitical Techniques in Biological Fluids, **Lectures of courses held at the Joint Research Centre**, Ispra, Italy, 22-26

Seleseni, Polemia., 1983. Envorimental Managemenet of Agr. Watersheds. **International Institute for Applied Systems Analysis**, Laxenburg, Austria,

Skoog, D.A., Holler, F. J., Nieman T.A., 1997. Enstrümental Analiz. **Bilim Yayıncılık**, 849, Ankara

Sonmez S., Kaplan M., Sonmez N. K., Kaya H., Uz I., 2006. High Level Of Copper Application To Soil And Leaves Reduce The Growth And Yield Of Tomato Plants. **Science Agriculture (Piracicaba, Braz.)**, 63, 3:213-218,

Stiles W. 1961. Trace Elements in Plants, **Üniversity Pres**, Cambridge,

Stoeppler M., Brandt K. 1979. Comparative studies on trace metal levels in marine biota. **Z. Lebensm Unters. Forsch** 2(169); 95-98.

Terashima, S., Yamashige, T., Ando, A. 1984. Determination of major and minor elements on the six GSJ rock reference samples. **Bull. Geological Survey of Japan** 35 (4):171-177

Terashima S. 1982. Determination of Trace Amounts of Tin in Seventy-Three Geochemical Reference Samples by Atomic Absorption Spectrometry. **Geostandards and Geoanalytical Research** , 6 (1), s:77–81

Thompson L.M. 1973. Soils and Soil Fertility, **McGraw-Hill**, New York,

Ure, A. M., Ewen, G. J., Mitchell, M. C. 1980. A three-channel flame atomic absorption/emission spectrometer for the rapid, routine determination of major cations in soil extracts and plant ash solutions. **Analytica Chimica Acta**, 118 s:1-9

Via, J. and Taylor, L.T. 1993 Solving process problems with supercritical fluid extraction. **Chemtech**, November, 38-44

Viets, J.G., Clark, J.R., and Campbell, W.L., 1984, A rapid, partial leach and organic separation for the sensitive determination of Ag, Bi, Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, and Zn in surface geologic materials by flame atomic absorption: **Journal of Geochemical Exploration**, 20: 355-366.

Westerlung, S., Jagner, D., 1980. Determination of lead, copper, and cadmium in wine and beer by potentiometric stripping analysis **Analytica Chimica Acta**, 117, 159-164

Yaman M. 1990. Biyolojik Örneklerdeki Vanadyumun Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile Tayini, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, Malatya,

Yıldız, D., Sarıkürkcü, C., Çelikkollu, M., Solak, M. H. 2005. Muğla Yöresinden Toplanan Bazı Yenilebilir Mantarların Eser Metal Miktarlarının Belirlenmesi. **XIX. Ulusal Kimya Kongresi**, 76, Kuşadası

Yiğit V. ve Arkadaşları. 1980. **TUBİTAK VII. Bilim Kongresi**, Çevre Araştırma Grubu, 3-7 Kasım, İstanbul

ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Burcu KESER

Doğum Yeri ve Tarihi : Aydın- 30 11 1978

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi :

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Aydın Ticaret Borsası Özel Gıda Kontrol Laboratuvarı
Kimyasal Analiz Laboratuvarı Bölüm Sorumlusu 08/2002

İLETİŞİM

E-posta Adresi : burcumetinkeser@mynet.com

Tarih: 18/09/2008