T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ERGENE HAVZASINDA YETİŞTİRİLEN AYÇİÇEK BİTKİSİNDE *(Helianthus annuus L.)* BAZI ESER ELEMENT İÇERİKLERİNİN ICP-OES İLE TAYİNİ

OZAN YÖRÜK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN:Yrd. Doç. Dr. Gülay ŞEREN

EDİRNE – 2008

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ERGENE HAVZASINDA YETİŞTİRİLEN AYÇİÇEK BİTKİSİNDE (*Helianthus annuus L.)* BAZI ESER ELEMENT İÇERİKLERİNİN ICP-OES İLE TAYİNİ

OZAN YÖRÜK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN:Yrd. Doç. Dr. Gülay ŞEREN

EDİRNE-2008

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ERGENE HAVZASINDA YETİŞTİRİLEN AYÇİÇEK BİTKİSİNDE (*Helianthus annuus L.)* BAZI ESER ELEMENT İÇERİKLERİNİN ICP-OES İLE TAYİNİ

OZAN YÖRÜK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 25.01.2008 tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Kabul Edilmiştir.

…….	……	…..……..
Yrd.Doç.Dr.Gülay ŞEREN	Prof.Dr.Hilmi İBAR	Yrd.Doç.Dr.Figen ERTAN
Danışman	Üye	Üye

ÖZET

Bu çalışma, Ergene Havzasında yetiştirilen ayçiçek bitkisinde *(Helianthus annuus L.)* ve bitkinin yetiştiği topraklarda copper, iron, manganese, zinc, lead ve cadmium içeriklerinin incelenmesi amacıyla planlanmıştır.

Ergene Havzasındaki kirlenmeyi, inorganik çevre kirliliği parametreleri arasında ilk sırayı alan eser elementler açısından belirleyebilmek için, temsili örnekler mümkün olduğunca karasteristik bölgelerden seçildi. Bu amaçla 5 ana istasyona bağlı 24 istasyondan 72 adet çevre örneği (bitki, toprak) alındı. Örneklemede, paralel örnekler alınarak hatanın en aza indirgenmesine çalışıldı. Örnekleme, ayçiçeğin baş kısmı, ayçiçeğin kökü, ayçiçeğin çıkarıldığı yerden alınan toprak örnekleri şeklinde gerçekleştirildi.

Alınan örnekler 60 $C^{O'}$de etüvde 48 saat bekletildi. Kurutma işleminden sonra öğütülerek hem homojen bir şekilde karışması hem de çözünürleştirme işlemleri için hazır hale getirilmesi sağlandı.

Hazırlanan örneklerden 0,25'er gram alınarak, ayçiçek ve kök örnekleri derişik HCl-derişik HNO_3 karışımı ile toprak örnekleri ise derişik HNO_3–derişik H_2O_2 karışımı ile mikrodalga çözünürleştirme sistemi ile çözünürleştirildi.

Örneklerin eser element ölçümleri Perkin Elmer 5300DV model İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrofotometresiyle (ICP-OES) yapıldı.

Çalışmamızdan elde edilen sonuçlara göre toprak örneklerinin metal konsantrasyonları Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nce belirlenen sınırların altında bulundu. Sadece kadmiyum (Cd) değerleri bu sınırların üzerinde tayin edilerek "toksik" olarak nitelendirildi. Bitki örneklerinde ise, köklerdeki metal konsantrasyonları (Cu ve Mn hariç), ayçiçek(baş+çekirdek) örneklerindeki metal konsantrasyonlarından daha yüksek bulundu. Bu da köklerde depolanan elementlerin aynı yoğunlukta ürün kısmına geçmediğini göstermektedir. Metal depolayan türler arasında yer alan ayçiçek bitkisinin *(Helianthus annuus L.)* incelenen elementleri, çalışılan bölgedeki çeşitli parametrelere bağlı olarak biriktirdiği gözlendi.

SUMMARY

In this study, the concentrations of copper, iron, manganese, zinc, lead and cadmium in soil and sunflower (*Helianthus annuus L.)* plant from Ergene field have been investigated.

This study concerns the problem of trace elements in the environment, especially in soil and plant samples. Sunflower samples were taken from five locations. In total, 72 samples from 24 sampling points, including soil, sunflower roots and sunflower head parts.

Samples were dried at 60 ^{o}C for 48 hours. The dried samples were ground and homogenized. For digestion of the samples, 0,25 gram samples were digested with concentrated HCl-concentrated HNO_3 mixture for plant parts and concentrated HNO_3-concentrated H_2O_2 mixture for soil in microwave digestion system.

In the final solutions, the concentrations of trace elements for soil and plant samples were determined by Perkin Elmer 5300DV model, Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy (ICP-OES).

In this study, the concentrations of trace elements in soil samples were observed under the limits of Soil Contamination Control Administration. Only concentration of cadmium were found above this limits and described as a “toxic”. The concentration of trace elements in sunflower roots, except for copper and manganese concentrations were higher than in sunflower (heat + seed) samples. The results obtained in these experiments shows that the investigated elements are being accumulated by metal accumulating plants, such as sunflower.

TEŞEKKÜR

Bana bu çalışma ortamını sağlayan, danışmanlığımı üstlenen ve çalışmamın her adımında bilgilerinden yararlandığım sayın hocam Yrd.Doç.Dr. Gülay ŞEREN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bilgisayar çalışmalarında sağlamış olduğu destekten dolayı Mutlu ÇOLAKOĞULLARI'na teşekkür ederim. Bu çalışma boyunca desteklerini üzerimden eksik etmeyen Murat BATIGÖÇ ve kuzenim Çiğdem BATIGÖÇ'e ve değerli AİLEM'e teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
SUMMARY ii
TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
TABLOLARIN LİSTESİ v
ŞEKİLLERİN LİSTESİ vi
1. GİRİŞ 1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı 1
2. ESER ELEMENTLER 2
2.1. Eser Elementler ve Önemi 2
2.2. Metal Kirlenmeleri ve Sonuçları 5
2.2.1. Önemli Metalik Kirleticiler 8
2.2.2. Kurşun 8
2.2.2.1.Kurşunun Endüstride Kullanılması 9
2.2.2.2.Atmosferin Kurşunla Kirlenmesi 10
2.2.2.3.Sularda Meydana Gelen Kurşun Kirlenmesi 12
2.2.2.4.Toprak ve Bitkilerde Kurşun 12
2.2.2.5.Kurşunun Vücuttaki Durumu 13
2.2.3. Kadmiyum 15
2.2.4. Bakır 16
2.3. Eser Elementler ve Çevre 18
2.4. Eser Element ve Konsantrasyon Aralığı 20
2.5. Biyolojik Örneklerde Eser Elementler 21
2.6. Eser Element Analizlerinde Örnekleme ve Örnek Hazırlama 23
2.7. Eser Element Analizlerinde Çözünürleştirme Teknikleri 25
2.7.1. Eser Elementlerde Mikrodalga Çözünürleştirmeler 26
2.7.2. Tarihsel Gelişim 26
2.7.3. Çözünürleştirmede Kullanılan Asitler 28
2.8. Eser Element Analizlerinde Çözünürleştirme Metotlarındaki Sistematik Hatalar 29

3. ATOMİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ 31
3.1. Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi 33
3.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı 34
3.3. Numune Verme 36
3.4. Plazmanın Görünüşü ve Spektrumlar 38
3.5. Analitin Atomlaşması ve İyonlaşması 38
3.5.1. Radyal Sistemler 40
3.5.2. Aksiyal Sistemler 41
3.6. Plazma Kaynaklı Spektrofotometreler 41
3.7. Kullanılan Dedektörler 41
4. BİTKİ ÖRNEKLERİNDE ESER ELEMENT ANALİZLERİYLE İLGİLİ BAZI ÇALIŞMALAR 42
5. MATERYAL VE METOD 44
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 44
5.2. Kullanılan Cihazlar 44
6. DENEYSEL KISIM 46
6.1.Örnek Alımı ve Örnek Hazırlama 46
6.2.Çözürnürleştirme Metodu. 48
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 48
8. KAYNAKLAR 54
ÖZGEÇMİŞ 57

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 2.1. Temel eser elementler. 4
Tablo 2.2. İnsan tarafından alınan metaller. 7
Tablo 2.3. Çok tehlikeli ve tehlikeli metaller. 8
Tablo 2.4. Eser element analizleri için çözünürleştirme metotları. 26
Tablo 2.5. Çözünürleştirme metotlarında sistematik hatalar. 30
Tablo 2.6. Laboratuar atmosferindeki bazı element konsantrasyonları. 31
Tablo 5.1. Mikrodalga çözünürleştirmeler için aletsel parametreler. 44
Tablo 5.2. ICP-OES ölçümlerinde çalışılan dalga boyları. 45
Tablo 7.1. Ayçiçek örneğinin alındığı yerlerden alınan topraklardaki element içerikleri. 49
Tablo 7.2. Ayçiçek bitkisinin köklerindeki element konsantrasyonları. 50
Tablo 7.3. Ayçiçek örneklerindeki element konsantrasyonları. 51
Tablo 7.4. Analiz sonuçlarının genel değerlendirilmesi. 52
Tablo 7.5. Topraktaki ağır metal sınır değerleri. 52
Tablo 7.6. Bitki örneklerinde bazı elementlerin normal ve fitotoksik sınır değerleri. 53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 3.1. Enerji geçişleri. 32
Şekil 3.2. Plazmanın görünüşü. 34
Şekil.3.3. Tipik İndüktif Eşleşmiş Plazma 35
Şekil 3.4. Bir plazma kaynağına numunenin enjeksiyonu için tipik bir sisleştirici. 37
Şekil 3.5. Tipik indüktif eşleşmiş plazma kaynağındaki sıcaklıklar. 39
Şekil 3.6. Aksiyal ve radyal sistemler. 40
Şekil.5.1. Ergene Havzası(İç Trakya). 47

1. GİRİŞ

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Türkiye'de ayçiçeği *(Helianthus annuus L.)* en yoğun Trakya bölgesinde özellikle Trakya'nın iç kısımlarında Ergene Havzası'nda yetiştirilmektedir. Ayçiçek *(Helianthus annuus L.)* üretimi açısından Türkiye toplam üretiminin %77'si bu bölgede yapılmaktadır. Son yıllarda Ergene Ovası, sanayi, evsel ve tarımsal kirlilik kaynakları sebebiyle önemli ölçüde kirlenmiştir. Bölgede ağırlıklı olarak tekstil endüstrisi, gıda ve kimya sanayi bulunmaktadır. Bu sanayi kollarının ortak özelliği de en çok çevre kirliliği meydana getiren endüstriler olmasıdır.

Eser elementler aşırı miktarlarda bulunduklarında toksik etkilere neden olabilir. Eser elementlerin uzun sürede ve fazla miktarda biyolojik birikimlerinin olması, canlı organizmaların kademeli zararları ile sonuçlanabilir. Bu yüzden eser elementlerin canlı organizmaya alınması, taşınması ve etkilerinin dikkatle izlenmesi gerekmektedir. Metal depolayan bitkiler (*Brassica* türleri ve *Helianthus annuus L.* gibi) kirlenmiş su ve topraklardan, hem gövdelerinde hem de köklerinde eser elementleri yüksek kirletilmiş toprakların yönetimi için onların potansiyellerinin belirlenerek, yüksek metal konsantrasyonlarına sahip topraklarda büyüyen bitkiler hakkında daha fazla bilgi elde etmek gereklidir (Dushenkov, 1995).

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre, Ergene Nehrinin suyu 4.sınıf olup sulamada kullanılamaz durumdadır ve Ergene Havzası Ergene Nehri ile yaklaşık 300 bin dekarlık 1., 2. ve 3.sınıf önemli tarım alanlarının beslendiği önemli bir bölgedir ve bu bölge ayçiçek bitkisi üretimi açısından Türkiye'nin ilk sırasında yer almaktadır.

Bu çalışma, Ergene Havzasında yetişen ayçiçek bitkisinde ve bitkinin yetiştiği topraklarda Cu, Fe, Mn, Zn, Pb ve Cd içeriklerinin incelenmesi amacıyla planlanmıştır.

2. ESER ELEMENTLER

2.1. Eser Elementler ve Önemi

Çoğu element analiz örneklerinde öylesine küçük miktarlarda bulunur ki tayini mümkün olsa bile, mevcut tekniklerle kantitatif olarak analizi mümkün değildir. Böyle çok değişik konsantrasyonları ifade etmek ve çok zor tayin edilebilen konsantrasyonları açıklayabilmek amacıyla 'eser' tanımı kullanılır. Böyle elementlere de 'eser element' denir. Son zamanlarda çok düşük konsantrasyonlar, analitik tekniklerin ilerlemesi ve yeni tekniklerin geliştirilmesiyle doğruluk ve kesinlikle tayin edilmesine rağmen bugün hala 'eser element' olarak ifade edilmektedir. Genel olarak, konsantrasyon 100 µg/g 'ın altında olduğu zaman eser element olarak kabul edilir. Aşırı derecede düşük konsantrasyonlar da, 10 ng/g altındakiler, 'ultra eser' olarak adlandırılırlar. Bu düşük konsantrasyonlarına rağmen eser elementler pek çok alanda önemli rol oynarlar.

Eser elementlerin canlı organizmaların sağlıklı olmasında önemi büyüktür. Bu anlamda 'temel' ve 'temel olmayan' elementler olarak ayrılırlar. Bir element, canlı organizmada bir eksiklik sendromuna neden olup (fizyolojik ve yapısal bozukluk) ve bu bozukluk ilaçla tedavi edilebiliyorsa 'temel element' olarak tanımlanır. Bir element canlı organizmada bulunması gereken seviyeden daha az ise organizmada fizyolojik ve yapısal bozukluklara neden olabilir. Bu eksiklikten kaynaklanan semptomlar, ölümcül klinik semptomlardan kaynaklanan biyolojik fonksiyonlardaki azalmalardan farklıdır.

Diğer yandan, bir elementin çok yüksek konsantrasyonda olması da problem yaratabilir. Bundan dolayı bu tip elementlerin yiyeceklerle vücuda alınması belirli limitlerle sınırlandırılmıştır.

Ara değerler, başka tanımlamalar da vardır. Hepsi de temel eser elementler ve konsantrasyonlarının öneminden bahseder.

Demir, 17. yüzyıldan beri bilinen temel elementtir. Demir, vücudumuzda kanda, hemoglobinde bulunur, oksijeni bağlayarak akciğer dokularından taşınmasını sağlar, vücudumuzdaki çevrimin gerçekleşmesine yardımcı olur. Gelişmekte olan ülkelerde çoğu insanın beslenmesini başlıca sebzeler veya tahıllar oluşturmasına rağmen oldukça sık demir eksikliği görülmektedir. 4–24 aylık çocuk ve gebe kadınlar bu açıdan önemli bir risk grubunu oluşturmaktadır. Demir eksikliği başta kansızlık olmak üzere bitkinlik,

başağrısı, iştahsızlık ve anoreksiyaya neden olur. Diğer yandan, çözülebilir demir tuzlarının 0,5 gramdan daha fazla alınması hepatit gibi karaciğer rahatsızlıklarına neden olabilir. Devamında aşırı dozda demir alımı sonucu karaciğer sirozuna neden olan hemakromatoz (demir birikimi) ortaya çıkar.

İyot da 1850'den beri canlı organizmada temel bileşen olarak kabul edilmiştir. Diğer elementlerin temel karakteri 1950'den beri keşfedilmeye başlanmıştır. Tablo 1.1.'de şimdiye kadar bilinen tüm temel elementler genel davranışlarıyla verilmiştir. Makro ve mikro elementlere, H, C, N, O, Mg, P, S, Cl, K, ilaveten bazı eser elementlerin de, F, Si, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Sn ve I, temel olduğu düşünülmüştür. Canlı organizmada bulunan diğer tüm eser elementler de 'temel olmayan eser elementler' grubunu oluşturmaktadır fakat 'temel karakter' henüz tam olarak ispatlanamamıştır. Bu yüzden bu liste temel elementlerin tam sınırları çizilemediği için kesin belirleyici değildir.

Cd, Hg ve Pb gibi, canlı organizmalarda çok düşük konsantrasyonlarda bile olumsuz etkilere neden olan toksik elementler de temel olmayan elementler grubuna girer.

Eser elementlerin enzim sistemleriyle yakın ilişkileri asıl biyolojik fonksiyonları olarak düşünülmektedir. Çoğu metalo-enzimler, enzim molekülünün metal ile biraraya gelmesi sonucu oluşur ve molekülün kararlılık ve/veya aktivitesine katkıda bulunur.

Eser elementler, protein ve nükleik asitlerin kararlılık ve sentezinde indirgenme / yükseltgenme süreçlerinde de rol oynarlar.

Temel ve temel olmayan eser elementlerin biyolojik örneklerde tayininin, fizyolojimizin açıklanması, hastalığın teşhisi ve tedavi için uygun yöntemin seçimi açısından önemli olduğu açıktır. Doğal olarak, elementlerin tayini için, çalışılan örnekteki konsantrasyon, konsantrasyonun değişkenliği, sonuçların kullanılabilirliği ve analiz örneklerinin sayısı açısından doğrulama karakteristikleri (tayin limiti, doğruluk, kesinlik, v.s.) verilen bir analitik metot gereklidir (Vandecasteele, 1993).

Tablo 2.1. Temel eser elementler.*

Demir (17.yy)* *	Oksijene karışır ve elektron taşır, eksikliğinde anemi, aşırısı çok tehlikeli hemakromatoz.
İyot (1850)	Tiroid hormonlarının bileşeni, eksikliğinde guatr ve tiroid fonksiyonlarının bozulması, aşırısında tirotoksikoz başlangıcı.
Bakır (1928)	Oksidatif enzimlere bağlanır, demirle birbirini etkiler, bağ dokunun çapraz bağlanması için temeldir, eksikliğinde anemi, gebe kadınlarda hassaslık, alınganlık v.s.
Mangan (1931)	Mukopolisakkarit metabolizmasına katılır, insanlarda bilinen eksiklik etkisi yoktur, solunduğunda toksiktir, aşırısında nörolojik rahatsızlar ortaya çıkar.
Çinko (1934)	Temel metabolik proseslerde 100'den fazla enzimin bileşenidir, eksikliğinde önemli büyüme bozuklukları, deri lezyonları, bağışıklık sisteminde bozukluk v.s.
Kobalt (1935)	B-12 vitamininin bileşenidir, vejetaryan diyetleri gibi düşük alımlarda ciddi etkilere neden olur.
Molibden (1953)	Ksantin, aldehit ve sülfür oksidaz enzimlerinde bulunur, eksikliğinde insanlarda bilinen etkisi yoktur, aşırısında 'lagut benzeri' belirtiler..
Selenyum (1957)	Glutatyon peroksidazın bileşeni, insanlarda bilinen hastalığı kardiyomiyopati, dışardan selenyum verilerek tamamen iyileştirilebilir, hayvanlarda toksik etkileri kanıtlanmıştır.
Krom (1959)	İnsulini aktive ettiğine inanılır, glukoz düzeyini zayıflatmasına bağlı olarak serum lipitlerini yükseltir ve bunun sonucu kalp rahatsızlıklarına neden olabilir, aşırısında krom alerjisi, egzema, kanser görülür.
Kalay (1970)	Hayvanlarda gelişim için gerekliliği bilinmektedir, metabolik etkileşimi bilinmemekte.
Vanadyum (1971)	Hayvanlarda gelişim için gerekliliği bilinmektedir, metabolik etkileşimi bilinmemekte, yüksek konsantrasyonlarda demir absorpsiyonuyla girişim yapar.
Flor (1971)	Dişlerin yapısında temel bileşendir, kemik gelişimi için gereklidir, eksikliğinde osteoporoz, diş ve kemik çürümesi, aşırısında toksik etkisi vardır.
Silisyum (1972)	Bağ doku oluşumuna katılır, eksikliği genel olarak bilinmemekte.
Nikel (1976)	Demir absorpsiyonuna girişim yapar, diğer metabolik etkileşimleri bilinmemekte, aşırısı egzema ve kansere neden olur.
Arsenik (1977)	Hayvanlarda organizma için gerekli olduğu bilinmekte, metabolik etkileşimleri bilinmemekte.

**Parantez içindeki yıllar, temel element olarak keşfedildiği yılı göstermektedir.

* (Vandecasteele, 1993).

2.2. Metal Kirlenmeleri ve Sonuçları

Son zamanlarda antropolojik faaliyetlerin büyük ölçüde artması, canlıyı, yapısının yabancısı olduğu toksik metallerle karşı karşıya getirmiş ve bunların toksik etkileri canlı yapısında kendisini göstermeye başlamıştır.

Metaller, bilinen en değerli maddeler arasındadır. İnsanoğlu bunları çok eski zamanlardan beri kullanmaktadır. Başka bir deyimle, metaller, medeniyetlerin gelişmesinde büyük rolü olan maddelerdir. Zamanımızda bile insanlar büyük problemlerinin çözümünde yine metallere başvurmaktadır. Buna tipik bir örnek, enerji sorunu için uranyumun kullanılmasıdır.

İnsanlar metal filizlerinin yer kabuğundan çıkarılması, depo edilmesi, taşınması, kırılması, eritilmesi, rafine edilmesi, kullanılacak şekle getirilmesi, kullanılması, korrode olması, eskimesi ve çevreye atılması esnasında metallerle hep karşı karşıyadır. Ayrıca bir metal filizinin çıkarılmasından rafine edilmesine kadar geçen süre içinde insanlar genel olarak canlılar, sadece o metalle değil, filizinde o metalden daha az oranlarda bulunan öteki metallerle de karşı karşıya gelir.

Bazı metal bileşikeri de kullanılmaları gereği direkt çevreye yayılır ve çevreyi kirletir. Buna tipik ömekler bazı kurşun ve civa bileşiklerinin kullanılmasıdır. Kurşun, tetraetil kurşun halinde kalite iyileştirici olarak benzine katılır ve motordaki yanma sonucu çeşitli bileşikleri halinde eksoz gazlarıyla çevreye atılır. Civa ise, fenilciva asetat bileşiği halinde fungisit olarak kullanılır ve çevreye yayılır. Ayrıca fosil yakıtlardan da (kömür, petrol gibi) çevre dolaylı olarak önemli ölçüde kirlenir. Bilindiği gibi fosil yakıtlardan bazıları eser oranda olmak üzere kurşun ve civanın da içinde bulunduğu çok çeşitli metal içerir. Bütün bunlara ilâve olarak, bazı metaller de insan aktivitelerinin dışında doğal yollardan canlı bünyesine geçer. Bazıları da canlı bünyesinde birikir. Biriken metaller idrar, dışkı ve çürümelerle tekrar doğaya döner. Kısacası metallerden bir kısmı cansız canlı arasında devamlı çevrim yapar.

Metalik kirlenmelerin çoğu sularda toplanır. Sularda toplanma, sularda çözünme şeklinde olabileceği gibi, çözünmeden suların dibinde toplanma şeklinde de olabilir. Bu şekilde bir kirlenme şehir endüstriyel ve zirai atıklarından ileri geldiği gibi herhangi bir yolla atmosfere verilen metalik maddelerden de gelebilir. Atmosfere verilen metalik maddeler sonunda yeryüzüne dönerler ve akarsular vasıtasıyla su yataklarına sürüklenirler. Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve

biyolojik yollarla parçalanamazlar. Olsa olsa, bir metal bileşiği bir başka bileşiğine dönüşür. Dönüşme ne olursa olsun, metal iyonu kaybolmaz. Bu dönüşmeler esnasında bazen bir metalin çok toksik ve suda çözünen bileşiği de meydana gelebilir (metil civa gibi). Bütün bunlara ilave olarak, metalik kirlenmeler konveksiyon, rüzgâr ve sular vasıtasıyla bir yerden bir başka yere sürüklenirler. Bu şekilde bir dağılmanın yararlı yönleri yanında (konsantrasyon azalması) zararlı yönleri de vardır. Çünkü, hiç kirlenmemiş temiz bölgeler böylece kirlenmiş olur.

Yeryüzüne inen toksik metal bileşikleri nehir, yağmur ve kar sularıyla yeryüzü sularına (deniz, göl, gölet, baraj gibi) ulaştırıldığı gibi yağmur ve kar sularıyla topraktan sızma suretiyle eser oranda da olsa yeraltı sularına da karışabilir. Bu nedenle bazen yeraltı suları da, çeşitli toksik metaller içerebilir. İçme suları da bu kaynaklardan temin edildiğinden, içlerinde çeşitli toksik metaller bulunabilir.

En önemli konulardan birisi de, toksik metallerin gıda yapısında birikmesidir. Birikme sonucu metallerin konsantrasyonları sudakinin ve havadakinin çok üstüne çıkabilir. Böyle büyük oranda toksik metal içeren bir gıdayı alan insan veya hayvan zehirlenebilir. Ayrıca insan vücudunun bazı toksik metalleri biriktirme özelliği de vardır. Örneğin, kurşunun insan vücudundaki yarılanma ömrü 1460, kadmiyumun ki 200, çinkonun ki ise 933 gündür, Tablo 2.2. (Gündüz, 2004).

Tablo 2.2. İnsan tarafından alınan metaller.*

Metal	Günlük alınan miktar, mg		Zehirleyici miktar, mg	Vücuttaki toplam miktar, mg	Vücutta yarılanma ömrü, gün
	Besin ve su	Hava			
Antimon	0,100	0,0017	100	7,9	38
Bakır	1,325	0,0014	250-500	72,0	80
Baryum	0,735	0,030	200	22	65
Berilyum	0,012	0,00004	-	0,03	180
Bizmut	0,020	0,00076	-	0,23	5
Civa	0,025	-	-	-	70
Çinko	14,50	0,0168	-	2300	933
Demir	15,0	0,084	-	4200	800
Gümüş	0,60	-	60	1	5
Kadmiyum	0,160	0,0074	3	50	200
Kalay	7,3	0,0006	2000	17	35
Kobalt	0,390	0,00012	500	1,5	9,5
Kurşun	0,30	0,046	-	12,0	1460
Krom	0,245	0,0011	200	1,8	616
Mangan	4,40	0,0288	-	12	17
Molibden	0,335	0,006	-	9,3	5
Nikel	0,600	0,00236	-	10	667
Titan	1,375	0,0014	-	9	320
Uranyum	0,050	-	-	0,7	100
Vanadin	0,116	0,00916	-	22	42
Zirkonyum	0,490	-	-	420	450

* (Gündüz, 2004).

2.2.1. Önemli Metalik Kirleticiler

1970 yılında yapılan temiz hava anlaşmasında civa, kurşun ve berilyum tehlikeli, bunlardan başka sekiz metal de tehlikeli olabilir kabul edilmiştir, Tablo 2.3 tehlikeli olabilirler, bu elementlerin çevredeki durumları çok sık kontrol edilmelidir aksi halde zararlı olabilirler denmek istenmiştir. Tehlikeli olabilir denirken, özellikle insanlar için tehlikeli olabilir denmektedir. Tabloda olmamasına rağmen insanlar için çok tehlikeli olan elementlerden birisi de antimondur. Tabloya konmamasının nedeni çevrede eser oranda olması ve yataklarına çok az rastlanmasıdır. Bir metalin tehlikeli olabilmesi için, çevreyi kirletme ihtimalinin büyük veya kullanılma yerlerinin çok olması gerekir.

Tablo 2.3. Çok tehlikeli ve tehlikeli metaller. *

Tehlikeli
Civa
Kurşun
Berilyum
Tehlikeli olabilir
Bakır
Baryum
Çinko
Kadmiyum
Kalay
Mangan
Vanadyum

* (Gündüz, 2004).

2.2.2. Kurşun

Yerkabuğundaki konsantrasyonu az (eser elementler arasında) olmasına rağmen, kurşun insanoğlu tarafından eski zamanlardan beri çok iyi bilinen elementlerden birisidir. Bunun başlıca nedeni, kurşunun kullanılmasının çok kolay olmasıdır. Şöyleki:

1) Erime noktası düşük olduğu için kolayca sıvı hale getirilebilir ve istenilen şekilde döküm yapılabilir.

2) Yumuşak ve dövülebilir olması nedeniyle bir çok şekillere sokulabilir.

3) Kimyasal aktivitesi dolayısıyla nemli havalarda koruyucu bir tabakayla kaplanır. Bu kaplanma çok uzun ömürlü olmasını sağlar.

4) Bir çok metalle kıymetli alaşımlar verir. Bu alaşımların özellikleri kurşununkinden çok farklıdır.

5) Civa ve altından sonra yoğunluğu en büyük metaldir.

Kurşun, gri renkli yumuşak bir metaldir. Metal eski Mısırlılar ve Babil'liler tarafından da bilinmekteydi. Başlıca filizi galendir (PbS) ve metal genellikle bu filizinden elde edilir.

Zaman zaman kurşun zehirlenmelerine rastlanır. Bunların çoğunluğu içme sularının kurşunla kirlenmesinden ileri gelir. Bunlara, yakın bir geçmişte atmosferin kurşunla kirlenmesinden ileri gelen zehirlenmeler de eklenmiştir. Demirden sonra, atmosferi en çok kirleten metal kurşundur (Gündüz, 2004).

2.2.2.1. Kurşunun Endüstride Kullanılması

Kurşun endüstride ençok kullanılan metallerden birisidir. Başlıca otomobil endüstrisinde ve otomobil akümülatörlerinin yapımında kullanılır (yaklaşık %50). Bunun için hem metalik kurşun, hem de bileşiklerine ihtiyaç vardır. Akümülatörlerin kafes şeklindeki iskeleti %93 kurşun %7 antimon ihtiva eden bir alaşımdan yapılır. Bu kafes iskelet akümülatöre hem mekanik dayanıklılık kazandırır, hem de kutup vazifesi görür. Bir akümülatörde iki kafes iskelet ve dolayısıyla iki kutup bulunur.

Bunlardan birisi saf kurşundioksit (PbO_2), diğeriyse saf metalik kurşunla doldurulur. Bundan başka, kurşun

1) Lehim yapımında
2) Kablo kaplamasında
3) Matbaa harflerinin dökümünde
4) Matbaa harflerinin dökümünde
5) Top, tüfek yapımında
6) Metalik levha yapımında
7) Cami kubbelerinin kaplanmasında
8) Kimyasal madde elde edilmesinde

kullanılır. Lehimler, değişik oranlarda kurşun ve kalay eritilip alaşım haline getirilmesiyle elde edilir. Bu alaşımlardaki kurşun yüzdesi 50-95 arasında değişir. Alaşımın erime noktası, içindeki kurşun yüzdesine bağlıdır (Gündüz, 2004).

Saf kurşun, daha ziyade korrozyonun söz konusu olduğu aşağıdaki yerlerde kullanılır.

1) Cami kubbelerinin kaplanmasında
2) Kimyasal madde konacak ve muhafaza edilecek tankların yapımında
3) Yeraltı su ve elektrik kablolarının muhafazasında
4) Korrosif kimyasal maddelerin naklinde kullanılan boru yapımında

Kurşun kimyasal madde olarak en çok tetraetilkurşun yapımında kullanılır. Tetraetilkurşun vuruntuyu önlemek amacıyla benzine katılan çok toksik bir maddedir.

Suda az çözünmeleri, sürüldükleri yere iyice yapışmaları ve renkli olmaları nedeniyle, kurşun bileşikleri yağlı boya endüstrisinde de çok kullanılır. Bu amaçla en çok kullanılan bileşiği, beyaz renkli bazik kurşun karbonat ($Pb(OH)_2 2PbCO_3$) ve turuncu kırmızı renkli sülyen (Pb_3O_4) dir. Sülyen daha çok korrozyona dayanıklı boya yapımında kullanılır. $PbCrO_4$ ise güzel sarı renkli bir pigmenttir ve krom sarısı olarak bilinir.

Kurşun porselen ve seramik sanayiinde, sır yapımında da çok kullanılır. Sır, kilden yapılmış bir eşya üzerinde ince bir tabaka halinde cam kaplanmasıdır. Seramik sanayiinde kullanılan sırlann temel maddesi silisyum dioksittir. Silisyum dioksit sır formülasyonuna konan öteki oksitlerle yüksek sıcaklıkta reaksiyona girerek karışık silikatları (camları) meydana getirir. Sır formülasyonuna konan oksitler arasında, kurşun oksit (PbO) de bulunur. Yapılan çalışmalar kurşun oksidin (PbO) sırra verdiği düzgünlük, parlaklık ve dayanıklılığı hiçbir oksidin veremediğini göstermiştir (Gündüz, 2004).

2.2.2.2. Atmosferin Kurşunla Kirlenmesi

Bilimsel araştırmacılar atmosferin kurşunla hızla kirlendiğini göstemektedir. Bu konu kuzey kutbuna yakın bir yerde bulunan Grönland adasındaki buz tabakalarından derinliğine kesilerek alınan buz örnekleri üzerine yapılan çalışmalardan açıkça görülmektedir. Şöyle ki: Atmosferdeki kurşun yüzdesi, endüstri devrimiyle artmaya başlamış ve 1940 yılından sonra da bir sıçrama göstermiştir. Benzer çalışmalar güney kutbundan alınan buz örnekleri üzerinde de yapılmış ve bu örneklerde 1940 yılından önce kurşuna rastlanmamıştır. Ancak, çok yeni buzlarda 0,02 µg/kg düzeyinde kurşun tespit edilmiştir.

Grönland adası buz örneklerinden çıkarılan bir başka sonuç da atmosferde milâttan önceki devirlerde bile 0,001 µg/kg düzeyinde bir kirlenmenin olduğudur (Gündüz, 2004).

Zamanımızda kırsal kesim atmosferindeki kurşun konsantrasyonu 0,022 µg/m^3 iken, büyük şehir atmosferindeki kurşun konsantrasyonu 1,11 µg/m^3 seviyesindedir. Bu rakamlardan da anlaşılacağı gibi büyük şehirlerin havası kurşun bakımından hızla kirlenmektedir.

Atmosferin kurşunla kirlenmesi başlıca iki şekilde olur.

1) Gaz halinde

2) Parçacıklar halinde

Gaz halindeki kurşun benzin içindeki kurşun tetraetilin veya kurşun tetrametilin yanması sonucu meydana gelir ve eksoz gazlarıyla dışarıya atılır. Bunlardan başka benzine dikloroetilen ve dibromoetilen de katıldığından, kurşun eksoz gazları içinde genellikle halojenür bileşikleri halinde bulunur.

Kurşun zehirlenmesi söz konusu olduğu zaman akla gelen kurşun bileşikleri, kurşun oksitleri, karbonatları ve oksi-karbonatlarıdır. Havadaki kurşun kirliliğinin %98'i eksoz gazlarıyla, atmosfere verilen kurşun bileşiklerinden ileri gelir.

Parçacık halindeki kurşun bileşikleri çeşitli kaynaklardan gelebilir. Bunlar da başlıca şöyledir.

1) Kömürlerin yakılmasından

2) Fueloil yakılmasından

3) Alkil kurşun sentezi fabrikalarından

4) Kurşun elde etme fırınlarından

5) Pirinç imalathanelerinden

6) Kurşun oksit imalathanelerinden

Benzine kurşun katılması son zamanlarda bazı ülkelerde azaltılmakta veya tamamen kaldırılmaktadır (Gündüz, 2004).

2.2.2.3. Sularda Meydana Gelen Kurşun Kirlenmesi

Sularda klinik olaylara neden olacak kadar kurşun bulunmaz. Amerikan Sağlık Teşkilatının (PHS) sularda kabul ettiği maksimum kurşun konsantrasyonu 0,05 mg/L'dir. Metal endüstrilerine yakın sularda tespit edilen kurşun konsantrasyonu, öteki sulardakinden daha yüksek bulunmuştur. Bu çalışmalarda bulunan en yüksek kurşun değeri 0,14 mg/L'dir. Yakın bir geçmişte Avrupa ülkelerinde kurşun zehirlenmelerine rastlanmıştır. Yapılan araştırmalar bunun, evlerde kullanılan kurşun borulardan ileri geldiğini ortaya koymuştur. Amerika'da böyle olaylara hiç rastlanmamıştır. Çünkü orada iç tesisatlarda kurşun değil, bakır ve galvanizli demir borular kullanılmıştır (kurşun borular sadece dış tesisatlarda kullanılmıştır). Sertliği yüksek doğal sularda kurşun boruların kullanılması o kadar önemli değildir. Çünkü, kurşun oksijen yanında, doğal sularda bulunan karbonat ve sülfat iyonlarıyla reaksiyona girerek suda çözünmeyen kurşun karbonat ($PbCO_3$) ve kurşun sülfat ($PbSO_4$) verir. Bunlar kurşun borunun iç yüzeyinde koruyucu bir tabaka meydana getirir.

Kurşunlu sırlarla kaplanmış olan toprak kaplarda bazen zehirlenme olaylarına sebep olmaktadır. Sırı iyi formüle edilmemiş ve iyi pişirilmemiş seramik bir kapta bekleyen elma suyunu içen Amerikalı 2 yaşındaki çocuk kurşun zehirlenmesi sonucu ölmüştür. Bundan sonra konunun daha iyi anlaşılması için başka bir elmadan alınan su, aynı kapta 3 saat bekletilmiş ve analizi yapılmış litresinde 157 mg, üç gün bekletilmiş litresinde 300 mg kurşun olduğu tespit edilmiştir (Gündüz, 2004).

2.2.2.4. Toprak ve Bitkilerde Kurşun

Kurşun toprak ve bitkilerde eser oranda bulunur. Topraktaki konsantrasyonu ortalama olarak 15 ppm'dir. Genel olarak yeryüzündeki kurşun konsantrasyonu, yer altındaki kurşun konsantrasyonundan daha yüksektir.

Değişik yüzdede olmak üzere çeşitli bitkilerde kurşun bulunur. Bitkilerdeki doğal kurşun seviyesi 5 ppm'in altındadır. Bu doğal kurşun seviyesi bitkinin yetiştiği toprağa ve içinde bulunduğu atmosfere göre artabilir. Bitki tarafından alınan kurşunun büyük bir kısmı bitkinin köklerinde birikir. Kurşun bitkinin toprak üstündeki kısımlarında pek bulunmaz. Bitkinin kurşunu bünyesine alması veya asimile etmesi topraktaki

toplam kurşundan daha çok topraktaki çözünebilir kurşun konsantrasyonu 0,05-5 ppm seviyesindedir. Çok çözünen kurşun bileşikleri, toprakta çözünmeyen kurşun bileşikleri haline dönüşür.

Yol kenarlarındaki bitkilerde görülen kurşun kirlenmesinin büyük bir kısmı yüzey kirlenmesi şeklindedir. Böyle kirlenmelerin büyük bir kısmı bitkinin iyi bir şekilde yıkanmasıyla giderilebilir ve kurşun düzeyi yola çok uzak yerlerden alınan bitkilerdeki kurşun düzeyine getirilebilir. Ancak, yola yakın bitkilerin yıkanması, hele etkili bir şekilde yıkanması (kar ve yağmur bir derecede) mümkün olmadığından, kurşun bu otları yiyen hayvanlara (koyun, keçi, inek) geçer ve vücutlarında birikir (Gündüz, 2004).

2.2.2.5. Kurşunun Vücuttaki Durumu

Atmosferde hiç kurşun olmadığı kabul edilse bile, insan doğal kaynaklardan, başka bir deyişle yiyecek ve içeceklerden bir miktar kurşun alır. Bu kaynaklardan alınacak günlük kurşun yaklaşık 0,01 µg kadardır. İlkel insanın aldığı günlük kurşunun da yaklaşık bu düzeyde olacağı söylenebilir. Buna karşılık günümüz insanının aldığı günlük kurşun 10 µg kadardır.

Kurşunun kimyasal hali, biyolojik etkisinde çok önemli bir rol oynar. Örneğin kurşun tetraetil deriden ve mukozodan kolaylıkla diffüzlenerek vücuda girer. Bu yoldan bir zehirlenme, çoğunluğu değil, kurşun tetraetil üretiminde çalışan küçük bir grubu ilgilendirir. Benzin içinde organik kurşun bileşiği olmasına rağmen, eksoz zehirlenmelerindeki kurşun inorganiktir. Zira benzinin yanması sonucu içindeki organik kurşun bileşiği inorganik kurşun bileşiği haline dönüşür. Böylece atmosfere daha az zehirli kurşun bileşiği verilmiş olur. İnorganik kurşun bileşikleri insan vücuduna başlıca solunum ve sindirim yollarıyla girer. Sindirim sistemine giren kurşunun ancak %5-10'unu kana karışır. Buna karşılık solunum yoluyla alınan kurşunun %30-40 kadarı kana karışır. Havadaki kurşun konsantrasyonu yiyecek ve içeceklerdekinden çok daha az olmasına rağmen, solunum yoluyla alınan kurşunun vücuttaki miktarı, sindirim yoluyla alınanlardan çok daha fazladır. Kan dolaşımına giren kurşunun bir kısmı kemiklerde birikir, bir kısmı da idrarla dışarı atılır. Bu mekanizma kurşunun yumuşak dokularda birikmesini önler. Yalnız Pb^{+2}'nin bazı kimyasal özellikleri Ca^{+2}'kine

benzediğinden, kurşun kemiklerde birikir. 70 kilo ağırlığındaki bir kimsenin vücudunda toplam olarak 100-400 mg kurşun bulunur. Bunun da %9095'i vücut iskeletinde yer alır. İskeletteki kurşun da devamlı hareket halinde olup, biyolojik yarılanma ömrü 2-3 yıldır. Kurşun, hemoglobinin çok önemli bir kısmı olan hemin sentezlenmesini önler ve kansızlığa sebep olur. Kurşun zehirlenmesine uğrayan bir vücutta alyuvarların sentezi azaldığı gibi, mevcut olanların da biyolojik ömrü azalır. Bunun sonucu, zehirlenen kişide kansızlık görülür. Kurşunun bu özelliği, vücutta hem sentezini katalize eden enzimin aktivitesini durdurmasından ileri gelir. Kurşun, benzer şekilde böbrek enzimlerini de inhibe eder ve zehirlenmelere sebep olur.

İskelet veya kemiklerdeki kurşunu tayin etmek çok zor olduğundan, idrar veya kandaki kurşun konsantrasyonu tayin edilir. Bundan da vücuttaki toplam kurşun hesaplanır. Klinik olarak kurşun zehirlenmesi (plumbizm) teşhisi koymak oldukça zordur. Buna rağmen yetişkin bir kimse kanının 100 mL'sinde 60-100 mikrogram kurşun bulunması zehirlenmenin önemli bir işaretidir. 100 mL kandaki µg olarak kurşun miktarlan şu anlama gelir:

A) 40'dan az, normal

B) 40-80, kabul edilebilir

C) 80-120, tehlikeli

D) 120'den fazla, çok tehlikeli kurşun zehirlenmesi.

1940 yılına kadar binaların içinde kullanılan yağlı boyalara kurşun pigmentleri konmakta, zehirlenmelere ve özellikle çocuk zehirlenmelerine neden olmaktaydı. Zamanımızda kurşunlu yağlı boyalar sadece bina dış sıvalarında kullanılmakta, bina iç sıvalarında kullanılan yağlı boyalara toksik olmayan titan bileşikleri katılmaktadır.

Kurşunlu, kurumuş ve kabarmış bir yağlı boya sıvasının başparmağın tırnağı büyüklüğünde bir kısmındaki kurşun 50-100 µg kadardır. Bu miktar 1-3 yaşındaki bir çocuğu zehirlemeye yeterlidir. Bilindiği gibi bu yaşlarda ki çocuklar arasında toprak, alçı, kağıt gibi maddeleri yemeye karşı bir meyil vardır.

Kurşun zehirenmeleri hayvanlarda da görülür. Çok kullanılan av bölgelerinde saçma yutan kuşlarda, kazlarda ve ördeklerde kurşun zehirlenmelerine oldukça sık rastlanır. Bitkilerdeki doğal kurşun seviyesi 5 ppm'in altındadır (Gündüz, 2004).

2.2.3. Kadmiyum

Günümüzde kadmiyum endüstriyel olarak nikel/kadmiyum pillerde, korozyona karşı özellikle deniz koşullarına dayanımı nedeniyle gemi sanayiinde çeliklerin kaplanmasında, boya sanayiinde, PVC sanayiinde, alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum kabul edilebilir miktarda fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde de bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda önemli miktarda kadmiyum kirliliği ortaya çıkar.

Kadmiyumun yıllık doğaya yayınım miktarı 25000–30000 tondur ve bunun 4000–13000 tonu insan etkileşimlerine bağlı olarak ortaya çıkar. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömürün yakıt olarak kullanılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller nedeniyledir. Kadmiyum önemli miktarda gümüş kaynaklarda ve sprey boyalarda da kullanılmaktadır.

Kadmiyum ve çinko, yerkürede bir arada ve benzer yapılarda bulunurlar. Bu iki metal insan vücudunda da benzer yapısal ve işlevsel özellikler göstermektedirler. Kadmiyum önemli enzim ve organ fonksiyonlarında çinkonun yerini alabilmektedir ve bu fonksiyonların gerekli şekilde gerçekleşmesini engellemektedir. Zn ve Cd'un vücut içindeki oranları, Cd zehirlenmesi Zn yetersizliğiyle arttığından, çok önemlidir. Tahılların rafinasyon işlemi bu oranı düşürmekte ve dolayısıyla Zn eksikliği ve Cd zehirlenmesi fazla rafine edilmiş tahıl ve unların tüketimiyle artış göstermektedir.

Kadmiyum diğer ağır metaller içinde suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd^{2+} iyonu halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve birikme özelliğine sahiptir. İnsan vücudundaki Cd seviyesi ilerleyen yaşla beraber artış gösterir ve genellikle 50'li yaşlarda maksimum seviyesine ulaştıktan sonra azalmaya başlar. Yeni doğmuş bebeklerde hiç kadmiyum bulunmaz ve kadmiyum, kurşun ve civanın aksine plasenta ya da kan yoluyla anne karnındaki bebeğe geçmemektedir. Normal olarak vücudumuzda 40 mg'a kadar kadmiyum bulunabilmektedir ve günlük olarak da 40 µg'a kadar

kadmiyum vücuttan atılabilir. Bu seviyeler, kadmiyumun çoğunu topraktan yani yiyecekler yoluyla alması nedeniyle bölgelere göre değişiklik gösterebilmektedir. Endüstri bölgelerinde havadaki kadmiyum oranı kırsal alanlara oranla çok daha yüksektir.

Kadmiyum vücutta %20 gibi bir oranla çok iyi absorbe edilemiyor olsa bile, bu diğer birçok metale kıyasla oldukça yüksek bir orandır. Kadmiyum içeriği 0,01 mg/m^3 havanın 14 günden daha fazla solunması durumunda kronik akciğer rahatsızlıkları ve böbrek yetmezliği ortaya çıkar. Çünkü kadmiyum ve bileşikleri genellikle böbrekler ve karaciğerde birikirler ve ilerleyen yaşlarla böbreklerdeki birikim yüksek tansiyona da sebep olabilmektedir. Kısa süreli olarak 0,05 mg/kg kadmiyum alınımı mide rahatsızlıklarına neden olurken, uzun süreli (>14 gün) 0,005 mg/kg/gün dozu böbrek ve kemiklerde önemli problemlere neden olmaktadır. Kadmiyumdan kaynaklanan akut zehirlenmelerde öncelikle halsizlik, baş ağrısı, ateş, terleme, kaslarda gerilme ve ağrıyla beraber kusma 24 saat içinde ortaya çıkar ve 3. gün en şiddetli belirtileri göstererek yeni bir yükleme söz konusu değil ise 1 hafta içinde kaybolmaya başlar. Kronik kadmiyum zehirlenmesinde ortaya çıkan en önemli etki özellikle akciğer ve prostat kanseridir. Kronik zehirlenme böbrek hasarı ile ortaya çıkar ve idrarda düşük moleküllü protein görülür. Aşırı dozda kadmiyum alımı (60-480 µg/g böbrek) böbrekler üzerinde tahrip edici etkinin ortaya çıkmasına yol açar ve etki kuşlar da dahil olmak üzere tüm canlılarda görülmektedir. Kadmiyum zehirlenmesine bağlı olarak kemik erimesi ve buna bağlı hastalıklarda görülür. Diğer taraftan kansızlık, dişlerin dökülmesi ve koku duyumunun yitirilmesi de önemli etkilerdir (http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/cadmium.pdf).

2.2.4. Bakır

Bakır çevremizde en çok kullanılan metallerden biridir. Vücuttaki miktarı kontrol edilemediğinde değişik hastalıklara neden olmaktadır. Hava etkisiyle bakırın yüzeyi aşınmaya uğrar, bakır pası adıyla bilinen koruyucu bir bazik karbonat tabakasıyla kaplanır. Soğukta oksitlenmesi yalnız asitlerin etkisiyle olur. Sirke veya yağlı maddelerle bazı zehirli tuzlar oluşturur. Bu yüzden bakır mutfak eşyası olarak kullanılırken bazı önlemler almak gereklidir. Amonyak bakırın havada oksitlenmesini sağlar ve selülozu çözündüren Schweitzer likörü adında amonyaklı bir karışım

oluşturur. Bakır, kızıl renge dek ısıtıldığında siyahlaşarak oksitlenir. Kükürt buharının ve klorun içinde yanar, derişik ve kaynar sülfürik asit bakır ile tepkimeye girer. Bakır, sulandırılmış nitrik asitte bile kolaylıkla çözünür.

Bakırın endüstriyel metaller arasında en iyi elektrik iletkenliğe (en iyi iletken olan gümüşünkinin 95%'ne eşit) elektrik kablolarının, elektrikli cihazlarının yapımında kullanılır. Çok iyi ısıl iletkenliği nedeniyle de kazan, imbik, mutfak takımları ısı değiştirgeci ve benzeri yerlerde bakırdan yararlanılır. Atmosfer aşındırmasına karşı yeterli mekanik dayanıklılık nedeniyle kanalizasyon ve çatı levhası gibi yerlerde de kullanılır.

Saf bakır, özellikle elektrik sanayiinde kullanılırken kullanım alanlarına göre bazı değişiklikler yapılarak bakırın özelliklerinden yararlanılabilir. Gerek sıvı, gerek katı halde bakırla birçok element çözelti verdiğinden uzun zamandan beri, çeşitli özellikler gösteren bakır alaşımlarından faydalanılmıştır. Bakıra başka elementlerin katılması, elektrik ve ısıl iletkenliğini düşürür, fakat mekanik dayanım özelliklerini arttırır. Özellikle de tuzlu ortamlardaki, aşındırıcı etkiye karsı dayanıklılığı artar. Sanayide kullanılan başlıca bakır alaşımları şunlardır: bronz, pirinç, alüminyum bronz veya alüminyumlu bakır, alman gümüşü, berilyumlu bronz veya berilyumlu bakırlar, kromlu bakır, silisyumlu bakır veya silisyumlu bronz.

Bakır çok yaygın kullanılan bir metal olmakla birlikte alınan bakır vücuttan atılmadığında Wilson hastalığına neden olmaktadır. Bakırın neden olduğu bu hastalık, bir çok organda ve dokuda özellikle de karaciğerde, beyinde ve gözde toksik seviyelerde bakır depolanması ile karakterize edilir. Bakırın emilimi ve karaciğere taşınımı ilgili başlangıç basamakları normaldir. Fakat emilen bakır, seruloplazmin şekilde dolaşıma giremez ve bakırın safraya atılımı belirgin özellikte azalmıştır. Bakırın karaciğerde birikimi hızla artarak, toksik karaciğer hasarına yol açar. Wilson hastalığı karaciğerdeki hafif veya şiddetli değişikliklerle kendini gösterir. Bu değişiklikler sırasıyla: hafif ya da orta şiddette izlenen yağlı değişim, akut hepatit, kronik hepatit ve siroz (http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/cadmium.pdf).

2.3. Eser Elementler ve Çevre

Son yıllarda, doğal çevreye olan ilgi, kirlenmesi üzerine odaklanmıştır. Hava, içme suyu, deniz suyu, toprak kirlenmelerinin azalması önemli ve karmaşık bir iştir. Bu yüzden analitik kimyanın farklı bilim dallarından uzmanlarla işbirliği gerektirir. Ağır metallerin yarattığı çevre kirliliği, tehlikesi çok iyi bilinen bir gerçektir. Fosil yakıtların yanması, evsel atıkların yakılması, endüstriyel atık sular ve hava kirliliği, taşınma, kanalizasyonların tarım arazilerine akıtılması ve her çeşit atıklardan kaynaklanan metal kirlenmeleri araştırılması gereken elementel analizler gerektirir. Akut metal zehirlenme semptomlarından farklı olarak düşük metal düzeylerine sürekli olarak maruz kalındığında bu etkilerin ne olacağı tam ve kesin olarak bilinememektedir. Mesleği gereği yüksek metal konsantrasyonlarına maruz kalan pek çok kişinin bu yüzden karşı karşıya kalacakları sonları pek de iç açıcı olmayabilir; kanser (As, Be, Cr, Ni ve belki Cd), kronik akciğer hastalıkları (Be ve Cd) veya nörolojik bozukluklar (Hg ve Pb).

Bir ağır metalden kaynaklanan ilk çevre problemi (Hg) 1952 yılında Japonya'da Minamata Limanı yakınında balıkçılık yapılan bölgede ortaya çıktı. O ana kadar bilinmeyen bu hastalık (Minamata hastalığı) hızla, salgın bir hastalık gibi yayıldı ve çalışmalar bu hastalığın organociva bileşiklerinden kaynaklandığını gösterdi. Doğum öncesi dönemde bu tip zehirlenmeye maruz kalan bebeklerde beyin etkilenmekte bunun sonucunda kol ve bacak hareket kaslarında problemler meydana gelmektedir. Doğum sonrası maruz kalındığında da beynin etkilendiği ve örneğin duyu organlarının fonksiyonlarının bozulduğu görülmüştür (Vandecasteele, 1993).

Bulgular önce kediler ve martılarda sonra da insanlarda görüldü. Daha sonraki yıllarda ölümlere neden olacak oranlarda vaka sayısı arttı. Yoğun araştırmalar, bölge halkının temel besin kaynağının balık ve bazı kabuklu deniz hayvanları olduğunu ve bunların da yüksek konsantrasyonda alkilciva bileşikleri içerdiğini gösterdi. Bu bileşiklerin, yerel bir şirketin plastik üretimi sırasında katalizör olarak çok fazla civa kullanması ve atık sularını körfeze boşaltması sonucu, denizdeki canlı organizmalarda biriktiği sonucuna ulaşıldı. Civa zehirlenmesine benzer durumlar, tarımsal bölgelerde civa içeren fungusitlerin (tarım ilaçlarının) kullanımının neden olduğu başka ülkelerde de görülmüştür.

Çevre örneklerinde metalik elementlerin tayinleri sürekli yapılmakta ve bu analizlere her gün yenileri eklenmektedir. Genel olarak çevre analiz örnekleri şunlardır:

- Su: endüstriyel atık sular, nehir suları, deniz ve okyanus suyu, yağmur suyu, içme suyu v.s.
- Atmosferden (açık hava ve iş yerleri gibi) alınan aerosol (toz) örnekleri, kuru tortular, elektrik santrallerinden uçuşan tozlar, küller v.s.
- Toprak , kanalizasyon çamuru v.s.

Bu analizler, analiz örneklerinin doğal kompleks olması ve çok düşük metal konsantrasyonları içermesi nedeniyle zordur. Metal analizleri belli temellere oturtulduktan sonra rutin olarak yapılabilir, örneğin atık suların yasal standartlara uyup uymadığı, nehir, içme sularının kalitesinin standartlar içinde olup olmadığı bu rutin analizlerle sürekli kontrol altında tutulabilir. Yine çevre araştırma programları çerçevesinde okyanusların kirliliği araştırılabilir. Çevre analiz sonuçlarını yorumlamadan önce de bu analizlerle ilgili kaynakları, çevresel etkileri ve analitik verilerin hepsini belirtmek gerekir.

Makro, mikro ve eser elementlerin analizleri ideal olarak seçici, spesifik, doğru ve uygulanabilir, ilgi uyandırabilen, dikkat çekici, otomasyona elverişli ve kolay olmalıdır. Çoğu analitik teknik bunların sadece bir kısmını içerir ve açıktır ki analitik problemlere bağlı olarak analitik metodun performans karakteristikleri gereklidir. Örneğin endüstriyel bir atık su analizinde çoğu element için tayin sınırı 0.1 mg/L uygunken, bazı elementler için okyanus suyunda bu sınırın ng/L düzeyinin de altında olması gerekebilir.

Genellikle rutin analizlerde sadece toplam metal miktarı tayin edilir. Fakat organametalik bileşiklerin spesiasyonu (türleme) gibi özgül analizlere de gittikçe artan bir ilgi vardır. Pb, Hg (Minamata hastalığı), Se ve Sn gibi elementler için toksisite problemleri inorganik tuzlarından çok, alkillenmiş formlarından kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı metallerin organometalik formlarının konsantrasyonlarının da tayini gereklidir. Organo civa, organo kurşun, organo arsenik, organo selenyum, organo kalay bileşikleri bir element spesifik dedektör kombine edilmiş kromatografik metotlarla (genel olarak gaz veya likit kromatoğrafi) tayin edilebilir; örneğin GC – AAS ve GC – AES.

Metal analizlerinde yeni gelişmeler, yarı iletken ve seramik ve endüstrilerinde ve nükleer endüstride de eser ve ultra–eser element analizlerini gerekli hale getirmiştir. Mevcut yarıiletken yüksek saflıkta ve bol bulunmasından dolayı elektronikte çok hızlı gelişmeler gözlenmektedir. Yarıiletken cihazların üretimi sırasında kullanılan su ve reaktifler yüksek saflıkta olmalıdır. Yüksek duyarlıktaki analitik metodlar için başlangıç ürünleri ve reaktiflerin saflıklarının kontrolü her zaman yapılmalıdır. Çok yüksek saflıkta bile metalleri (Ag, Al, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mo, Nb, Ni, Pb, Sn, Zn, Zr,…), yarıiletkenleri(Si, Ge, GaAs,…) ve ametalleri(As, C, Se,) içeren maddeler vardır. Bir maddede eser miktarda bile safsızlığın bulunması kimyasal özelliklere olduğu kadar elektriksel, manyetik, mekanik, nükleer ve optik özelliklere de önemli etki eder. Petrol ve maden cevheri gibi hammaddelerdeki safsızlıklar üretim prosesi sırasında ürün oranının azalması ve katalizörlerin zehirlenmesi gibi sorunlara neden olabilir (Vandecasteele, 1993).

2.4. Eser Element ve Konsantrasyon Aralığı

İlk eser element analizinin 1879'da Gutzeit tarafından kalitatif Marsh testi esas alınarak yapılan arsenik tayini olduğu belirtilmektedir. Spesifik ve kolay uygulanabilen bu metodun tayin sınırı % 10^{-5}'in altındadır (Minczewski, 1982).

1955 yılında New York'ta yapılan ilk eser element sempozyumuyla birlikte eser element konsantrasyon aralığı ve tanımı verilmeye başlanmıştır. Teknolojinin gelişmesiyle eser element konsantrasyon aralığı da değişmiştir. 1940'a kadar %10^{-1} – 10^{-2} eser konsantrasyonu olarak bilinirken, bu aralık 1950 yılında Rodden tarafından %10^{-3}–10^{-5} ve 1965'te Alimarin tarafından %10^{-6}–10^{-8} olarak verilmiştir. Bu alanda ilk sistematik yaklaşım Kaiser tarafından 1973 yılında yapılmış olup, ppm (parts per million), ppb(parts per billion) tanımları verilmiştir. Minczewski konsantrasyon aralıklarını aşağıdaki gibi tanımlamıştır (Yoe, 1957, Rodden, 1950, Alimarin, 1965, Kaiser, 1973, Minczewski, 1962):

Eser	%10^{-1}-10^{-3}
Mikroeser	%10^{-4}-10^{-6}
Ultra mikro eser	%10^{-7}-10^{-9}
Submikroeser	%10^{-10}-10^{-12}

Yaygın olarak eser element konsantrasyon aralığı 10^{-2}-10^{-6}'dır ve %10^{-6} altındaki konsantrasyonlar da ultra eser olarak bilinmektedir (Minczewski, 1982).
Son zamanlarda geliştirilen tekniklerle eser bileşenler de ayrıca alt gruplara ayrılmıştır. Bunlar şöyledir:

a) Eser bileşenler, konsantrasyonları 100–10000ppm veya gramda 100–10000mg olanlar,
b) Mikro–eser bileşenler, konsantrasyonları 10^{-7}-10^{-4} ppm veya gramda 0.1-100pg (pikogram) olanlar,
c) Nano eser bileşenler, konsantrasyonu 10^{-10}-10^{-7}ppm veya gramda 0.1-100fg (femtogram) olanlar,

Ayrıca örnek miktarı 0.1-1mg kadarsa ve bu numunede eser bileşenin konsantrasyonu %0.01 seviyesindeyse, buna sub-eser analiz, mikro eser analiz denir (Gündüz, 2002).

2.5. Biyolojik Örneklerde Eser Elementler

Eser elementler atmosferik ve endüstriyel kirlilik nedeniyle toprakta birikerek ekosistemi etkiyebilir. Bu yüzden toprakta ve bitki numunelerinde eser elementlerin araştırılması çevre kirliliğinde özellikle de besin gereksinimleri konusunda önemli bir noktadır.

Eser elementlerin biyolojik maddelerdeki analizleri, üzerinde önemle durulması gereken bir konudur.
Biyolojik maddeler,

1) Bitki ve hayvan dokularını,
2) En yaygın türdeki bitki ve hayvan ürünlerini

içermektedir. Hayvan ve bitki organizmalarındaki element konsantrasyonları çevre ve bulundukları doğal ortam başta olmak üzere pek çok faktörden etkilenmektedir.
Bu faktörler bitkiler için,

1) toprağın yapısı,
2) gübreler,
3) ürün koruyucular,
4) herbisit ve pestisitler,

5) karayolu veya endüstriyel tesislere olan yakınlık

şeklinde sıralanırken, hayvanlar ve hayvansal ürünler için,

1) beslenme,
2) hayvansal yemler,
3) çevre

dir. Bir çevresel analiz süresince incelenen biyolojik maddelerden, özellikle bitki ve hayvanlardan, trafik arterleri, endüstriyel bölgeler, nehirler gibi bazı bölgelerin incelenmesinde biyoindikatör gibi faydalanılabilir.

Vücut sıvılarında ve dokularında olduğu gibi hayvansal ve bitkisel örneklerde, yiyeceklerde ve hayvansal besinlerde de genellikle aynı elementler tayin edilmektedir. Canlı organizmalarda önemli olan, sağlıklı beslenmenin yanında mineral ve eser elementlerin uygun miktarda alınmasıdır. Bu alana ait temel elementler:

Na, K, Ca, Mg ve P,

ayrıca daha düşük konsantrasyonlarda bulunan eser elementler:

B, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Si, Sn, V ve Zn

dir. Biyolojik maddelerin analizinde en önemli konu, beslenme, hayvansal yemler veya topraktan, sağlığa zararlı ağır metal konsantrasyonlarının alımıdır. Bu aşamada zararlı konsantrasyonların kaynağını bulmak gerekmektedir. Örneğin; kurşun kirliliğinin en önemli kaynağı ana yolların civarındaki otlar, çayırlar gibi alanlar, Cd, Hg ve diğer pek çok ağır metalin kirli topraklar, gübreler ve herbisitlerdir. Cd, Pb, Hg gibi elementlerin mantar, midye, balık gibi bazı türlerde birikimi özellikle besin zincirinde en çok bilinen örneklerdir. Gıda maddeleri de üretim işlemleri sırasında, örneğin çelik tanklardan Cr ve Ni gibi bazı kontaminasyonlara ya da saklama, depolama sırasında teneke kutu veya konserve kaplarından Al veya Sn kontaminasyonlarına maruz kalabilir. Toksisite yanında bu tip kirlilikler tat ve renk için de önemlidir. Örneğin sütün içinde 0,1mg/L gibi bir Cu konsantrasyonu sütün tadını değiştirir ve ayrıca üretilen yağın tadında da ekşimsi bir lezzete neden olur. Çoğu eser element alkollü içeceklerde renk değişimine neden olur (Morgan , 1964).

Yiyecekler ve hayvan yemleri için kalite kontrolü de önemlidir, özellikle bu ürünler Fe, Se gibi katkı maddeleri içeriyorsa yada bazı maddeler için "düşük Fe", "azaltılmış Na" gibi açıklamalar kullanılıyorsa daha da önem kazanmaktadır. Toprağın özellikleri, hayvansal yemler, çevre veya hazırlanma şekilleri ürünü tanımaya yardımcı

olduğu için, eser elementlerin analizi belli başlı bazı yiyeceklerin kaynağını ve güvenirliğini kanıtlamak açısından önemlidir (Welz, 1999).

2.6. Eser Element Analizlerinde Örnekleme ve Örnek Hazırlama

Örnekleme, tüm analizlerde olduğu gibi biyolojik maddelerin analizlerinin doğruluğunda da en önemli adımdır. Doğru olmayan örnekler üzerinde yapılan duyarlı analitik ölçümler sadece zaman kaybıdır. Örneğin, örnek alınmasındaki hata ±10 ppt(binde) ise ve tayinde kullanılan yöntem de ±10 ppb(milyarda) ise elde edilen sonuçların duyarlığı ±10 ppt'den fazla değildir. Örneğin seçilmesi, kirlilikler, örnek miktarı, örnekleme zamanı, bazı ön işlemler bu adımda önem kazanmaktadır. Örnekler alındıktan sonra homojenize edilmeli ve uygun koşullarda saklanmalıdır.

Eser element analizlerinde kontaminasyon son derece önemlidir. Numunenin kontaminasyonu (tayin elementince kirlenmesi) veya tayin elementinin kaybı ihtimali nedeniyle, örneklere analiz öncesi uygulanacak her türlü işlem özenle yapılmalıdır. Çoğu örnekte, analiz edilecek metal eser seviyede bulunduğundan küçük miktarlardaki kontaminasyon bile bu eser bileşenlerin konsantrasyonunu önemli ölçüde değiştirir. Aynı şekilde adsorpsiyon, çökme gibi yollarla birkaç mikrogram element kaybı bile çok ciddi yanlışlıklara neden olur.

Bütün kaplar, titizlikle temizlenmiş olsalar bile, potansiyel kontaminasyon kaynağıdırlar. Laboratuar kaplarının yapımında cam, kuartz, platin, polietilen, polipropilen ve teflon kullanılmaktadır. Kap yapım malzemesinin seçimi son derece önemlidir. Robertson eser analizlerde kullanılan bazı kimyasal reaktiflerde ve analizlerde kullanılan kaplardaki eser safsızlıklarla ilgili bazı çalışmalar yapmıştır. Robertson eser analizler için bu materyallerin azalan kullanışlılık sırasını şu şekilde vermiştir (Robertson, 1968):

Teflon>polipropilen>polietilen>kuartz>platin>cam

Bu tür kontaminasyonlar, kap içinde birkaç gün tutulan destile suyun analizi ile anlaşılabilir. pH tayininde pH-metre kullanılıyorsa, örneğe daldırılacak hidrojen elektrod çok iyi temizlenmeli ve örnek içinde mümkün olduğu kadar kısa süre tutulup pH ölçümleri ve ayarlamalar hızla yapılmalıdır. Örnek ve standartlara pH kağıtları ve indikatörler katılmamalıdır. Bunları kullanmak gerekiyorsa, bir miktar örnek

çekilmeli ve test edildikten sonra atılmalıdır.

Kayıpların en önemli sebeplerinden biri tayin elementlerinin örnek çözeltilerinin kullanılan kapların çeperlerine adsorpsiyonudur (Sandel, 1978 ve Massee, 1981). Bu durum yüksek konsantrasyonlarda bile ortaya çıkar, ancak eser seviyede çok daha önemlidir. Çoğu metalin nötral çökeltisi kararlı değildir ve hidroliz olur. Asidik çözeltilerde silisik asit çöker. Seyreltik çözeltilerdeki çökeltiler genellikle teşhis edilemez ve kabın çeperlerine yapışır. Çok seyreltik çözeltiler asitlendirilseler bile uzun süre kararlı kalamazlar. Bu durum referans çözeltilerin kullanımında dikkat edilmesi gereken bir konudur. Örneğin cam kaplarda saklanan nötral kurşun çözeltisinde bir saat içinde %50 kayıp olabilmektedir (Issaq, 1974).

Kalsiyum ve magnezyum için de benzer etkiler sunulmuştur. Kayıplar, seyreltik örnekleri hidroklorik asit veya nitrik asitle asitlendirerek, en azından bir kaç saat için, kontrol edilebilir. Stok standartlar yüksek konsantrasyonda (100mg/L, gibi) olacak şekilde hazırlanmalıdır. Çalışma standartları, özellikle 1mg/L'den daha seyreltikler, günlük hazırlanmalıdır (Majer, 1981).

Adsorpsiyon, adsorbe eden yüzey alanı ile orantılı olduğundan, bu yüzeyin mümkün oldugunca küçük tutulması gerekir. Süzgeç kağıtları, çok büyük bir yüzey alana sahip olmaları nedeniyle, eser elementlerin adsorpsiyon kayıplarına ilaveten kontaminasyona da neden olabilir (Robertson, 1972).

Eser element analizlerinde tüm reaktifler, su ve asitler dahil, tayin elementince kontrol edilmelidir. Analitik saflıktaki bazı reaktifler dahi önemli miktarda yabancı madde içerir. Bu reaktifler numuneye ilave edildiğinde, önemli miktarda tayin elementi de ortama girebilir. Analar nitrik asit, özellikle uzun süre saklandığında krom içerir.

Eser elementlerin ekstraksiyonu yapılacaksa, şelatlayıcılar eser element bakımından kontrol edilmelidir. Şelat yapıcı reaktiflerin metallere karşı afinitesi yüksek olup, bunları temizlemek zor olabilir.

Yukarıdaki elementler dışında laboratuar ortamı ve çevredeki toz diğer potansiyel kontaminasyon sebeplerindendir. Analiz elementinin konsantrasyonu azaldıkça sistematik hatalar hızla artar. Özellikle µg/L seviyesinde ve daha düşük konsantrasyonlarda sistematik hata çok önemlidir.

Eğer eser analizlere ortamın etkisi yoksa ve eser elementlerin ortamdaki konsantrasyonu kullanılacak yönteme göre yeterince yüksekse, böyle ortamlar uygun

analiz ortamlarıdır.

2.7. Eser Element Analizlerinde Çözünürleştirme Teknikleri

Katı örneklerin çözünürleştirilmesi pek çok analitiksel metodun önemli bir kısmıdır. Elektrotermal atomizasyon gibi bazı analitiksel metotlar direkt katı örneklere uygulanabilir ve ölçümden önce örneklerin çözünürleştirilmesi gerekmez. Oysa çoğu analitiksel metot (AAS, ICP, AES v.s.) ki bunlar hayli yüksek duyarlıktaki metotlardır. Örneğin çözelti formunu gerektirir. Elementin zenginleştirilmesi ve kimyasal ayırmalar da ölçüm kalitesini arttırmak için gereklidir.

Tablo 2.4 organik ve inorganik örneklerin farklı çözünürleştirme metotlarını göstermektedir. En eski ve hala çok sık kullanılan teknik, açık sistemlerde yaş çözünürleştirmedir. Yaş çözünürleştirme kapalı sistemlerde de kullanılır.

İdeal olarak eser element analizlerinde, örnek tamamen çözünmelidir. Çoğu inorganik madde, çözünürleştirme işlemlerinde bazı elementler uçucu hale gelseler de, asit veya asit karışımlarında çözünürleştirilirler. Kuartz, silika gibi pek çok mineral ve maden cevheri asitlerle çözünmezler, eritilerek çözeltiye alınırlar. Eritme işleminin reaktif ve eritme kaplarından kaynaklanan yüksek kör değerlerinden dolayı eser element analizlerinde kullanışlılığı fazla değildir.

Tablo 2.4. Eser element analizleri için çözünürleştirme metotları *

1.Yaş çözünürleştirme
1.1. Açık sistemlerde
1.2. Kapalı sistemlerde
● Konvensiyonel ısıtıcı ile
● Mikrodalga ile
2. Yakma
2.1. Açık sistemlerde
● Kuru külleme
● Düşük sıcaklıkta külleme
2.2. Kapalı sistemlerde
● Yakma tüpü
2.3. Dinamik sistemlerde
3. Eritme

* (Vandecasteele, 1993).

2.7.1. Eser Elementlerde Mikrodalga Çözünürleştirmeler

Asit çözünürleştirme örnek 100-500 psi basınç ve 50-180°C sıcaklıkta nitrik asit veya hidroklorik asitle çözünürleştirilir. Çözünürleştirme işlemleri ile örnekler daha basit yapılara ayrılırlar. Bu çözünürleştirme tekniği Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre'de veya İndüktif Eşleşmiş Plazma'da eser metal analizi için sıklıkla kullanılır. Mikrodalga çözünürleştirme özel yapılmış kaplarda asitlendirilmiş örnek belirli bir basınç ve sıcaklıkta kontrollü olarak çözünürleştirilir. Kapalı veya açık sistem çözünürleştirme yöntemleri uygulanabilmektedir. Yüksek basınçlı işlemler biyolojik ve organik örneklere uygulanmakta, daha düşük basınçlı işlemler ise yağ analizlerinde, çevresel analizlerde ve katalizör analizlerinde kullanılmaktadır (Skoog, 1996).

2.7.2. Tarihsel Gelişim

1975'de mikrodalgalar hızlı ısıtma kaynağı olarak açık sistem-yaş çözünürleştirme işlemleri için kullanıldı. Erlenmayer içindeki asitlendirilmiş örneklerin biyolojik matriksleri 5-10 dakikadan 1-2 saatte kadar mikrodalgalarla bozunuyordu. Bu işlem

yeni örnek hazırlama tekniklerinin araştırılmasını ve geliştirilmesini sağladı. İlk araştırmacılar cam ve teflon kapları kullanarak mikrodalga fırında örnekleri asidin kaynama noktasına kadar ısıtarak çözünürleştirme işlemini gerçekleştiriyorlardı.

1980'de araştırmacılar tepkimenin hızını arttırmak ve çözünürleştirme zamanını kısaltmak için özel olarak tasarlanmış kapalı kapları kullanarak reaksiyon sıcaklığını asidin atmosferik kaynama noktasının üzerine çıkardılar. Kapalı sistem mikrodalga kapları teflon ve polikarbonattan yapılmıştı ve özel olarak mikrodalga fırın için geliştirilmemişti. Kapalı sistem mikrodalga sisteminde reaksiyonun hızı ve çözünürleştirme süresini ayarlamak için sıcaklık ve basınç gösterimine dalgaboyu parametresi de eklendi.

1985'de ilk mikrodalga fırın kullanıma sunuldu. İlk olarak güvenlik özellikleri eklenerek ev kullanımı için geliştirildi. Daha sonra asit ve elektriksel etkilere karşı izolasyon ve havalandırma sistemi eklendi. Mikrodalga fırınların kullanılmaya başlanmasıyla birçok şirket mikrodalganın homojen yayınımı ve kontrolü için, en önemlisi de güvenliliği için, araştırmalarını sürdürdü.

1986'da tamamen laboratuvar kullanımı için tasarlanmış mikrodalga sistem tanıtıldı. Daha önceki fırınlarda kullanılan mikrodalga boşluktan farklı olarak tek bir kap direkt mikrodalgaya maruz bırakılıyordu. Kaplar kuartz veya teflondan yapılmıştı. Kaplar açık olduğunda bazı uçucu elementler kaybolabiliyordu. Bazı araştırmacılar sıcaklık ve basıncı mikrodalga odası içinde kontrol etmek amacıyla modifikasyon çalışmaları yaptılar. Basınç ve sıcaklığın kontrolü çözünürleştirme işleminin de kontrolünü sağladı ve bu yenilikler mikrodalga çözünürleştirmenin örnek hazırlama için kullanımını geliştirdi.

Ticari amaçlı olarak 1989'da basınç kontrollü, 1992'de sıcaklık kontrollü mikrodalga fırınlara örnek hazırlamada kullanım izni verildi. Mikrodalga kapalı sistem kapları için ilk olarak teflondan ve 7 atm gibi düşük basınçlara dayanan kaplar üretildi. Bu basınç sınırı kapların kullanılma miktarı ile azalabiliyordu. Mikrodalga fırında sonraki gelişme ceketli kaplardı. Teflondan yapılan bu kaplar polietermit kaplıydı ve 60-110 atm basınca kadar dayanabiliyorlardı (Kingston, 1998).

Günümüzde ise günlerce sürebilecek çözünürleştirme işlemleri sadece 10-15 dakika gibi kısa sürede yapılabilir hale gelmiştir. Mikrodalga çözünürleştirme yöntemi diğer

yöntemlere göre oldukça hızlı ve daha doğru sonuçların alınmasını sağlamaktadır (http://www.cem.com).

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre, İndüktif Eşleşmiş Plazma, İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrofotometre ve diğer yöntemlerle yapılacak analizlerde mikrodalga fırınlarda hazırlanan örneklerle hızlı, doğruluğu ve tekrarlanabilirliği yüksek sonuçlar alınabilmektedir. Yeni sistemlerde basınca dayanıklı 36 kap aynı anda kullanılabilmekte, 300-600 W arası güç uygulanabilmekte, sıcaklık 300°C'ye kadar, basınç ise 1500 psi'ye kadar ulaşabilmektedir.

2.7.3. Çözünürleştirmede Kullanılan Asitler

Nitrik Asit: Nitrik asit birçok metali yükseltgeyebilen bir asittir. 2M derişimin altında yükseltgeme gücü zayıftır. Ancak yükseltgeme gücü klorat, permanganat, hidrojen peroksit ve brom katılmasıyla veya basınç ve sıcaklık yükseltilerek arttırılabilir. Nitrik asit altın ve platini yükseltgeyemezken, bazı metallerde de pasifleşirler. Bu metaller asit karışımları ile yükseltgenebilir.

Hidroklorik Asit: Yükseltgeyici değildir. Metal karbonatlar, peroksitler ve alkali hidroksitler hidroklorik asitle çözülebilir. Altın, kadmiyum, demir ve kalay gibi bazı metaller hidroklorik asitle çözülebilir ancak başka asitlerle çözünürlükleri arttırılabilir. Genellikle nitrik asit kullanılır.

Hidroflorik Asit: HF silikatları çözebilen birkaç asitten biri olduğu için daha çok inorganik örnekleri çözmede kullanılır. Çözücü gücünü arttırmak için nitrik asit gibi başka asitlerle karıştırılır.

Sülfrik Asit: Seyreltik sülfürik asidin yükseltgeme gücü olmasa da derişik halde bazı bileşikleri çözebilmektedir. Kaynama noktası 339°C olan % 98,7'lik sülfürik asit teflon kapların yüzeyinde korozyona neden olduğu için daha çok kuartz kaplarla çalışma tercih edilir. Sülfürik asit de diğer asitlerle beraber kullanılır. Daha çok perklorik asit ve hidrojen peroksit tercih edilir.

Perklorik Asit: Seyreltik perklorik asidin sıcak veya soğukta yükseltgeme gücü yoktur. % 60-72'lik perklorik asit ise sadece sıcakta yükseltgeyicidir. Organik maddeleri ve bazı alaşımları çözebilir. Bazı organik matrikslerle hızlı tepkime verir hatta patlayıcı olabilir. Bu nedenle genelde nitrik asitle karıştırılarak kullanılır ve organik maddelerin kontrollü çözünürleştirilmeleri sağlanır. Karışımdaki nitrik asit düşük sıcaklıkta yükseltgeme yapabilir. Sıcaklık çok artarsa perklorik asit nitrik asidin çözünürleştirme gücünü azaltabilir. Ayrıca bazı metallerin susuz perklorat tuzları patlayıcıdır. Perklorik asidin organik maddeleri kapalı sistemde çözünürleştirmede patlama riski vardır.

Hidrojen Peroksit: Genelde %30'luk hidrojen peroksit çözünürleştirme için yeterlidir. Hidrojen peroksit yüksek derişimde tek başına birçok organik bileşikle patlayıcı reaksiyon verir. Hidrojen peroksit, oksitleme gücünü arttırmak için genelde başka asitlerle karıştırılarak kullanılır. Sülfürik asitle kombinasyonu olan monoperoksosülfürik asit çok güçlü bir yükseltgeyicidir. Bu nedenlerle hidrojen peroksit çözünürleştirme işlemlerinde en çok tercih edilen asittir. Perklorik asit kullanımındaki gibi mikrodalga kapalı bozundurma işlemlerinde patlama riski vardır.

2.8. Eser Element Analizlerinde Çözünürleştirme Metotlarında Sistematik Hatalar

Çözünürleştirme metotlarında yapılan sistematik hataların değerlendirilmesi Tablo 2.5'de verilmiştir. Analiz sonuçlarındaki anormal yüksek değerler, havadaki tozlar, reaktif blankları ve kap malzemelerinden kaynaklanan kontaminasyonların sonucu olabilir. Hata çalışmalarında, blank değerleri sonuçlardan çıkarılarak düzeltme yapılabilir. Yüksek blank değerlerinin nedenleri, tekrarlanabilirlik etkileri ve analizin tayin sınırıdır.

Tablo 2.5. Çözünürleştirme metotlarında sistematik hatalar *

Hatanın türü	Hatanın kaynağı
Kontaminasyon	Atmosfer
	Reaktifler
	Kap malzemesi
Element kayıpları	Buharlaşma
	Kap malzemesinin adsorpsiyon yapması
	Kap malzemesinin reaksiyona girmesi
Çözünürleştirmenin tamamlanmaması	

* (Vandecasteele, 1993).

Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, C, Ti, Cl ve S elementleri havadaki tozlarda genel olarak vardır. V, Zn, Ni, Cr, Cu, Br ve F elementleri ise populasyonun yüksek olduğu bölgelerde bile diğerlerine göre daha az bulunur ve yaklaşık konsantrasyonları 0.1µg/m^3'tür. Laboratuarlarda çalışma ortamının niteliğine göre bunlar ve diğer elementler atmosferde bulunabilirler. Havadan gelecek kontaminasyonlar, kapalı sistemler kullanılarak azaltılabilir ya da tamamen yok edilebilir. Çalışılan odanın, laboratuvarın atmosferinin toz ve asılı parçacıklardan tamamen arındırılmış ve muhafaza edilmiş olması gerekebilir. Bu amaçla 'temiz odalar' denilen çalışılan alanda özel koruyucu elbiselerin (tozdan arındırılmış) kullanıldığı, laminar temiz hava akımının sağlandığı laboratuarlar yapılmıştır. Burada, hava HEPA (high efficiency particulate air) filtreler kullanılarak toz parçacıklarından tamamen temizlenmektedir. Bu odaların veya bankoların kalitesi ortamda bulunan parçacık sayısıyla belirtilir. Örneğin tipik 'sınıf 100' veya 'sınıf 10' ifadelerinin anlamı havanın 0.28 m^3lük alanında 100 veya 10'dan daha az parçacık bulunduğudur. Tablo 2.6 Skelly ve Distefano, biyolojik örneklerdeki alüminyum analizini ng/g seviyesinde yapmışlar ve çözünürleştirme kör değerlerindeki alüminyum konsantrasyonlarını, örnek hazırlama sırasında temiz oda ve kapalı mikrodalga çözünürleştirme sistemi kullanarak 10ng/g dan 1ng/g'a düşürmüşlerdir (Vandecasteele, 1993).

Tablo 2.6. Laboratuar atmosferindeki bazı element konsantrasyonları *

	Konsantrasyon ($\mu g/m^3$)			
	Fe	Cu	Pb	Cd
Normal laboratuar	0.2	0.02	0.4	0.002
Temiz oda	0.001	0.002	0.0002	_

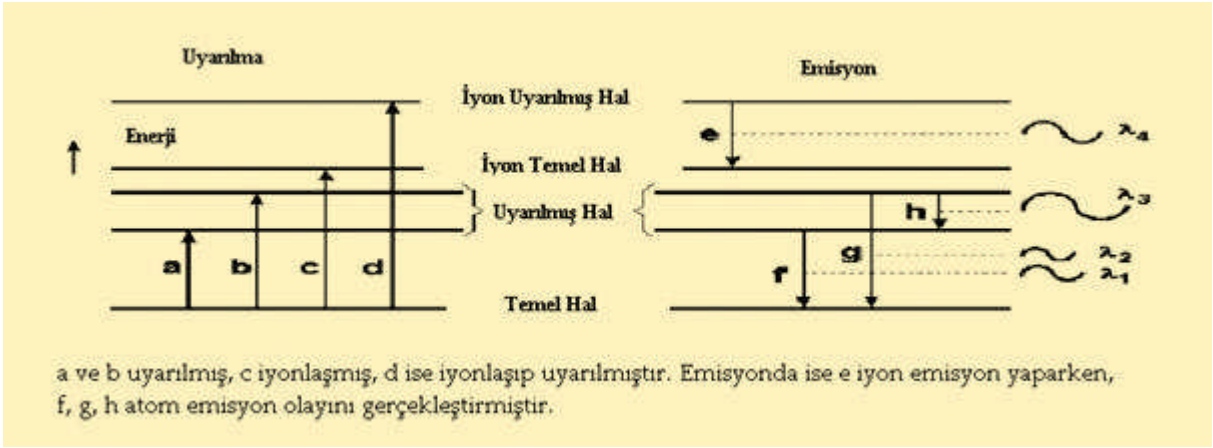
* (Vandecasteele, 1993).

Çözünürleştirmede, reaktif kör değerleri yüksek saflıktaki reaktiflerden minimum miktarlar kullanılarak azaltılabilir. Kullanılan su ultra saf olmalıdır.

Kap malzemesinin çözünürleştirme sırasında örnek madde ile reaksiyona girmesi de başka bir sistematik hata kaynağıdır. Araştırmalar çerçevesinde kullanılan çeşitli kap malzemeleri karşılaştırılmış ve tüm çalışmalar için 'en iyi' olarak nitelendirilebilecek kadar inert olmadıkları görülmüştür. Cam genellikle çok düşük eser element analizleri için kullanılmaz. PTFE belirli çalışmalar için oldukça uygundur. Kuartz ve polietilen, elementleri en az adsorbe eden elementlerdir, bu yüzden çok kullanılırlar.

3. ATOMİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ

Oda sıcaklığındaki bir maddenin atomlarının çoğu temel haldedir. Temel haldeki atomlar bir kaynak ile uyarılarak, uyarılmış enerji düzeyine çıkarlar. Uyarılmış hal karasız haldir ve uyarılmış atomun ömrü kısadır. Emisyon spektrofotometresi, uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların daha düşük enerjili düzeylerine geçişlerinde yaydıkları UV ve görünür bölge ışımasının ölçülmesi ilkesine dayanır. Tabiattaki bulunan elementleri atom numaraları ve elektron sayısı farklı olduğu için bunların enerji seviyeleri ve dolayısıyla yaydıkları ışının dalga boyu farklıdır.



Şekil 3.1. Enerji geçişleri (Gündüz, 2002).

Atomik emisyon spektroskopisi ilk geliştirildiğinde alev, elektrik arkı ve kıvılcımı atomlaştırmasına ve uyarmasına dayanmaktaydı ve günümüzde halen bu yöntemler metalik elementlerin analizinde önemli uygulamalara sahiptir. Bununla beraber günümüzde atomik emisyon spektrometride plazma kaynakları, en önemli ve en yaygın kullanılan kaynaklardır.

Alevli ve elektrotermal absorpsiyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında plazma, ark ve kıvılcım emisyon spektrometri bazı üstünlüklere sahiptir. Üstünlüklerden birincisi bunlarda uygulanan yüksek sıcaklıkların doğrudan sonucu olarak, elementler arası girişimin daha düşük olmasıdır, İkincisi, belirli uyarma koşullarında, birçok element için iyi emisyon spektrumları elde edilmesi ve bunun sonucunda düzinelerce elementin spektrumu, aynı anda kaydedilebilmesidir. Bu özelliğin, çok küçük örneklerde, çok sayıda elementin analizinde özel bir önemi vardır. Alevli kaynaklar bu yönden daha yetersizdir, çünkü en uygun uyarma koşulları elementten elemente büyük ölçüde değişir. Bazı elementlerin uyarılması için yüksek sıcaklıklar bazıları için ise düşük sıcaklıklar gereklidir; ve böylece en uygun çizgi şiddetinin oluştuğu alev bölgeleri elementten elemente değişir. Daha yüksek enerjili plazma kaynaklarının diğer bir üstünlüğü, refrakter bileşikler (bunlar bor, fosfor, tungsten, uranyum, zirkonyum ve niyobyumun oksitleri gibi bileşiklerdir ve bu bileşikler termal bozunmaya karşı yüksek dirence sahiptirler) oluşturma eğiliminde olan elementlerin düşük derişimlerin tayin edilebilmesidir. Ayrıca, plazma kaynakları ile klor, brom, iyot ve kükürt gibi ametallerin tayini de yapılabilir. Bundan başka plazma kaynaklarına dayanan yöntemler de absorpsiyon yöntemlerindekinin aksine daha geniş derişim aralıklarında çalışabilir.

Plazma, ark ve kıvılcım kaynaklarından alınan emisyon spektrumları çoğu zaman yüzlerce, hatta binlerce çizgiden oluşan karmaşık spektrumlardır. Bu spektrumlar kalitatif bilgiler istenirken avantajlı olduğu halde, kantitatif analizlerde spektral girişim olasılığını arttırdığı için bu spektrumların kullanılması güçleşir. Sonuç olarak plazma, ark ve kıvılcımlara dayanan emisyon spektroskopi alevli veya elektrotermal kaynaklı atomik absorpsiyon yöntemlerin gerektirdiğinden ayırma gücü daha yüksek ve daha pahalı optik cihazların kullanılmasını gerektirir.

Birçok üstünlüklerine rağmen, yüksek-enerji kaynaklarına dayanan emisyon yöntemlerinin alevli ve elektrotermal absorpsiyon yöntemlerinin yerini tamamen alması mümkün görülmemektedir. Aslında atomik emisyon ve absorpsiyon yöntemleri birbirlerinin tamamlayıcısıdırlar. Atomik absorpsiyon yöntemlerinin üstünlükleri arasında, daha basit ve daha ucuz cihaz gerektirmesi, daha düşük çalışma maliyeti, biraz daha büyük kesinlik (en azından şimdilik) ve tatminkar sonuçların elde edilmesinde daha az eğitimli analizciler gerektirmesi gibi özellikleri sayabiliriz.

3.1. Plazma Kaynaklı Emisyon Spektroskopisi

Plazma, önemli derişimde katyon ve elektron (bu ikisinin derişimi net elektrik yükü sıfır olacak şekildedir) içeren elektriksel olarak iletken gaz karışımı olarak tanımlanır. Emisyon analizlerinde sık sık kullanılan argon plazmada, numuneden gelen bazı katyonlar az miktarda bulunsa bile, argon iyonları ve elektronlar başlıca iletken türlerdir.

Bir plazmada argon iyonları oluştuktan sonra bu iyonlar, daha fazla iyonlaşma ile plazma halinin sürdürülmesini sağlayacak bir düzeyde sıcaklık oluşturmak için bir dış kaynaktan yeterli güç absorplama yeteneğine sahiptir; bu sıcaklık 10000 K kadar büyük olabilir. Aşağıda plazmanın şekli gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Plazmanın görünüşü (Gündüz, 2002).

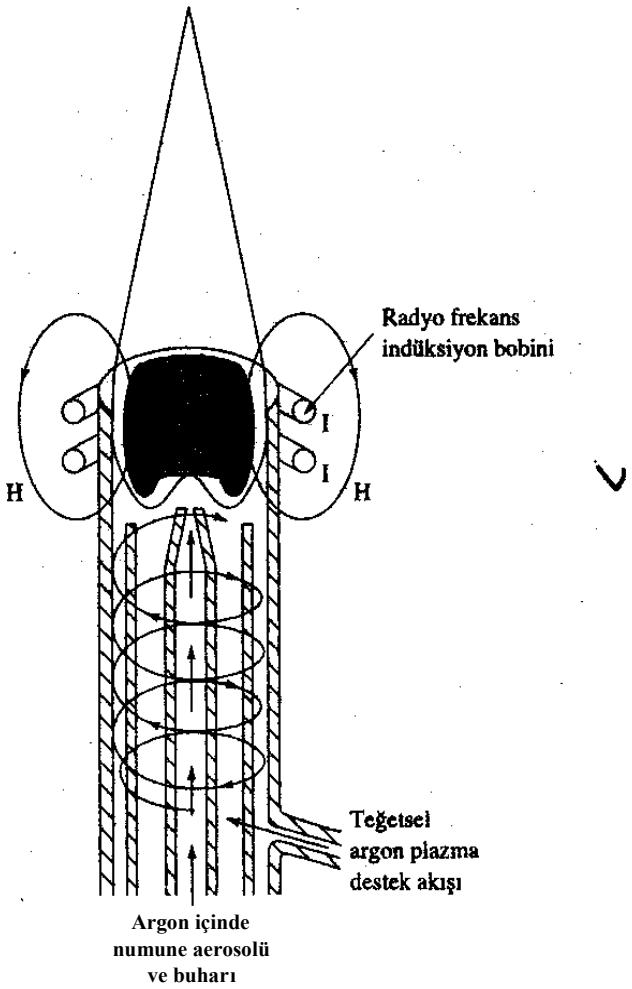
Argon plazması elde etmek için çeşitli güç kaynakları kullanılır. Bunlar şöyledir:

- Argon gazı, elektrotlar arasından birkaç amperlik doğru akım uygulanan bir sistemden geçirilir(DCP).
- Argon gazı, güçlü bir radyo frekansı ortamından geçirilir(MIP).
- Argon gazı güçlü bir mikrodalga frekansı ortamından geçirilir(ICP).

Bu kaynaklardan en çok kullanılanı, güçlü bir mikrodalga radyo frekansı ortamından argon gazı geçirilenidir. Buna indüktif olarak çiftleşmiş plazma (ICP) denir. Plazma ortamında sıcaklık, diğer atomlaştırma ortamlarına göre daha üniformdur. Ayrıca atomların bu ortamda kalma süreleri daha uzundur (milisaniye seviyesinde). Bunun sonucu olarak da kendi ışınını absorplama ve self-reversal olayları meydana gelmez. Ayrıca bu metot hem hassas hem de karıştırmalardan fazla etkilenmez. Buna karşılık doğru akım plazma sisteminin de (DCP) kendine has üstünlükleri vardır. Bu sistem hem basit hem de ucuzdur. Radyo frekansıyla indüklenmiş plazma kaynağı (MIP) çok az kullanılır. Her şeyden önce cihazı nadiren imal edilir (Gündüz, 2002).

3.2. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı

Şekil 3.3, hamlaç adı verilen tipik bir indüktif eşleşmiş plazma kaynağının şemasıdır. Hamlaç, argon gaz akımının içinden geçtiği eş merkezli üç kuvarzt borudan



yapılmıştır. Hamlaç'ın tasarımına bağlı olarak toplam argon tüketim hızı 5-20 L/dakika'dır. En geniş boru çapı genellikle yaklaşık 2,5 cm'dir. Bu borunun üst kısmını, yaklaşık 27 veya 41 MHz'de 0,5-2 kW güç oluşturabilen bir radyofrekans jeneratörü ile beslenen su soğutmalı, indüksiyon bobini sarar. Akan argonun iyonlaşması, bir Tesla bobininden bir kıvılcımla başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan (Şekil 3.3'de H ile işaretli) manyetik alan salınımlarıyla etkileşir. Bu etkileşim, Şekil 3.3'de gösterilen kapalı, düzenli bir yol içinde bobin içindeki iyon ve elektronların akmasına neden olur; iyon ve elektronların bu harekete karşı direnci sonucunda, bir ohmluk ısı oluşur (Kılıç, 1998).

Şekil 3.3. Tipik indüktif eşleşmiş plazma (Kılıç, 1998).

Bu yolla oluşan plazma sıcaklığı, dıştaki kuvars silindirin termal izolasyonunu gerektirecek kadar yüksektir. Bu izolasyon, Şekil 3.3'de oklarla belirtildiği gibi borunun duvarlarına teğet olacak şekilde argon akışıyla sağlanır. Teğet akış, radyal olarak plazma merkezini ve içteki tüpün iç duvarlarını soğutur.

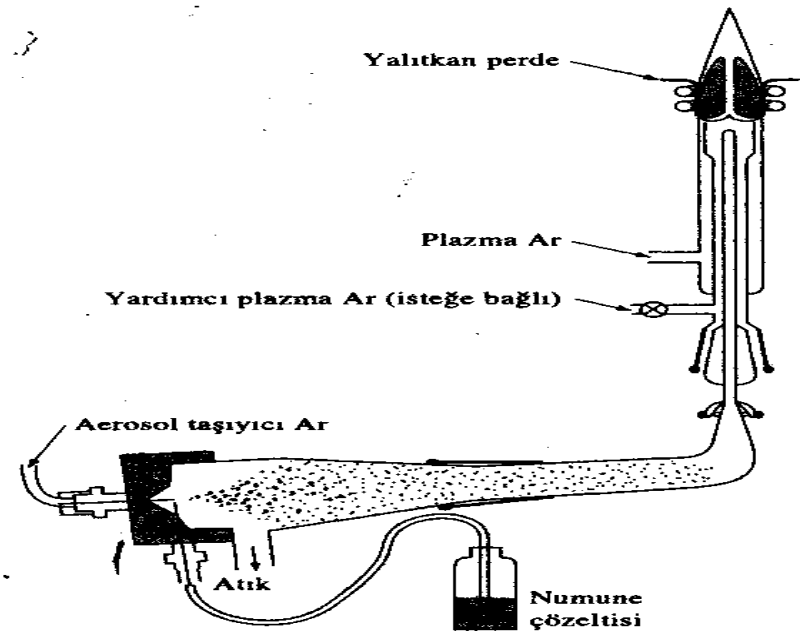
Bazı üreticiler tarafından önerilen hamlaç tasarımındaki yeniliklerde, hamlacın spektrometre sistemiyle yatay olarak düzenlenerek 90° döndürüldüğü görülür. Plazma merkezinden yayılan ışın analiz için kullanılır. Bu düzenlemenin, gözlenebilme sınırını 4-10 kat kadar iyileştirdiği rapor edilmektedir.

Tipik bir hamlaç içinde argon akış hızının, maliyeti önemli ölçüde artıracak kadar yüksek (yıllık birkaç bin dolar) olduğuna dikkat edilmelidir (Kılıç, 1998).

3.3. Örnek Verme

En içteki kuvars borudan 0,3-1,5 L/dakika'lık argon akışıyla, Şekil 3.3'de gösterilen hamlaç içine örnekler taşınır. Bir İndüktif Eşleşmiş Plazma yöntemindeki en büyük gürültü kaynağı numune verme basamağından kaynaklanır.

Örnek enjeksiyonu için en yaygın kullanılan düzenekler, Şekil 8-9'da gösterilene benzer sisleştiricilerdir. Şekil 3.4 tipik bir düzenlemeyi gösterir. Burada numune bir argon akışıyla çapraz-akışlı sisleştirici içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar plazmaya taşınır. Aerosoller, ultrasonik bir sisleştirici vasıtasıyla sıvılardan da oluşturulmaktadır. Plazmaya sıvı ve katı numuneleri vermek için diğer bir yöntem,



Şekil 3.4. Bir plazma kaynağına numunenin enjeksiyonu için tipik bir sisleştirici (Kılıç, 1998).

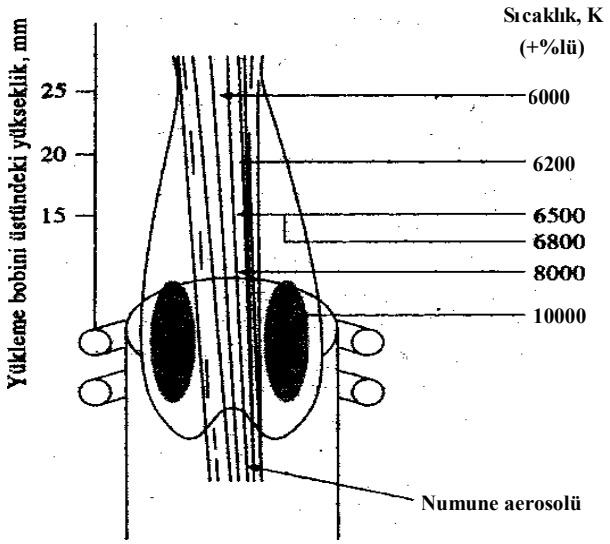
elektrotermal buharlaştırmadır. Sonra buhar plazma hamlacına bir argon akışıyla taşınır. Gözlenen sinyal, elektrotermal atomik absorpsiyonda elde edilen piklere benzer geçişli bir pikdir. Bir plazma hamlaç ile, eşleşmiş elektrotermal buharlaştırmada çok az miktarda numunelerle çalışılabilir ve geniş, doğrusal bir çalışma aralığında düşük gözlenebilme sınırlarına ulaşılabilir, girişimler önlenebilir ve ICP ile çoklu element tayini mümkün olabilir (Kılıç, 1998).

3.4. Plazmanın Görünüşü ve Spektrumlar

Tipik bir plazma, bir aleve benzer bir kuyruğu bulunan çok yoğun, parlak beyaz ve geçirgen olmayan bir merkeze sahiptir. Borunun birkaç milimetre yukarısına kadar uzanan bu merkez, argonun atomik spektrumunu bastıran bir sürekli spektrum oluşturur. Sürekli ışın kaynağının argon ve diğer iyonların elektronlarla yeniden birleşmesi sonucu ortaya çıktığı açıktır. Sürekli ışımanın solduğu merkezin üzerindeki 10-30 mm'lik bölgede, plazma optik olarak geçirgendir. Spektral gözlemler genel olarak, indüksiyon bobinin üzerinde 15-20 mm'-lik bir yükseklikte yapılır. Burada zemin ışıması dikkate değer ölçüde argon çizgilerini içermez ve analiz için çok uygundur. Plazmanın bu bölgesinde duyarlı analit çizgilerinin bir çoğu Ca^{+}, Ca^{2+}, Cd^{+}, Cr^{2+} ve Mn^{2+} gibi iyonlarından ileri gelir (Kılıç, 1998).

3.5. Analitin Atomlaşması ve İyonlaşması

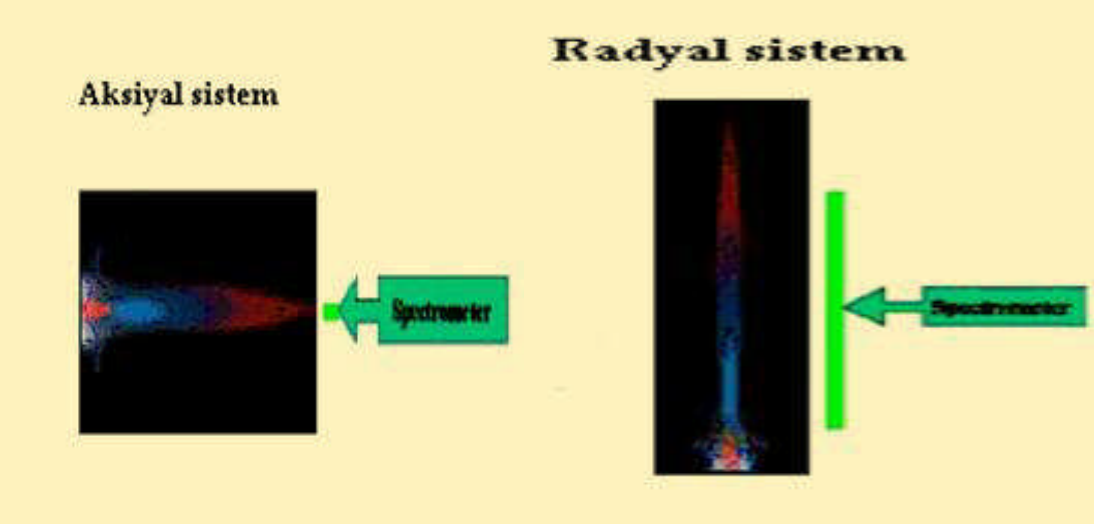
Şekil 3.5 plazmanın çeşitli kısımlanndaki sıcaklıklan gösterir. Örnek atomları, zamanla gözlenen noktaya ulaşır. Burada atomlar 4000-8000 K sıcaklık aralığında yaklaşık 2ms kalırlar. Bu zaman ve sıcaklıklar, alev yöntemlerinde kullanılan (asetilen/nitröz oksit) en sıcak alevlerde (asetilen/nitröz oksit) görülenden yaklaşık 2-3 kat daha büyüktür. Bunun sonucunda daha iyi bir atomlaşma olur ve çok daha az kimyasal girişim sorunu ile karşılaşılır. Sürpriz olarak, iyonlaşma girişimi etkileri çok küçük veya hiç yoktur, çünkü argonun iyonlaşmasından gelen elektron derişimi, numune bileşenlerinin iyonlaşması sonucu oluşan elektron derişimine göre çok büyüktür (Kılıç, 1998).



Şekil 3.5. Tipik indüktif eşleşmiş plazma kaynağındaki sıcaklıklar (Kılıç, 1998).

Plazma kaynaklarının birkaç üstünlüğü daha vardır Bunlardan birincisi atomlaşmanın, oksit oluşumunu önleyerek, analitin ömrünü arttıran kimyasal olarak inert bir ortamda oluşturulmasıdır. Aynca ark, kıvılcım ve alevli kaynakların aksine, plazmanın sıcaklığının nispeten her bölgesinde aynı olmasıdır; bunun sonucunda self-absorpsiyon ve self-dönüşüm etkileriyle karşılaşılmaz. Böylece genellikle birkaç mertebelik derişim aralıklarında doğrusal kalibrasyon eğrileri elde edilir

ICP teknolojisinin ilk yıllarında emisyonların plazmanın yan tarafında gözlendiği radyal tekniği kullanılmaktaydı Daha sonraları, plazmanın torch ekseni doğrultusunda izlenebildiği aksiyal sistemler geliştirildi (Kılıç, 1998).



Şekil 3.6. Aksiyal ve radyal sistemler (Kılıç, 1998).

Farklı elementlerin sıcak bölgede farklı yüksekliklerde emisyon vermesi nedeniyle radyal plazma tekniğinde gözlem yüksekliği çok önemlidir. Aksiyal sistemlerde ise plazma ekseni boyunca daha yoğun olarak gelen emisyonlar kullanılmakta bu da duyarlılığın artmasına fakat çalışabilir üst sınırı düşürmektedir. Bu nedenle düşük konsantrasyonlu ölçümlerde aksiyal sistem tercih edilmelidir. Plazmanın aksiyal olarak gözlemlediği uç kısımdaki soğuk bölgede bulunan temel enerji düzeyindeki atomlar emisyonları absorbe ederek self-absorbsiyona neden olur. Bunu engellemek için soğuk bölge hava bıçağı olarak adlandırılan bir yöntemle basınçlı hava kullanılarak kesilir (Kılıç, 1998).

3.5.1. Radyal Sistemler

- Yüksek konsantrasyonlarda (ppm) ölçüm yapılır.
- Düşük konsantrasyonlarda hassasiyet azalır.
- Daha az spektral girişim gözlenir.
- Gözlem yüksekliği önemlidir.
- Self absorpsiyon sadece yüksek konsantrasyonlarda gözlenir.

3.5.2. Aksiyal Sistemler

- Düşük konsantrasyonlarda (ppb) ölçüm yapılır.
- Dedeksiyon limitleri iyidir.
- S/N oranı iyidir.
- Matriks etkisi azaltmak için numune seyreltilebilir.
- Plazmada self absorpsiyon gözlenebilir.

3.6. Plazma Kaynaklı Spektrofotometreler

Emisyon spektroskopisinde cihazlar üç temel tiptedir.

- Ardışık : Uyarma süresi uzundur, daha çok numune ve daha çok zaman gerektirir.
- Simultane çok kanallı : Çok sayıda elementin emisyon çizgi şiddetlerini aynı anda ölçer, iyi analitik kesinlik sağlar.
- Fourier dönüşümlü : 170 nm-1000 nm dalgaboyu aralığında, yüksek ayırıcılık, büyük dinamik aralık, yüksek doğruluklu dalga boyu ölçümü yapar. Ayırma gücü ile sorunlar vardır.

3.7. Kullanılan Dedektörler

- Fotoçoğaltıcı Tüpler (PMT)
- Yük Transfer Cihazlar (CTD): Yük Enjeksiyon Cihazlar (CID)
  Yük Eşleşmiş Cihazlar (CCD)

4. BİTKİ ÖRNEKLERİNDE ESER ELEMENT ANALİZLERİYLE İLGİLİ BAZI ÇALIŞMALAR

WHETESKA ve grubu bitkilerden seyreltik asitlerle bile birçok elementin ekstrakte edilebileceğini gösterdiler. Bu şekilde ektraksiyonun özellikle HNO_3 ve HCl yada her ikisinin karışımının kullanımı, bütün analit-matriks kombinasyonları için uygun olduğunu sundular (Welz, 1999).

Diğer yandan 0.1M HCl ile pirinç tanelerinin ekstraksiyonunda bütün analit içeriğinin tayini mümkün değildir. Sadece yüzeyden çözünebilen kısımların tayini yapılabilir (Cichelli, 1985).

Bununla birlikte böyle hafif çözme teknikleri sadece uygun matrikslerde gerçekleştirilebilir. Genellikle bitki örnekleri hayvansal örneklere göre daha fazla problem yaratır. Pek çok araştırmacı HCl ve HNO_3 ile çözünürleştirmeden sonra düşük sonuçlar bulduğunu açıklamıştır. Çünkü bazı elementler çözünürleştirme tamamlanmış görünse de bazı parçacıklara bağlanmış olabilir.

Murillove çalışma grubu ayçiçek ve sorgum bitkisinde As, Bi, Cd, Cu, Mn, Pb, Sb, Tl ve Zn elementlerinin depolanmasını araştırmışlar ve çalışılan elementleri toksik sınırların altında bulmuşlardır (Murillo, 1999).

Jonnalagaddave grubu mantar türü bitki örneklerinde Ca, Mg, Mn, Cr, Cd ve Pb konsantrasyonlarını incelemişler ve bazı türlerde metal konsantrasyonlarını yüksek bulmuşlardır (Jonnalagadda, 2006).

Ioannisve grubu yaptıkları çalışmada yol kenarlarında yetişen bitkilerde Mn, Al, Cu, Cr ve Co eser elementlerini İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrofotometresi ile analizlemişlerdir. Toprağın farklı derinliklerinden alınan örneklerde yolun 10m. ilerisinden sonra Cu, Mn ve organik C'un konsantrasyonunun azaldığını bildirmişlerdir (Kalavrouziotis, 2006).

Ioannis ve grubu, ayçiçeğinin eser element bileşimine ana yolların etkisini araştırmışlar, yolun farklı noktalarından alınan toprak örneklerinde Pb, Cd, Cu, Zn, Co, Al, Cr ve Mn eser elementlerinin analizlerini yapmışlardır. Toprağın yüzeyinden ve alt yüzeyinden alınan örneklerde metal konsantrasyonlarının yüksek olduğunu bulmuşlardır (Kalavrouziotis, 2006).

Ioannis ve grubu diğer çalışmalarını takiben ana yolların farklı noktalarından toprağın yüzey ve alt yüzeyinden toprak örnekleri ve mısır örnekleri almışlardır. Toprak örneklerini ICP'de analiz etmişler ve yol kenarındaki topraklarda Ca, Al, Mg ve Fe konsantrasyonunu yüksek bulmuşlardır. Mısırın kök ve yapraklarında trafik etkisiyle Pb, Mn, Fe ve Al konsantrasyonunun arttığını gözlemlemişlerdir (Kalavrouziotis, 2007).

Sapkota ve grubu gübre ve bitki örneklerinde HNO_3+$HBFO_4$+H_2O_2 asit karışımını kullanarak PTFE kaplarda mikrodalga çözünürleştirmelerden sonra Al, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Sr, Ti ve Zn elementlerinin ICP-OES ile analizlerini yapmışlar ve bu elementlerin konsantrasyonlarını sınırlar içinde bulmuşlardır (Sapkota, 2005).

Sabudak ve çalışma grubu sanayi bölgesinden alınan ayçiçek ve toprak örneklerinde Cu, Mn, Fe, Zn konsantrasyonlarını araştırmışlar, yapraklardaki Mn konsantrasyonlarını bitkinin diğer kısımlarından daha yüksek bulmuşlardır. Yapraklardaki Zn sonuçlarını fitotoksik sınırların altında sunmuşlardır. Çalışılan elementler göz önüne alındığında metal konsantrasyonları yaprak ve üründe daha yüksek bulunmuştur. Bu sonucu atmosferik kirliliğe bağlamışlardır (Sabudak, 2007).

5. MATERYAL VE METOD

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyde kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır. ICP-OES'nin kalibrasyonu için Merck firmasının 1000mg/L'lik stok çözeltilerinden Cu, Fe, Mn, Zn, Pb ve Cd için istenen konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı.

5.2. Kullanılan Cihazlar

Örnekler Milestone Start D marka mikrodalga cihazında çözünürleştirildi. Kullanılan aletsel parametreler Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Mikrodalga çözünürleştirmeler için aletsel parametreler.

Toprak			
Zaman(dk)	**Enerji(Watt)**	**$T_1(C^o)$**	**$T_2(C^o)$**
30.00	1200	180	110
20.00	1200	180	110

Bitki			
Zaman(dk)	**Enerji(Watt)**	**$T_1(C^o)$**	**$T_2(C^o)$**
25.00	1100	180	110
10.00	1100	180	110

Ayçiçek			
Zaman(dk)	**Enerji(Watt)**	**$T_1(C^o)$**	**$T_2(C^o)$**
25.00	1200	180	110
10.00	1200	180	110

Örneklerin eser element ölçümleri Perkin Elmer 5300DV model İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrofotometresiyle (ICP-OES) yapıldı.

Tablo 5.2. ICP-OES ölçümlerinde çalışılan dalga boyları.

Element	**Dalga boyu (nm)**
Cu	327,393
Fe	238,204
Mn	257,610
Zn	206,200
Pb	220,353
Cd	228,802

6. DENEYSEL KISIM

6.1. Örnek Alımı ve Örnek Hazırlama

Ergene Havzasındaki inorganik çevre kirliliğini eser elementler açısından belirleyebilmek için, temsili örnekler mümkün olduğunca karasteristik bölgelerden seçildi. Bu amaçla 5 ana istasyona bağlı 24 istasyondan 72 adet çevre örneği (bitki, toprak) alındı. Örneklemede, paralel örnekler alınarak hatanın en aza indirgenmesine çalışıldı. Örnekleme:

- Ayçiçeğin baş kısmı,
- Ayçiçeğin kökü,
- Ayçiçeğin çıkarıldığı yerden toprak örnekleri

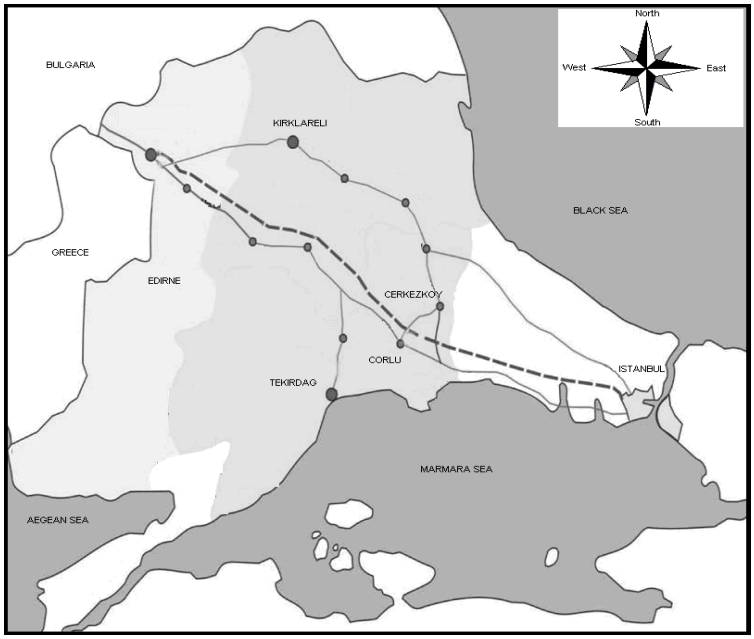
şeklinde gerçekleştirildi.

Kökler topraktan arındırılmak için ilk önce saf suyla yıkandı. Daha sonra %2lik HNO_3 ile yıkandı. Toprak örnekleri 2mm'lik elekten geçirilerek taş ve yabancı cisimlerden ayrılması sağlandı. Ayçiçeklerin baş kısımları ise küçük parçalara bölünerek beherlere doldurulduu. Örnekler 60 ^{O}C'de etüvde 48 saat bekletildi. Kurutma işleminden sonra örnekler öğütülerek hem homojen bir şekilde karışması hem de çözünürleştirme işlemleri için hazır hale getirilmesi sağlandı.

Örnekleme istasyonları aşağıda verilmiştir.

1. **İstasyon:** Tekirdağ, yola 150m.
2. **İstasyon:** Lüleburgaz çıkışı, yola sıfır
3. **İstasyon:** Lüleburgaz Koray Kimya yanı, yola 25m.
4. **İstasyon:** Lüleburgaz Efes Pilsen yanı, yola 30m.
5. **İstasyon:** Lüleburgaz, yola 40m.
6. **İstasyon:** Lüleburgaz Akın Tekstil yanı.
7. **İstasyon:** Kırcasalih, yola 20m.
8. **İstasyon:** Edirne 1
9. **İstasyon:** Edirne 2.
10. **İstasyon:** Edirne 3.

11. **İstasyon:** Hayrabolu, yola 150m.
12. **İstasyon:** Tekirdağ-Hayrabolu arası.
13. **İstasyon:** Uzunköprü fabrika yanı yola 10m.
14. **İstasyon:** Uzunköprü yola 5m.
15. **İstasyon:** Hayrabolu-Uzunköprü arası.
16. **İstasyon:** Uzunköprü nehir yatağı yola 100m.
17. **İstasyon:** Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü yanı.
18. **İstasyon:** Çorlu Eczacıbaşı yanı.
19. **İstasyon:** Çorlu yola 15m.
20. **İstasyon:** Algida karşısı.
21. **İstasyon:** Çorlu-Çerkezköy arası yola 10m.
22. **İstasyon:** Sarıdanişment Köyü.
23. **İstasyon:** Çerkezköy.
24. **İstasyon:** Çerkezköy fabrikalar arası.



Şekil.5.1. Ergene Havzası(İç Trakya)(Koyu gri ile gösterilen yerler) (Sabudak, 2007).

6.2. Çözünürleştirme Metodu

Mikrodalgada çözünürleştirme için 0,25g. öğütülmüş ve kurutulmuş ayçiçeği örnekleri mikrodalga cihazının kaplarına aktarıldı ve üzerlerine 7mL derişik HCl ve 3ml. derişik HNO_3 ilave edildi.

Öğütülmüş ve kurutulmuş kök örneklerinden 0,25g. mikrodalga cihazının kaplarına aktarıldı ve üzerlerine 7ml derişik HCl ve 3ml. derişik HNO_3 ilave edildi.

Öğütülmüş ve kurutulmuş toprak örneklerinden de 0,25g. mikrodalga cihazının kaplarına aktarıldı ve üzerlerine 8ml. derişik HNO_3 ve 2ml.derişik H_2O_2 ilave edildi.

Örneklerin aktarılacağı balon jojeler ilk önce %2'lik HNO_3'le daha sonra da ultra saf suyla yıkandı Çözünürleştirme sonunda toprak ve ayçiçeği örneklerinin çözeltileri 50mL'lik balon jojelere, kök örneklerinin çözeltileri 100mL'lik balon jojelere aktarıldı ve ultra saf suyla seviyelerine kadar tamamlandı. Hazırlanan örnekler ICP-OES ile analizlendi.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ayçiçeği metal depolayan bitki türleri arasında yer almaktadır. Bitkinin Ergene Havzasında çok önemli bir üretim potansiyeline sahip olması bu açıdan incelenmesini kaçınılmaz kılmıştır.

Bu çalışmada Ergene Havzasında yetişen ayçiçek bitkisinde ve bitkinin yetiştiği topraklarda Cu, Fe, Mn, Zn, Pb ve Cd içerikleri tayin edilmiştir.

Çalışmamızdan elde edilen sonuçlar herbir istasyon ayrı ayrı göz önüne alınarak Tablo 7.1, Tablo 7.2, Tablo 7.3'de verilmiştir. Tüm sonuçlar paralel iki örnek çalışmaların ortalama sonuçlarıdır.

Tablo 7.1. Ayçiçek örneğinin alındığı yerlerden alınan topraklardaki element içerikleri.

Elementlerin Toprak Konsantrasyonları, mg/kg						
Örnek No	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Zn**	**Pb**	**Cd**
1	23,46	25965,00	375,80	49,01	4,08	3,90
2	30,35	19720,00	365,70	58,74	14,09	3,11
3	32,16	30175,00	503,00	64,19	28,63	1,38
4	24,95	19750,00	369,00	51,79	14,64	4,46
5	21,35	7869,50	797,75	31,80	0,00	4,94
6	48,25	19750,00	509,65	61,30	23,31	1,46
7	10,62	5902,00	98,68	19,85	14,12	8,40
8	44,79	23485,00	575,05	53,75	74,61	3,96
9	46,59	21380,00	501,05	145,95	130,15	4,93
10	37,00	20030,00	418,05	99,60	81,95	3,27
11	26,92	13075,00	348,30	37,53	6,31	3,43
12	55,86	23715,00	407,00	67,11	9,96	1,32
13	52,58	29100,00	376,25	82,24	2,55	14,10
14	32,37	27330,00	412,75	66,13	10,77	4,49
15	24,39	23610,00	444,50	55,79	1,32	4,81
16	37,97	31260,00	466,45	79,96	6,05	3,18
17	9,43	10790,00	192,70	30,22	4,51	4,42
18	24,95	22030,00	451,65	60,21	24,62	2,03
19	21,44	16405,00	891,90	44,92	23,95	1,02
20	26,11	17190,00	384,70	47,75	24,77	4,88
21	26,43	21035,00	441,10	55,53	20,19	2,26
22	7,91	14300,00	200,55	40,96	18,33	4,83
23	6,07	3839,00	163,50	17,24	3,24	4,11
24	9,44	11400,00	351,80	40,04	10,30	3,10

Tablo 7.2. Ayçiçek bitkisinin köklerindeki element konsantrasyonları.

Elementlerin Kök Konsantrasyonları, mg/kg						
Örnek No	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Zn**	**Pb**	**Cd**
1	19,40	2846,00	0,00	144,35	0,00	11,49
2	19,29	4255,00	0,00	71,17	0,00	5,18
3	6,80	440,35	0,00	23,73	7,22	11,83
4	20,53	1455,50	0,00	49,10	2,54	9,65
5	19,76	589,70	0,00	32,44	12,01	9,55
6	13,52	208,25	0,00	28,17	0,00	8,81
7	28,57	1712,50	0,00	36,85	52,28	2,84
8	17,93	1036,95	0,00	44,89	8,71	5,62
9	38,37	4106,00	0,00	87,98	45,39	8,99
10	20,55	2767,50	0,00	39,33	0,00	4,44
11	16,95	1836,00	0,00	37,81	3,80	3,58
12	17,76	3236,00	0,00	78,16	23,38	10,68
13	26,41	7776,00	0,00	56,13	26,72	7,90
14	7,42	1521,20	0,00	37,13	7,75	2,79
15	12,39	3235,00	0,00	64,42	18,12	3,60
16	19,50	1856,50	0,00	39,99	24,83	9,77
17	17,71	3809,50	0,00	41,79	19,61	9,33
18	19,71	5678,00	0,00	133,60	0,00	6,48
19	9,40	928,25	0,00	25,17	0,00	0,97
20	16.37	2838,50	0,00	40,51	0,00	3,03
21	21,35	3052,00	0,00	42,86	9,33	3,63
22	6,74	2869,50	0,00	95,45	22,69	8,15
23	9,69	894,60	0,00	33,84	6,58	2,74
24	9,23	792,70	0,00	24,45	3,93	1,43

Tablo 7.3. Ayçiçek örneklerindeki element konsantrasyonları.

Elementlerin Ayçiçek Konsantrasyonları, mg/kg						
Örnek No	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Zn**	**Pb**	**Cd**
1	34,87	42,69	8,86	40,71	15,40	0,04
2	30,82	65,77	2,83	60,09	24,56	4,52
3	27,24	40,83	0,00	38,05	4,16	2,37
4	52,04	41,36	0,00	45,93	3,47	6,00
5	36,70	61,50	2,07	53,12	12,73	1,01
6	31,53	186,05	38,76	73,32	7,98	0,87
7	18,25	88,36	49,64	34,67	4,88	0,55
8	29,15	24,52	0,00	47,67	4,11	2,40
9	33,56	225,30	0,00	47,57	1,41	4,53
10	67,46	121,50	0,00	40,10	6,30	1,06
11	44,54	34,19	2,52	33,58	1,40	0,00
12	27,90	59,95	0,00	48,25	29,36	2,46
13	30,43	372,00	0,00	38,18	13,14	2,99
14	26,49	110,85	0,00	46,04	5,87	0,04
15	24,61	162,25	0,00	43,00	7,40	2,03
16	39,80	107,64	0,00	45,69	0,00	4,02
17	38,65	61,12	39,93	56,23	2,11	3,96
18	26,91	60,30	0,00	44,47	10,58	1,48
19	32,31	2268,00	46,03	45,33	4,16	1,80
20	28,70	136,85	0,00	34,85	1,73	3,38
21	27,21	178,25	0,00	38,15	3,59	1,63
22	19,70	129,85	0,96	29,76	8,82	1,86
23	23,59	142,40	39,26	35,67	10,48	1,44
24	40,17	483,65	123,30	49,80	4,85	0,09

Çalışmamızdan elde edilen sonuçlar genel olarak Tablo 7.4'de verilmiştir. Bu sonuçlar Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nce (Tablo 7.5) verilen sonuçlarla karşılaştırıldığında (pH>6), topraktaki Cu, Zn, Pb değerleri göre verilen değerlerin altında bulunmuştur (Sabudak, 2007).

Cd konsantrasyonyarı hemen hemen tüm istasyonlarda belirlenen sınırların üzerinde olduğundan toksik olarak değerlendirilmiştir.

Toprak örneklerinde diğer elementlere göre oldukça yüksek Fe ve Mn konsantrasyonları elde edilmiştir. Topraktaki Mn konsantrasyonları 340 mg/kg ile 530 mg/kg arasında çeşitlilik göstermektedir. Bu değerler normal değerler arasında sayılmaktadır. Fe konsantrasyonları ise bazı literatürlerde 7368 mg/kg ile 12477 mg/kg olarak sunulmuş olup çalışmamızın sonuçları bu değerlerin üzerinde bulunmuştur. Bu değerlerin yüksekliği, toprağın işlenmesi sırasında kullanılan ekipmanların metal

olmasından, endüstriyel aktivitenin yoğun olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Bowen, 1979, Tüzen, 2003, Einax, 1990).

Tablo 7.4. Analiz sonuçlarının genel değerlendirilmesi.

	Element, mg/kg					
	Cu	**Fe**	**Mn**	**Zn**	**Pb**	**Cd**
Toprak	28,39±14,23	19129,40±7511,32	418,62±175,03	56,73±26,97	23,02±30,55	4,08±2,68
Kök	17,35±6,53	2489,23±1792,58	0,00±0,00	54,55±32,53	12,29±14,41	6,35±3,40
Ayçiçek	33,02±10,64	216,88±450,07	14,76±28,96	44,59±9,59	7,85±7,17	2,11±1,63

Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliğine göre toprakta ağır metal sınır değerleri belirlidir. Bu değerler aşağıda Tablo 7.5'de verilmiştir.

Tablo 7.5. Topraktaki ağır metal sınır değerleri.*

Ağır Metal (Toplam)	**pH 5- 6 mg/kg Fırın Kuru Toprak**	**pH>6 mg/kg Fırın Kuru Toprak**
Kurşun	50 **	300 **
Kadmiyum	1 **	3 **
Krom	100 **	100 **
Bakır*	50 **	140 **
Nikel*	30 **	75 **
Çinko *	150 **	300 **
Civa	1 **	1,5 **

*pH değeri 7'den büyük ise çevre ve insan sağlığına özellikle yeraltı suyuna zararlı olmadığı durumlarda Bakanlık sınır değerleri %50'ye kadar artırabilir.

** Yem bitkileri yetiştirilen alanlarda çevre ve insan sağlığına zararlı olmadığı bilimsel çalışmalarla kanıtlandığı durumlarda, bu sınır değerlerin aşılmasına izin verilebilir.

* (www.cevreorman.gov.tr/yasa/y/25831.doc).

Bitki örneklerinden elde edilen sonuçlar gözönüne alındığında ayçiçek kök örneklerinin Fe, Zn, Pb ve Cd konsantrasyonlarının ayçiçek (baş+çekirdek) konsantrasyonlarından daha yüksek olduğu görülmüştür. Cu ve Mn konsantrasyonları ise ayçiçekte (baş+çekirdek) daha fazla bulunmuştur.

Cu konsantrasyonları ayçiçek kök örneklerinde normal sınırlar içinde iken ayçiçek (baş+çekirdek) örneklerinde fitotoksik sınırlardadır(Tablo 7.6.). Ayçiçekteki (baş+çekirdek) konsantrasyonların yüksek çıkmasının nedeni atmosferik kirlilik olabilir.

Kök ve ayçiçek (baş+ayçiçek) içindeki Mn ve Zn konsantrasyonları normal sınırlar içinde bulunmuştur (Tablo 7.6).

Fe konsantrasyonları çeşitli literatürlerde bitki örneklerinde 146-835 mg/kg , 140 mg/kg (yaprak) 5000mg/kg (kök) şeklinde çeşitlilik göstermektedir. Biz de çalışmamızda demiri ayçiçek köklerinde 2489,23±1792,58 mg/kg ve ayçiçekte (baş+çekirdek) 2489,23±1792,58 mg/kg olarak bulduk (Kalavrouziotis, 2007, Tüzen, 2003).

Tablo 7.6. Bitki örneklerinde bazı elementlerin normal ve fitotoksik sınır değerleri .*

Element	Normal kons., $mgkg^{-1}$	Fitotoksik kons., $mgkg^{-1}$
Cu	3-20	25-40
Mn	15-150	400-2000
Zn	15-150	500-1500

.* (Blamey, 1997).

Genel olarak elde ettiğimiz sonuçları göz önüne aldığımızda; toprakta bulunan metal konsantrasyonlarının ayçiçek köklerinde depolandığı fakat bitkinin baş kısmında değerlerin aynı yoğunlukta olmadığını ve sadece toprak örneklerinde Cd konsantrasyonlarının dikkatle izlenmesi gerektiği kanısındayız.

Çevre çalışmalarının daha da önem kazandığı günümüzde, yaşadığımız bölgenin önemli bir ürünü olan ayçiçek bitkisinin inorganik kirlilik parametreleri arasında ilk sırayı alan eser elementler açısından genel bir değerlendirmesini yaptığımız çalışmamız, bir başlangıç çalışmasıdır. Bundan sonraki çalışmalarımız bölgenin daha detaylı örneklenmesi ve daha fazla sayıda parametrenin araştırılması ile devam edecektir.

KAYNAKLAR

Alimarin, I.P., 1965, Methods for Analysing High Purity Materials, Moscow.

Blamey, F.P.C., Zollinger, R.K., and Schniter, A.A., 1997, Schneiter A.A. Sunflower Production and Culture.,Madison, USA, 595-670.

Bowen, H.J.M., 1979, Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, London, 333.

Cichelli, A. , Riv. Neceol, 1985, 24, 7.

Dushenkov, V., Kumar, P.B.A., Motto, H., Raskin, I.,1995, Environmental Science&Technology, 29, 1239-1245.

Einax, J., Oswald, K., and Danzer, K., 1990, Fresenius J. Anal. Chem., 336, 394-399.

Gündüz, T., 2002, İnstrümental Analiz, 9-10.

Gündüz, T., 2004, Çevre Sorunları, Gazi Kitabevi, Ankara.

http://www.cem.com.

http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/minimize/cadmium.pdf.

Issaq, H.J. and Zielinski, W.L., 1974, Anal. Chem., 46, 1328.

Jonnalagadda, S.B., Pienaar, D.H., and Haripersad, K., 2006, Journal of Environmental Science and Health Part A, 41, 507-514.

Kaiser, H., 1973, Pure Appl. Chem., 34, 35.

Kalavrouziotis, I.K., Carter, J., Varnavas, S.P., Mehra, A., and Drakatos, P.A., 2006, FEB, 15, 170-175.

Kalavrouziotis, I.K., Carter, J., Varnavas, S.P., Mehra, A., and Drakatos, P.A., 2007, Int. J. Environment and Pollution, 30, 576-592.

Kalavrouziotis, I.K., Jones, P., Carter, J., and Varnavas, S.P., 2006, FEB, 16, 133-139.

Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H., 1998, Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık.

Kingston, H.M. (1998). Overview of Microwave Assisted Sample Preparation, Duquesne University, Pittsburgh.

Majer, J.R. and Khalil, S.E.A., 1981, Anal. Chim. Acta, 126, 175.

Massee, R. et al., 1981, Anal. Chim. Acta, 127, 181.

Minczewski, J., 1962, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 34, 123.

Minczewski, J., Chwastowska, J., Dbycynski, R., 1982, Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, John Wiley and Sons, New York.

Morgan , M. E., 1964, At. Absorb. Newsletter, 3, 43-45.

Murillo, J.M., Maranon, T., Cabrera, F., Lopez, R., 1999, Science of the Total Environment, 242, 281-292.

Robertson, D.E., 1968, Anal. Chem., 40, 1067.

Robertson, D.E., 1972, Contaminasyon Problems in Trace Elements Analysis and Ultrapurification, New York, 207.

Rodden, C.J., 1950, Analytical Chemistry of the Manhattan Project, Mc-Graw Hill, New York.

Sabudak, T., Seren, G., Kaykioğlu, G., Dincer, A.R., 2007, FEB, 16, 1274-1278.

Sandel, E.B., Onishi, H., 1978, Photometric Determination of Traces-of Metals-General Aspects, Wiley, New York.

Sapkota, A., Krachler, M., Scholz, C., Cheburkin, A.K., Shotyk, W., 2005, Analytica Chemica Acta, 540, 247-256.

Skoog, D.A.,&West, D.M.,&Holler, F.J. 1996, Fundamentals of Analytical Chemsitry, Sounders Collage Publishing, Philadelphia, New York.

Tüzen, M., 2003, Microchemical Journal, 74, 289-297.

Vandecasteele, C. and Block, C.B., 1993, Modern Methods for Trace Element Determination, John Wiley&Sons Ltd., England.

Welz, B. Sperling, M., Atomic Absorption Spectrometry, 1999, Germany, 614-648.

www.cevreorman.gov.tr/yasa/y/25831.doc.

Yoe, J.H. and Koch, H.J., 1957, Trace Analysis, Wiley, New York.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Edirne'de doğdum. İlk ve orta dereceli okulları sırasıyla 50. Yıl İlkokulu, Atatürk Ortaokulu ve Edirne Lisesi'nde tamamladım. Lisans eğitimimi 2000-2004 yılları arasında Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde tamamladım. 2005 yılında Trakya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında lisansüstü eğitimime başladım.