

T.C.



KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ

SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOLEKÜLER TIP ANA BİLİM DALI

**ASMA DALINDAN ELDE EDİLEN YENİ BİR AKTİF
KARBONUN YAPAY MİDE ORTAMINDA NİKEL
ADSORBSİYONUNDA KULLANIMININ
İNCELENMESİ**

Tacettin ÇİFTÇİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KIRŞEHİR / 2018



T.C.

KIRŞEHİR AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ

SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOLEKÜLER TIP ANA BİLİM DALI

**ASMA DALINDAN ELDE EDİLEN YENİ BİR AKTİF
KARBONUN YAPAY MİDE ORTAMINDA NİKEL
ADSORBSİYONUNDA KULLANIMININ
İNCELENMESİ**

Tacettin ÇİFTÇİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ


DANIŞMAN

Prof. Dr. Ergin KARİPTAŞ

KIRŞEHİR / 2018

Bu çalışma 18.12.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Moleküler Tıp Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi


Prof. Dr. Ergin KARIPTAŞ
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Tıp Fakültesi



Doç. Dr. Akın TEKCAN
Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi
Tıp Fakültesi



Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA
Gazi Üniversitesi
Fen Fakültesi

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Bu çalışma Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri biriminin FEF.A3.17.008 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Tacettin ÇİFTÇİ

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete' de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, intihal yazılım programı kullanılarak Sağlık Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.



ÖNSÖZ

Çalışmamın tamamlanmasındaki bilgi, birikim, yardım ve desteklerinden dolayı danışman hocam Prof. Dr. Ergin KARİPTAŞ'a, Öğrt. Gör. Dr. Çiğdem Er ÇALIŞKAN'a, Sağlık Bilimleri Enstitüsü eğitim kadrosu, idareci ve çalışanlarına ve aktif karbonu sentezleyerek karakterize eden ve çalışmalarımıza katkı sağlayan Prof. Dr. Mehmet ERDEM'e teşekkür ediyorum.

Aralık, 2018

Tacettin ÇİFTÇİ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ŞEMA VE TABLO LİSTESİ	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENELBİLGİLER	3
2.1. Nikel	3
2.1.1. Nikelin Fizyolojik Etkileri	4
2.2. Eser Element Analiz Yöntemleri.....	9
2.2.1. Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (FAAS).....	9
2.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Girişimler.....	11
2.2.3. AAS' de Nicel Analiz.....	13
2.2.3.1. Kalibrasyon Yöntemi.....	14
2.2.3.2. Standart İlave Yöntemi.....	14
2.3. Ağır Metallerin Sulardan ve Canlı Organizmadan Uzaklaştırılması Yöntemleri... 15	
2.3.1. Adsorpsiyon.....	15
2.3.2. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması	18
2.3.3. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi (SPE).....	20
2.3.3.1. Çalkalama Tekniği (kesikli sistem).....	20
2.4. Literatürde Yapılan Bazı Çalışmalar.....	21
3. MATERYAL ve YÖNTEM	25
3.1. Cihazlar ve Malzemeler.....	25
3.2. Yapay Mide Ortamının Hazırlanması.....	25
3.3. Adsorbanın (ACVS) Sentezi ve Karakterizasyonu	27
3.4. Aktif Karbonla Yapılan Adsorpsiyon İşlemi.....	29
4. BULGULAR	30
4.1. Ni(II)'nin HR CS-FAAS ile tayini için cihaz değişkenleri	30
4.2. Ni(II) Tayini İçin Kalibrasyon Eğrisi.....	30

4.3. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonu Üzerine Etki Eden Parametreler.....	31
4.3.1. pH.....	31
4.3.2. Temas Süresi	31
4.3.3. Adsorban Miktarı	32
4.3.4. Karıştırma Hızı	33
4.3.5. Diğer Bileşenler	33
4.3.6. Başlangıç Nikel Derişimi	34
4.3.7. Doğrusallaştırılmış Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	35
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	36
KAYNAKLAR.....	40
EKLER.....	45
Ek 1. Çalışma Sonuçları.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	46

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Nikel bileşiklerinin DNA’da meydana getirdiği hasarın mekanizması.....	6
Şekil 2.2. Kristal nikel bileşiklerinin DNA’da oluşturduğu hasarın şematik gösterilişi.....	6
Şekil 2.3. Sigara içen kadınlarda yaşa bağlı olarak kontak nikel alerjisinin görülme sıklığı..	8
Şekil 2.4. FAAS cihazının blok akış şeması.....	10
Şekil 2.5. Oyuk katot lambası ışığına Zeeman etkisinin gösterimi.....	13
Şekil 2.6. Emisyon hattının şekline akımın etkisi.....	13
Şekil 2.7. Standart katma eğrisi için grafik örneği.....	14
Şekil 3.1. HR-CS FAAS Cihazı.....	25
Şekil 3.2. ACVS FT-IR spektrumu.....	28
Şekil 3.3. ACVS’ nin 700 °C ısıtılma işlemdeki SEM görüntüsü.....	29
Şekil 4.1. Nikel için kalibrasyon grafiği.....	30
Şekil 4.2. pH’ ın Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	31
Şekil 4.3. Temas süresinin Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	32
Şekil 4.4. Adsorban miktarının Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	32
Şekil 4.5. Karıştırma hızının Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	33
Şekil 4.6. Ni (II) iyon derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi.....	34
Şekil 4.7. Doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	35

ŞEMA VE TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Şema 3.1. Aktif karbonla yapılan adsorpsiyon işlemi.....	29
Tablo 2.1. Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları	15
Tablo 2.2. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar	19
Tablo 3.1. NIOSH tarafından önerilen kapsamlı yapay mide ortamı bileşimi.....	26
Tablo 3.2. ACVS' nin elementel analiz sonuçları.....	28
Tablo 4.1. Ni (II)'nin HR CS-FAAS ile tayini için cihaz değişkenleri.....	30
Tablo 4.2. Yapay mide ortamındaki bileşenlerin Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi.....	34
Tablo 4.3. Başlangıç Ni (II) iyonları derişiminin % adsorbsiyon verimleri üzerine etkileri.....	35
Tablo 5.1. Ni (II)' nin adsorbsiyonu için bulunan en uygun deney değişkenleri.....	37
Tablo 5.2. Ni (II) iyonlarının ACVS üzerindeki adsorpsiyonu için Langmuir izoterm değişkenleri.....	38
Tablo 5.3. Ni (II) iyonunun adsorpsiyonuyla ilgili yapılan çalışmalardan elde edilen parametreler.....	38

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler ve Kısaltmalar	Açıklama
HR CS-FAAS	Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
SPE	Katı Faz Ekstraksiyon
YMO	Yapay mide ortamında
ACVS	Asma dalından elde edilen aktif karbon
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
NIOSH	Amerikan Ulusal İş Güvenliği ve Sağlığı Enstitüsü
ICP-AES	İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi
ICP-MS	İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi
AFS	Atomik Floresans Spektrometrisi
ICP-OES	İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
GF-AAS	Grafit fırınlı Atomik Absorbsiyon spektrometrisi
NAA	Nötron Aktivasyon Analiz
EBL	Elektrotsuz boşalım lambaları
OKL	Oyuk Katot Lambası
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ASMA DALINDAN ELDE EDİLEN YENİ BİR AKTİF KARBONUN YAPAY MİDE ORTAMINDA NİKEL ADSORBSİYONUNDA KULLANIMININ İNCELENMESİ

Tacettin ÇİFTÇİ

Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi

Sağlık Bilimleri Enstitüsü

Moleküler Tıp Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ergin KARIPTAŞ

Sulardaki ve tarımsal alanlardaki en yaygın kontaminantlardan olan nikel, insan yaşamı için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. İnsan vücuduna, yüksek dozda çözülebilir nikel tuzlarının alınması veya nikel kontamine olmuş su ve besinlerin kazara tüketilmesiyle alınan nikelin büyük kısmı adsorplanmadan vücuttan atılır, fakat bir kısmı akciğer, bağırsak ve deri gibi dokularda birikebilir. Bu nedenle gıdalardan veya diğer nedenlerle vücuda geçen nikelin, olası zararlı etkilerini azaltmak için organizmadan uygun yol ile uzaklaştırılması gerekir. Bu amaç için adsorban olarak aktif karbon kullanıldığı katı faz ekstraksiyon (adsorpsiyon) tekniği sıklıkla tercih edilmektedir. Fakat ağır metallerin düşük pH'da mide ortamında ticari olarak kullanılan aktif karbonlara adsorpsiyon ilgisinin zayıf olması istenmeyen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durum ağır metal zehirlenmelerinde alternatif olarak şelat kullanımını ön plana çıkarmaktadır. Şelat ajanlarının pahalı olması ve istenmeyen yan etkilerin ortaya çıkması düşük pH'da adsorpsiyon yapan ve şelat ajanlarına göre daha inert olan yeni aktif karbon türlerinin bu alanda kullanılmasını önemli kılmaktadır.

Bu çalışmada, gıda ve sulardan veya diğer nedenlerle vücuda geçen nikelin, insan vücuduna olan zararlı etkilerini azaltmak için organizmadan katı faz ekstraksiyon (adsorpsiyon) tekniği ile uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Adsorban olarak asma dalından elde edilen yeni bir aktif karbon kullanıldığı kesikli sistemde yapay mide ortamında

(YMO) nikel iyonları için en uygun adsorpsiyon parametreleri (pH, süre, karıştırma hızı, adsorban miktarı ve diğer bileşenlerin etkisi vs) araştırılmıştır. Ağır metal analizleri Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıç Nikel iyonu derişimi 10 mg L⁻¹ ve adsorban miktarı 0,3 g olarak alınan çalışmalarda 3,5-5,5 pH aralığında nikel iyonlarının maksimum adsorpsiyon veriminin % 92 olduğu belirlenmiştir.

Aralık 2018 – 60 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Asma Dalı, Aktif Karbon, Yapay Mide, Nikel



ABSTRACT

M. Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE USE OF A NEW ACTIVE CARBON FROM VINE SHOOTS FOR NICKEL ADSORPTION IN SIMULATED GASTRIC MEDIUM

Tacettin ÇİFTÇİ

Kırşehir Ahi Evran University

Health Sciences Institute

Department of Molecular Medicine

Supervisor: Prof. Dr. Ergin KARİPTAŞ

Nickel, one of the most common pollutants in water and agricultural areas, poses a significant threat to human life. A large amount of nickel, taken by the removal of high-dose soluble nickel salts or accidental consumption of water and nutrients contaminated with nickel, is removed from the body without absorption, but some may accumulate in tissues such as the lung, intestine, and skin. For this reason, in order to reduce the potentially harmful effects of nickel passing through the body from foods or other reasons, it must be removed from the organism in a suitable way. For this purpose, the solid phase extraction (adsorption) technique, using activated carbon as adsorbent, is often preferred. However, the weakness of the adsorption relevance of heavy metals to the activated carbons used commercially in the stomach environment at low pH is an undesirable situation. This case highlights alternative use of chelates in heavy metal poisoning. Because of the high cost of chelating agents and the emergence of undesirable side effects, it is important to use new active carbon types which are adsorbing at low pH and are more inert than chelating agents in this field.

In this study, in order to reduce the harmful effects of nickel on the human body which is passed through the body via food, water or other reasons, it is aimed to remove nickel by the solid phase extraction (adsorption) technique. The optimal adsorption parameters (pH, time, agitation speed, adsorbent amount and the effect of other components, etc.) for the nickel ions in simulated gastric medium (SGM) were investigated in the batch system where a new activated carbon from grapevine shoots was used as the adsorbent.

Heavy metal analyzes were performed with the High-Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry technique (*HR-CS FAAS*). It was found that in the studies where initial nickel ion concentration of is accepted as 10 mg L^{-1} and adsorbent amount is taken as 0.3 g, the maximum adsorption efficiency of nickel ions in the range of 3.5-5.5 pH is 92%.

December 2018 - 60 Pages

Keywords: Adsorption, Grapevine Shoots, Activated Carbon, Simulated Gastric Medium (SGM), Nickel



1. GİRİŞ

Sulardaki ve tarımsal alanlardaki en yaygın olan kontaminantlardan olan nikel çeşitli bitkilere kolaylıkla aktararak insan yaşamı için önemli bir tehdit oluşturmaktadır[1, 2].Doğal yayınımlarının yanında insan aktivitelerine bağlı olarak da doğada şekillenen Nikel; yakıtların yanması, madencilik ve rafinerasyon işlemleri ve kentsel atıkların küllleştirilmesi ile atmosfere yayılmaktadır. Bunun yanı sıra kanalizasyon çamuru karışmış toprakta ve sigarada (0-0.51 µg/sigara) da bulunmaktadır. Nikelin Üreaz enzimin yapısında bulunması dışında bilinen biyolojik fonksiyonu olmamakla birlikte orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. İnsan vücuduna, yüksek dozda çözünebilir nikel tuzlarının alınması veya nikel kontamine olmuş su ve besinlerin kazara tüketilmesiyle akciğer, bağırsak ve deri gibi dokularda nikel birikimi gözlenmektedir[2]. Deriyi tahriş etmesinin yanında kalp-damar sistemine toksik ve kanserojen etkisi bulunmaktadır[3]. Bazı bitki türleri için belli bir doz aşımında (0,18-5 mg L⁻¹) zehirleyici özelliğe sahiptir[4]. Besinlerin ise günlük 150 µg' dan az nikel içermesi tavsiye edilmektedir (WHO, 1996).

Herhangi bir nedenle insan vücuduna geçen toksik maddelerin zararlı etkilerinin azaltmak için organizmadan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması yıllardan beri uygulanan bir yöntemdir. Aktif karbon, sıvı ve gaz fazda bulunan tehlikeli bileşenlerin ortamdan uzaklaştırılmasında ve yok edilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır[5]. Ağız yolu ile oluşan zehirlenmelerde, toksinin vücuttan uzaklaştırılmasında en sık olarak aktif karbon uygulaması yapılmaktadır[6]. Aktif karbon, gözenekli yapısı nedeniyle kendi hacminin 10 katı toksik madde adsorplayabilir. Aktif karbon bağırsakta emilmeyen bir madde olduğundan toksik maddeyi de adsorplayarak onu emilmeyen bir duruma dönüştürür. Fakat ağır metallerin düşük pH' daki mide ortamında kullanılan aktif karbona adsorpsiyon ilgisinin zayıf olması istenmeyen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durum ağır metal zehirlenmelerinde alternatif olarak şelat kullanımını ön plana çıkarmaktadır. Şelat ajanlarının pahalı olması ve istenmeyen etkilerin ortaya çıkması düşük pH' da adsorpsiyon yapan ve şelat ajanlarına göre daha inert olan aktif karbon türlerinin bu alanda kullanılmasını önemli kılmaktadır.

Yapılan çalışmalarda toksik madde alımından sonraki ilk yarım saatte aktif karbon uygulandığında toksinin %69,1'i, ilk bir saatte verildiğinde ise %34,4'ünün bağlanabildiği saptanmıştır. Aktif karbonun diğer bir önemli özelliği ise emilip dolaşıma karışmış olan

toksinlerin bir kısmını difüzyonla bağırsak lümenine çekip bağlayarak atılımını sağlamaktadır. Böylece adeta bir bağırsak diyalizi işlevi üstlenmektedir[7,8].

Bu çalışmada da, gıda ve sulardan veya diğer nedenlerle vücuda geçen nikelin, insan vücuduna olan zararlı etkilerinin azaltmak için organizmadan katı faz ekstraksiyon (adsorpsiyon) tekniği ile uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Adsorban olarak asma dalından elde edilen yeni bir aktif karbon kullanıldığı kesikli sistemde yapay mide ortamında (YMO) nikel iyonları için en uygun adsorpsiyon parametreleri (pH, süre, karıştırma hızı, adsorban miktarı ve diğer bileşenlerin etkisi vs) araştırılmıştır. Ağır metal analizleri Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıç Nikel iyonu derişimi 10 mg L^{-1} ve adsorban miktarı 0,3 g olarak alınan çalışmalarda nikel iyonlarının maksimum adsorpsiyon yaptığı aralık pH 3,5-5,5 olarak bulunmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1.Nikel

Nikel yer kabuğunda doğal olarak bulunan bir metaldir. Karakteristik fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle metalik nikel ve bileşikleri modern sanayi de yaygın olarak kullanılmaktadır[9].

Nikel korozyona karşı oldukça dirençli bir metal olduğundan kaplama alanında çok sık kullanılır. Kaplama alanında kullanılan nikel, tüm nikelin %11'ini oluşturmaktadır. Paslanmaz çelik sanayisinde, çelik alaşımları ve nikel alaşımlarında oldukça fazla kullanılan nikel; katalizör, batarya çeşitlerinde, pigmentlerde, takılarda, para yapımını da içeren çok sayıda üretim sahasında karşımıza çıkmaktadır[10]. Nikel ve bileşikleri, uzay sanayiinde, kimyasal proseslerin birçoğunda, seramik ve camların üretim aşamalarında ve emayelerde de, cep telefonu ve tuşlarında, mıknatıslarda, takılarda ve gümüş süs eşyalarında da oldukça sık kullanılmaktadır[11, 12].

Nikel modern ve gelişen teknolojiyi temsil eden ve kullanım alanı sürekli genişleyen metaller arasında iyi bir örnektir. Sonuç olarak kullanımı, üretimi ve nikel içeren ürünlerin tüketimi sırasında çevreye yayımlanan bileşikleri hızla artmaktadır[13].

Nikel ve nikel bileşikleri kullanım sırasında atmosfere salınmaktadırlar. Her yıl ortalama 330.000 ton nikel doğaya karışmaktadır. Doğaya karışan nikelin 150.000 tonunu doğal kaynaklar oluştururken, 180.000 tonunu ise endüstriyel üretim ve tüketim, fosil yakıtlarının kullanımı ve nikel bileşiklerinin imhası sırasında insan kaynaklı olarak oluşmaktadır. Aynı zamanda nikel evsel atıkların imhasında, rafinasyon ve maden işlemleri sırasında ve çeşitli yakıtların yanmasında atmosfere yayılmaktadır[14].

Ancak belirlenen bu değerler kentsel ve endüstriyel bölgelerde kullanımın fazla olmasından dolayı kırsal bölgelere oranla oldukça fazladır. Kentsel bölgelerde ölçülen ortalama değer 120-170 ng m⁻³ iken kırsal bölgelerde bu değer ortalama 6-17 ng m⁻³ olarak ölçülmüştür[14].

2.1.1. Nikelin Fizyolojik Etkileri

Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC, 1990) metalik nikeli karsinojen olarak değerlendirmiştir. Rafinerilerde çalışan işçilerde yapılan epidemoloji çalışmaları sonucunda nikelin karsinojen etkisi olduğu görülmüştür[13]. Yapılan diğer birçok çalışmada nikelin ve nikel bileşiklerinin karsinojenik ve mutajenik olduğu ve kanser riskini arttırdığı gösterilmiştir[14].

Nikel iyonu kan dolaşım sistemine girdiğinde vücudun her yerine kolaylıkla dağılır. Biyolojik sistemlerde nikel, adenozin trifosfat, amino asitler, peptidler, proteinler ve deoksiribonükleik asitle kompleks oluşturur[15].

Fizyolojik pH aralığında nikelin proteinlerle etkileşmesinin gücü, amino asit kalıntılarının tipine ve bunlarla olan bağlanma pozisyonlarına bağlıdır. Peptit azotu Ni^{+2} iyonlarını koordine edebilir. Ni^{+2} iyonları serbest histidin (imidazol azotu), sistein (sülfidril grubu) ve diğer küçük peptidlere (karnozin, anserin, glutatyon) yüksek afinite göstermektedir. Özellikle proteinlerin histidil ve sisteinil kalıntıları, Ni^{+2} için çok yüksek afinite göstermektedir[14].

Nikel Toksisitesi

Nikel ve nikel bileşiklerinin toksikolojik özellikleri ve etkileri son elli yılda aktif olarak takip edilmektedir. Fareler üzerinde yapılan çalışmalarda yüksek sıcaklıkta Nikel oksitin akciğer kanseri yaptığı kanıtlanmıştır[1].

Nikel sülfatın ise karaciğerdeki tüm hücrelerde yüksek miktarda bulunan ve karaciğerin vazgeçilmez bir redükte olan glutatyon (GSH) düzeyini düşürdüğü bilinmektedir[11]. Oller ve arkadaşlarının yaptığı araştırmalarda farklı nikel bileşiklerinin farklı risklere sahip olduğu vurgulanmıştır. Bu riskler arasında akciğer kanseri, böbreklerde ödem ve allerjik reaksiyonlar vardır[16].

Kronik nikel iltihabı, cildin kalınlaşmasına neden olur. Nikel her yerde kolaylıkla ve sıklıkla bulunan bir metaldir ve deride allerjik reaksiyonlara neden olmaktadır[17].

Sigara dumanından ve genellikle sanayi bölgelerinde oluşabilecek nikel karbonil inhalasyon yolu ile alındığında ise oldukça karsinojenik olduğu görülmüştür. Nikel

karbonil gazına maruz bırakılan ratlarda akciğer kanserlerine yakalanma sıklığında fazlasıyla bir artış görülmüştür. Aynı zamanda dişi ratlarda süt bezlerinde, memede, rahimde ve yumurtalıklarda tümörler görülmüştür[18].

Ayrıca nikel kronik maruziyet sonucunda karsinojen olduğu ratların yanı sıra fare, hamster, tavşan, kedi gibi çeşitli deney hayvanları kullanılarak belgelendirilmiştir[18].

Nikelin Karsinojenik Etkisi

Nikel ve nikel bileşiklerinin karsinojenik olduğu bilinmesine karşın moleküler mekanizması kesin olarak bilinmemektedir[19]. Nikel rafinerilerinde akciğer kanserinin hızla artması sonucu nikelin oluşturabileceği riskler 1930 yıllarda bilimsel olarak incelenmeye başlanmış, karsinojen olduğu saptanmıştır[20].

Nikel bileşiklerinin potansiyel karsinojen etkileri nikel bileşiklerinin suda çözünübilirlikleri ile ilişkilidir[18]. Kanada, Japonya, Rusya, Galler, Almanya ve Norveç’de akciğer kanserine yakalanan kişilerin 254’ü, burun mukozası kanserine yakalanan kişilerin 79’u nikel ve nikel bileşikleriyle çalışan işçiler arasından olduğu tespit edilmiştir[21].

Nikel tetrakarbonil sistemik zehirlenmeleri indükleyen, özellikle akciğer ve beyin başta olmak üzere hassas bölgeleri hedef alan son derece zehirli bir maddedir. Ayrıca nikel tetrakarbonilin uçuculuğundan ve diğer spesifik özelliklerinden dolayı endüstriyel alanlardaki kullanımı sınırlandırılmıştır[22].

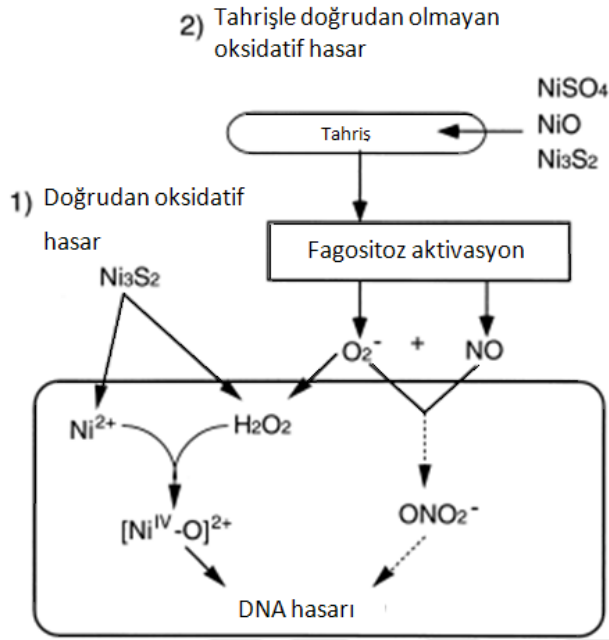
ABD Ulusal Toksikoloji Programı (NTP) kapsamında NiSO_4 , NiO ve Ni_3S_2 ’nin kanser riskini belirlemek için ratlar üzerinde yaptıkları çalışmalar sonucunda Ni_3S_2 ’ün kesinlikle karsinojen olduğu, NiO ’in karsinojen olduğuna dair bazı kanıtlar elde ettiklerini ve NiSO_4 ’ün ise karsinojen olduğuna dair kanıt olmadığını bildirmişlerdir[16].

Ayrıca yapılan bir başka çalışmada suda çözünmeyen NiO ve NiS gibi kristal yapıdaki nikel bileşiklerinin akciğer ve burun kanserine neden olduğu kanıtlanmıştır[23].

Sanayi tesislerinde metalik nikel, nikel bileşikleri ve nikel tuzlarının üretim bölümlerinde çalışarak nikel maruz kalan işçilerde ve sigara içen kişilerde kanser riski oldukça fazladır[20].

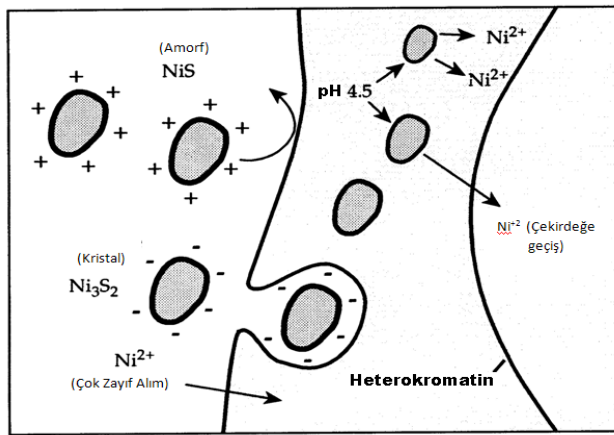
Kawanishi ve arkadaşlarının rat akciğeri üzerinde NiSO_4 , NiO ve Ni_3S_2 gibi nikel bileşiklerinin olası DNA hasarını incelediği bir çalışma sonucunda; nikel bileşiklerinden

sadece Ni_3S_2 DNA hasarına neden olduğu ve DNA çift zincirinde kırıklar meydana getirdiği görülmüştür. DNA hasarının mekanizması Şekil 2.1’ de verilmiştir[16].



Şekil 2.1. Nikel bileşiklerinin DNA’da meydana getirdiği hasarın mekanizması[16].

Bir diğer çalışmada ise kristal yapıya sahip nikel bileşiklerinin hücre içine giriş mekanizması araştırılmıştır. Kristal yapıya sahip nikel sülfür (NiS) ve Ni_3S_2 negatif yüke sahiptirler ve asidik ortama kolayca geçerler. Amorf yapıdaki NiS ise hücreye fagositoz yoluyla girer ve asidik ortamda Ni^{2+} ye dönüşür[23]. Kristal nikel bileşiklerinin DNA’da oluşturduğu hasar ise Şekil 2.2’ de verilmiştir.



Şekil 2.2. Kristal nikel bileşiklerinin DNA’da oluşturduğu hasarın şematik gösterilişi[23].

Nikelin Dermatolojik ve Allerjik Etkisi

Yapılan epidemolojik çalışmalar sonucunda nikel solunum yolu ile maruziyetin daha fazla kanserojen etki yarattığı ve suda çözünmeyen nikel ve nikel bileşiklerinin karsinojen etkilere neden olduğunu ortaya koymuştur[1]. Nikel bileşiklerine maruz kaldıktan sonra nikelden kaynaklanan deri iltihabı, ellerde kabarıklık ve deri üzerinde leke ve kızarıklıkla baslar. Kronik nikel iltihabı, cildin kalınlaşmasına neden olur. Nikel her yerde kolaylıkla ve sıklıkla bulunan bir metaldir ve deride allerjik reaksiyonlara neden olmaktadır[17].

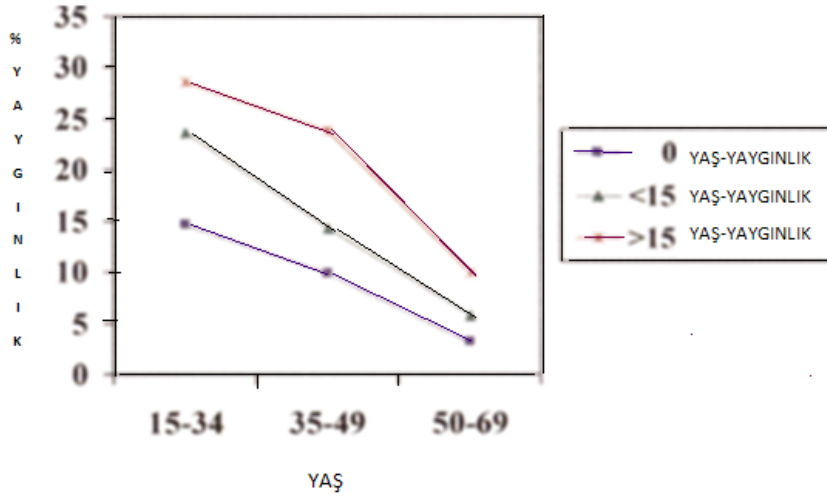
Genel popülasyonda sıklıkla nikel alerjisine neden olmaktadır. Ancak kadınlarda erkeklere oranla daha sık görülmektedir[12].

Metal alerjisi çoğunlukla çevrede her yerde bulunabilen nikelden kaynaklanmaktadır. İnsanın nikel maruziyet kaynakları arasında hava, su, gıdalar ve tütün bulunmaktadır. Nikel allerjik kontakt dermatit olarak bilinen allerjik reaksiyona karşı oldukça yüksek duyarlılığa ve sorumluluğa sahiptir. Nikel alerjisinin sağlık tehlikeleri olmakla birlikte genel belirtileri kronik yorgunluk ve kas ağrısı gibi tam anlaşılamayan muhtemel durumlar olduğu için çoğu zaman göz ardı edilmektedir[24].

Nikel alerjisi kronik yorgunluk sendromunu ve kas ağrılarını tetiklemekte ve katkıda bulunmaktadır. Ayrıca nikel alerjisi ile sigarada arasında da bir ilişki olduğu bulunmuştur. Sigara dumanında bulunan nikel de nikel alerjisini tetikleyici bir neden olarak gösterilmektedir[24].

Metallerle temas sonucunda oluşan kontak alerji özellikle sanayileşmiş toplumlarda sıklıkla görülmektedir. Nikelin neden olduğu alerji türü kontak dermatit olarak bilinen ve geçmişte egzamaya dayanan bir tür alerji reaksiyonudur[25].

Yaşa bağlı olarak kadınlarda nikel alerjisinin görülme sıklığı Şekil 2.3' de verilmiştir.



Şekil 2.3. Sigara içen kadınlarda yaşa bağlı olarak kontak nikel alerjisinin görülme sıklığı[25].

Nikel Maruziyeti ve Farmokinetiği

Son çalışmalar nikelin yaklaşık alım miktarının $0,16 \text{ mg Nigün}^{-1}$ olduğunu göstermiştir. Genellikle nikel içme suyunda $0,001-0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ortalamalar arasında, havada ise $1-60 \text{ ng m}^{-3}$ arasında değişen miktardadır. Ayrıca nikel sigara ve sigara dumanından, tıbbi malzemelerden, mücevher gibi takı malzemelerinden de maruz kalınmaktadır[10].

Bireyler mesleki açıdan nikel maruz kaldıkları zaman genel popülasyonun toplam nikel maruziyetinden daha fazla nikel maruziyetleri mümkündür. Ayrıca mesleki açıdan nikel maruz kalan bireylerdeki nikel konsantrasyonu havalanma dakikasına, solunum koruma araçları kullanımına, solunumda ağız veya burun kullanım sıklığına ve kişisel hijyene bağlı olarak da değişiklik göstermektedir. Nikelin birikimi, emilimi, nikel parçacıkların tutulması ve solunum yollarından alımı gibi faktörler yukarıda belirtildiği gibi bireylerin koşullarına bağlıdır. İnsanlar solunum yolu ile aerodinamik çapı $30 \mu\text{m}$ olan parçacıkları soluyabilir[10].

Gıdaların nikel içeriği oldukça farklılık göstermektedir. Örneğin; baklagiller, ıspanak, marul, soya fasulyesi, yulaf ezmesi ve fındıkta oldukça yüksek oranda nikel bulunmaktadır. Ayrıca bazı ürünlerde üretim sırasında nikel düzeyi artmaktadır. Örneğin kakaodan kakao tozu üretimi sırasında kullanılan ekipmandan dolayı nikel düzeyi artmaktadır[26].

Nikel besinlerle alımında en çok bildirilen ortalama değer 200-300 µg/kişi/gün olarak belirtilmiştir[24].

Nikelin besin yolu ile alımı ÷lkelerin beslenme alışkanlığına bağlı olarak da değişiklik gösterebilmektedir. Örneğin Amerika Birleşik Devletinde besinler ile nikel maruziyeti 150 –168 µg olarak bildirilmiştir. Nikel oranının oldukça zengin olduğu gıdaların sık tüketiminde ise bu oran 150 µg/kişi/gün' den 900 µg/kişi/gün' e kadar artmaktadır. İçme suyundaki nikel oranı da korozyona karşı oldukça dirençli olan nikel ve nikel bileşikleri içeren borular kullanıldığından dolayı artış göstermektedir[24].

2.2.Eser Element Analiz Yöntemleri

Günümüzde eser metallerin analizleri için güvenilir,doğru, tekrarlanabilir sonuçların alınabildiği, rutin analizler için uygun, seçiciliği yüksek, hızlı ve ekonomik olan yeni analiz tekniklerinin geliştirilmesi çalışmaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu analiz tekniklerinden; Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (FAAS), Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi (ETAAS), Atomik Floresans Spektrometrisi (AFS), İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES), İndüktif olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), Yüksek performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), X-ışını Absorbsiyon Spektrometrisi ve X-ışını Floresans Spektrometrisi teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır[27].

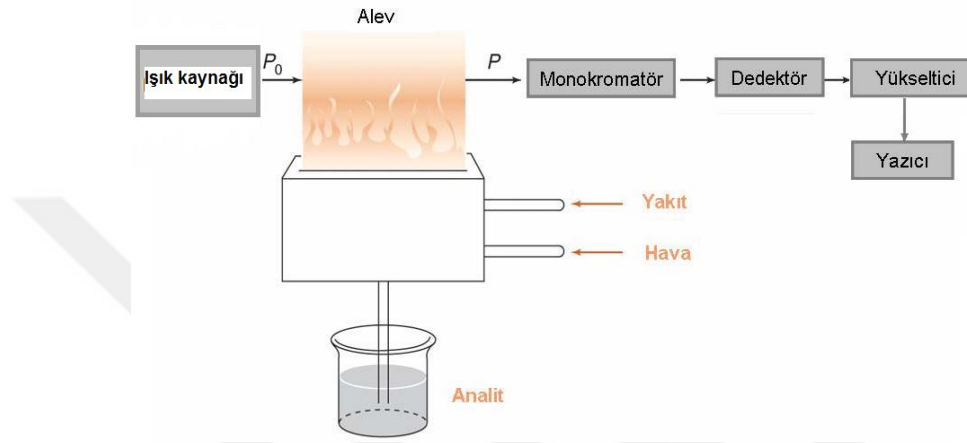
Atomik absorpsiyon spektroskopisi seçiciliği, basitliği ve kolaylığından dolayı en yaygın kullanılan tekniklerden biridir.

2.2.1. Alevli Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (FAAS)

FAAS; elektromanyetik spektrumun UV ve Görünür bölgesinden seçilen ışımının, gaz haline getirilmiş temel enerji düzeyindeki atomlar tarafından absorplanması ilkesine dayanır.

İşıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan türlerin derişimi ile doğru orantılıdır. Farklı derişimlerdeki bir dizi analit çözeltileri için okunan Absorbans değerlerinin derişime karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak nicel analiz yapılır. Atomlar tarafından absorplanan ışının dalga boyu, her element türü için karakteristiktir. Hangi dalga boyunda absorpsiyon yapıldığına bakılarak karışımdaki maddelerin nitel analizi gerçekleştirilir.

70' ten fazla elementin nicel analizi için Atomik absorpsiyon spektrometrisi duyarlı bir yöntem olarak kullanılmaktadır. AAS' nin en önemli kısımları; analite özgü dalga boyunda ışık yayan bir ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür. Şekil 2.4' de FAAS cihazının blok akış şeması verilmiştir.



Şekil 2.4. FAAS cihazının blok akış şeması

Işık kaynağı, Atomik absorpsiyon cihazlarının en önemli kısımlarından biridir. Absorplanacak ışınları yaymaktadır. Kaynaktan atomlaştırıcı ortamına tek dalga boylu ışın gönderilmesine rağmen, atomlaştırıcı ortamında ilâve ışınların yayılması da olabilmekte bu da çok dalga boylu ışınlar oluşturmaktadır. İdeal bir atomlaştırıcının emisyon yapmaması istense de, bupratikte pek mümkün değildir.

Son zamanlarda tüm analitlerin tayini için gerekli bütün dalga boylarında ışınlar üretebilen, sürekli ışın kaynağı olarak 185-900 nm arasında şiddetli ışın yayan ksenon ark lambasının kullanıldığı tek lambalı HR CS-FAAS cihazları geliştirilmiştir. Bu cihazlar sayesinde lamba maliyetleri düşmüş ve tek lamba ile ardı ardına alevli ve hidrürlü sistemde çoklu element analizleri mümkün olmuştur[28]. Dalga boyuna/piksele karşı absorbans spektrumunda dedektör sistemiyle analitik hattın 0,3 nm' lik alan içerisindeki çevresi görüntülenmekte; böylece yöntem geliştirmede spektral girişimler tespit edilebilmektedir[29]. Çok kısa zamanda oluşup bozulan bazı radyoaktif elementlerin oyuk katot lambaları üretilemediğinden, bu tür elementlerin de tayini ile İzotop elementlerin karakteristik dalga boylarında analizler de HR-CS FAAS ile mümkün olmaktadır. Bazı

donanımlar kullanılarak fosfor, kükürt ve halojenler gibi ametal elementlerin tayini gerçekleştirilebilmektedir. Sürekli ışın kaynağı kullanılan sistemlerdeki element tayinlerinde yaşanan en önemli sorun kaynaktan gelen ışının emisyon hattının, analit absorpsiyon hattından daha geniş olması; bunun sonucunda analit iyonlarının gelen ışının çok az bir kısmını absorplamasıdır. Günümüzde bu sorun yüksek çözünürlüklü double-echelle monokromatörlerin geliştirilmesiyle çözülmüştür. Bu monokromatör 200 nm'de 2 pikometre çözünürlüğe sahip olduğundan analitin absorpsiyon hattını net bir şekilde ayırabilmekte ve bunu foto diyot serisine sahip yüksek UV duyarlı CCD (charge coupled device) detektöre aktarabilmektedir. HR-CS FAAS'de klasik FAAS'lere göre daha düşük zemin sinyali ve daha yüksek analit sinyali elde edilerek, tayini yapılacak elementler için tayin sınırı yaklaşık 5-7 kat azaltılmıştır[30].

2.2.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisinde Girişimler

AAS' de nicel analizler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapılır. Örneğin, referans maddeye göre farklı olan her türlü davranışına girişim denir. Nedenlerine bağlı olarak girişimler kısaca aşağıda verilmiştir.

Kimyasal girişimler; analitin nicel olarak atomlaşmasını önleyen bileşik oluşumu şeklinde tanımlanır. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır. Biri analitin analiz sıcaklığında buharlaşmayan bileşiğinin oluşması veya oluşan analit atomlarının diğer atomlarla tepkime vererek absorpsiyon uygunluklarını kaybetmesi şeklinde oluşur. Pekçok kimyasal girişim alev sıcaklığı yükseltilerek, yakıt oksidant oranları değiştirilerek veya kimyasal girişime neden olan bileşenle daha kararlı bileşik oluşturacak bir madde de ortama eklenerek önlenir[31, 32].

İyonlaşma Girişimleri; yüksek sıcaklıklarda analit elementinin bir miktar iyonlaşması, temel düzeydeki toplam atom sayısının azalması sonucu oluşur ve duyarlılık azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Bu girişimler atomlaşma daha düşük sıcaklıkta yapılarak veya örneğe ve standartlara iyonlaşma enerjisi düşük (K, Li gibi) başka element eklenerek ortamdaki elektron miktarının artırılması yoluyla önlenir[31, 32].

Spektral Girişimler; ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden ileri gelir. Spektral girişimleri önlemek için analiz dalga boyundan farklı bir dalga boyunda çalışılabilir. Eğer girişimin kaynağı bilinirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir[33].

Fiziksel girişimler; çözeltilerin viskozitesi, özgül ağırlığı ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddede farklı olmasından kaynaklanabilir. Özellikle alevli atomik absorpsiyon spektroskopisinde görülür; elektrotermal atomlaştırıcılarda sisleştirme olmadığından bu girişimler gözlenmez. Bu girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir.

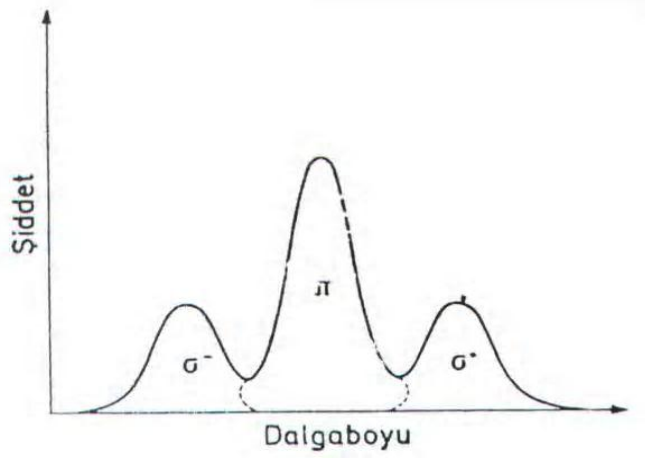
Zemin Girişimleri; moleküler absorpsiyon ve ışın saçılması kaynaklıdır. İlkinde, çalışılan dalga boyunda atomlaştırıcıdaki ayrışmayan molekül ve radikallerin ışığı absorplamasıyla spesifik olmayan ışık kayıpları oluşur. Işın saçılması ise atomlaşma süresince oluşabilen küçük boyutlu taneciklerin (katı partiküller, sis damlacıkları) oyuk katot lambasından gelen ışığı saçmaları şeklinde gerçekleşir. Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler aşağıda açıklanmıştır.

Çift Hat Yöntemi: Birinci ölçüm oyuk katot lambasından (OKL) gelen analit hattında yapılır. İkinci ölçüm, analit hattına olabildiğince yakın, fakat analitin absorpsiyon yapmadığı ikinci bir hat (referans hattı) ile yapılır. Referans hattı lambanın dolgu gazı veya içerdiği safsızlığın bir hattı olabilir. Pratikçe, analit dalga boyundan, 0.2-0.5 nm farklı dalgaboyu ayarlanarak da ikinci ölçüm yapılır. Son yıllarda referans hattı yerine analit hattının dibinde referans zemin absorbansı ölçümüne dayalı “dalgaboyu modülasyonu tekniği” de geliştirilmiştir.

Sürekli Işın Kaynağı Yöntemi: Bu teknikte iki lamba kullanılır. Birinci lamba OKL olup, analit dalga boyunda analite ve zemine ait toplam absorbans ölçümünde kullanılır. İkinci lamba, sürekli ışın kaynağı olan döteryum lambasıdır. Bununla yalnızca zemin absorbansı ölçülür. Ölçümler otomatik olarak ardı ardına yapılır ve elektronik olarak fark alınarak, analite ait düzeltilmiş absorbans elde edilir. Bu teknikte aynalı biçici sırasıyla bir D₂ (döteryum), bir de D₂ + OKL ısınını devreye sokmaktadır.

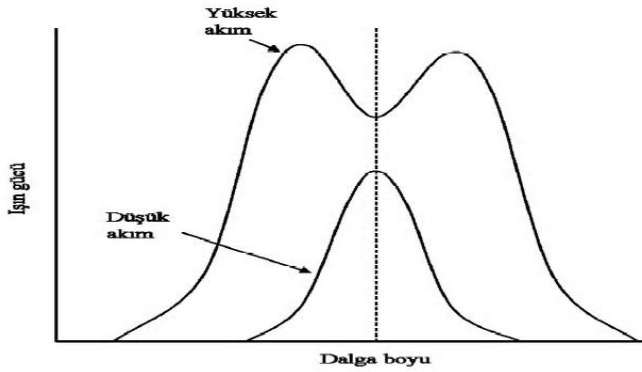
Zeeman Yöntemi: Manyetik alanda analite ait hatlar üç bileşene ayrılır. Birinci bileşen p-hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler (s⁺ ve s⁻ bileşenleri), bunun iki yanında simetrik (p'den ~ 0.01 nm farklı) olarak yer alır. p ve s bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. OKL' nin önüne chopper yerine (ışık biçici) bir döner polarizer yerleştirilirse, belirli frekanslarda atomlaştırıcıya ardı ardına polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir p-bileşeni, bir s-bileşeni ile etkileşerek absorbans verir. p-bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorbansları toplamı, σ-bileşeni ile etkileşim

sonucu yalnızca zemin absorbanısı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorbanstır. Şekil 2.5' de Oyuk katot lambası ışığına Zeeman etkisinin şekli verilmiştir.



Şekil 2.5. Oyuk katot lambası ışığına Zeeman etkisinin gösterimi

Smith-Hieftje Yöntemi: OKL lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenilen dalgaboyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltirse (aşırı) pik yarılr ve ikiye ayrılır (Şekil 2.6). Normal akımda analit absorbanısı ve zemin absorbanısı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorbanısı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş, analit absorbanısıdır.



Şekil 2.6. Emisyon hattının şekline akımın etkisi

2.2.3. AAS' de Nicel Analiz

Bir elementin nicel tayini, derişimleri bilinen standart çözeltilerin absorbanlarıyla örnek çözeltilisinin absorbanısı karşılaştırarak yapılır. Örnek ve standart çözeltilerinin absorbanları, cihazın parametreayları yapıldıktan sonra aynı şartlarda ve ara verilmeden

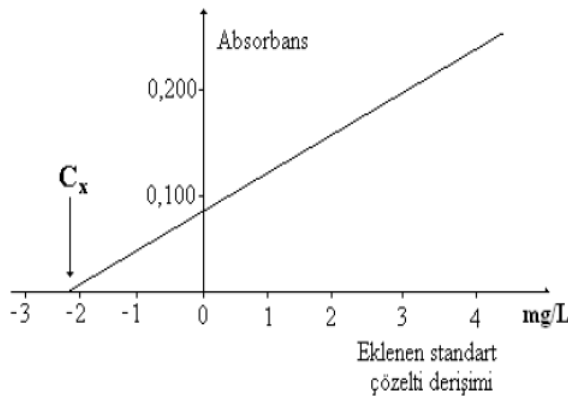
ölçülmelidir. Örnek çözeltisinin derişimini belirlemek amacıyla iki farklı yöntemle ölçümler gerçekleştirilir. Söz konusu yöntemler aşağıda verilmiştir.

2.2.3.1. Kalibrasyon Yöntemi

Bu yöntem için, tayin edilecek elementin çözeltisi ile birlikte az üç farklı derişimde hazırlanmış standart çözeltilerinin derişimlerine karşılık absorpsiyonları grafiğe geçirilir ve kalibrasyon eğrisi oluşturulur. Kalibrasyon eğrisinden yararlanarak, örneğin absorpsiyon değerlerine karşılık gelenderişim bulunur. Bu yöntemin üstünlüğü aynı zamanda çok sayıda örnek çözeltisine uygulanabilmesidir.

2.2.3.2. Standart İlave Yöntemi

Standart ilave yöntemi, numune matrisi tarafından oluşturulan kimyasal girişimlerin etkisini belirlemek için atomik absorpsiyon spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin kullanılması her zaman mümkün olmayabilir. Matris etkisinin büyük ölçüde var olduğu karmaşık numunelerin analizinde standart ilave yöntemleri özellikle yararlıdır. Değişik standart ilave yöntemleri vardır. En yaygın kullanılan yöntemde, aynı miktarda alınan numune kısımlarına artan oranda standart ilavesi yapılır. Ölçüm yapılmadan önce çözeltiler belirli bir hacime seyreltilir. Numune miktarının sınırlı olduğu durumlarda, belirli bir miktar numune üzerine artan oranlarda standart ilavesi yapılabilir. Ölçümler orijinal çözeltilerde ve her bir ilaveden sonra numune ile standardı içeren çözeltide ayrı ayrı yapılır. Ölçüm değerlerinin birleştirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisi orijin doğrultusunda uzatılır; dikey eksen kestiği noktanın değeri analitin çözeltideki derişimini verir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Standart katma eğrisi için grafik örneği[34].

2.3. Ağır Metallerin Sulardan ve Canlı Organizmadan Uzaklaştırılması Yöntemleri

Ağır metal giderimi için etkili ve ekonomik metotlar denenmiş ve birçok yeni ayırma teknikleri geliştirilmiştir[35-38]. İyon değişimi, ters osmoz, kimyasal çökelme, membran filtrasyonu, buharlaşma, biyolojik adsorpsiyon muamelesi gibi uygulanması kolay ve ekonomik yöntemler atık sulardan ağır metal giderimi için kullanılan geniş çaplı metotlardandır. Tablo 2.1’ de ağır metal gideriminde kullanılan bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları detaylı olarak açıklanmaya çalışılmıştır[39].

Tablo 2. 1. Geleneksel metal uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları[39].

METOT	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
Kimyasal Çöktürme ve Filtrasyon	Basit Ucuz	Yüksek konsantrasyonlarda zor ayrılma Etkin değil Atık çamur oluşumu
Elektrokimyasal Yöntemler	Metali geri elde etme	Pahalı olması Sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olması
Kimyasal Oksidasyon ve İndirgenme	İnaktivasyon	Ortam hassasiyeti
İyon Değişimi	Etkin arıtım ve saf atık metalin geri kazanımı	Partiküllere hassas ve reçinelerin pahalı olması
Buharlaştırma	Saf atık elde etme	Fazla enerji gereksinimi Pahalı olması Atık çamur oluşumu
Ters Osmos	Geri dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç Membran boyutu Pahalı olması
Adsorpsiyon	Sorbentlerin aktif karbon kullanımı	Tüm metaller için uygulanamaması

2.3.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz, buhar ve sıvıların adsorban adı verilen katı maddelerin yüzeylerinde toplanmasıdır[40].

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir. Yüzey gerilimindeki değişiklikten meydana gelen adsorpsiyon ve elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon. Yüzey gerilimindeki

çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeyindeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir[41].

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenmesine ve yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır.

Adsorplayıcı katılar: Tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan doğal katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri olarak, sentetik katılar ise aktif kömürler, moleküler elekler (sentetik zeolitler), silikajeller, metaloksitleri, katalizörler ve bazı seramikler olarak sayılabilir.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerlerini andıran gözenekli yapıya sahiptir.

Sanayide adsorpsiyon; hava ya da diğer gazlardan nemin uzaklaştırılması, hidrokarbon gazların fraksiyonlu adsorpsiyonu, bazı endüstriyel gazlardan safsızlık ve kokuların giderilmesi, şeker çözeltilerinde ve petrol ürünlerinden rengin giderilmesi, suyun istenmeyen renk ve kokudan arındırılması, gazalinden çözünmüş nemin uzaklaştırılması, şeklinde verilebilir. Üç tip adsorpsiyon çeşidi vardır[42]:

- ✓ Fiziksel
- ✓ Kimyasal
- ✓ Değişim (İyon değişimi gibi)

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban ile adsorplanan arasında Vander Waals kuvvetleri etkindir. İdeal adsorpsiyon olarak kabul edilir. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller tüm yüzeyde dağılım gösterirler.

Fiziksel adsorpsiyon, karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında, adsorbanların yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli tepkimelerde önem kazanır.

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge çok kolay kurulur. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Enerji ihtiyacı az olduğundan adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlüdür. İşlem esnasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal. mol⁻¹ dür. Aktivasyon enerjisi olmamakla birlikte elektrostatik kuvvetler etkilidir.

Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğundan gözlenen hız, adsorpsiyon süreci yerine moleküllerin yüzeye aktarım hızıyla kontrol edilir. Bu tip adsorpsiyonda adsorplanan gaz miktarı sıcaklık arttıkça azalır. Kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemli değildir.

Kimyasal adsorpsiyon ise adsorban ile adsorplanan arasındaki elektron aktarımı ile gerçekleşen, yani kimyasal bağların oluştuğu adsorpsiyondur. Aynı zamanda aktifleşmiş adsorpsiyon veya kemisorpsiyon adı da verilmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal tepkimenin ısıya kadar olup, 10 - 50 kcal.mol⁻¹ dür. Kimyasal adsorplanmış moleküller yüzey üzerinde serbest harekete sahip değildir. Adsorplanmış tabaka moleküler kalınlıktadır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon (etkinleşme) enerjisi ile karakterize edilirler ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üstündeki sıcaklıklarda tepkime hızla gelişir. Bu tip adsorpsiyon, maddenin kaynama noktasının, hatta kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda da gerçekleşir[40].

Değişim (exchange) adsorpsiyonu, adsorban ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. İyon değişimi bu sınıfa dahil edilir. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorban ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar[42].

Bir adsorpsiyonun etkin hızı, bir veya daha fazla difüzyon adımı tarafından belirlenir. Bu adımlar tek bir adsorban taneciği için matematiksel olarak tanımlanmıştır. Çok sayıda tanecik ile doldurulmuş cihazın performansı, yerel taneciğe bağlı olmayıp, cihazın boyut ve tipi ile toplam proses düzenine bağlıdır. Performansı etkileyen parametreler şunlardır:

- ✓ Katı faza difüzyon(veya bir adsorban için adsorplanmış yüzey tabakasına difüzyon)
- ✓ Faz sınırlarındaki reaksiyon
- ✓ Akışkan taneciklerdeki (gözeneklere) difüzyon
- ✓ Adsorban taneciklerin dış yüzeyine akışkan fazdan kütle transferi
- ✓ Cihazdaki Karıştırma

Örneğin bir kolon çalışmasında akış hızına bağlı olarak akışkanın kolon cidarlarında ve merkezinde farklı geçiş hızına bağlı olarak akışkanın kolonun cidarlarında ve merkezinde farklı geçiş hızının olması örnek verilebilir.

2.3.2. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Tablo 2.2' de verilmiştir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonda kriterlerden en önemlisi prosesdeki ısı değişimidir. İkinci kriter ise prosesin hızı ve özellikle hızın sıcaklığa bağlılığıdır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok hızlı olduğundan gözlenen hız adsorpsiyon prosesi yerine moleküllerin yüzeye transfer oluş hızı ile kontrol edilir. Kimyasal adsorpsiyonda hız düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon prosesleri belli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edilir ve bu yüzden ancak belirli bir minimum üzerindeki sıcaklıklarda reaksiyon hızla gelişir. Bazı sistemlerde kimyasal adsorpsiyon çok düşük sıcaklıklarda bile hızla oluşur. Bu durumda aktivasyon enerjisi sıfıra yakındır. Bu adsorpsiyona "aktifleşmemiş kimyasal adsorpsiyon" denir[43].

Tablo 2.2. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyon Arasındaki Önemli Farklar[43].

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün katılar	Bazı katılar
Adsorplanan	Çözünmüş maddeler Kritik sıcaklık altında bütün gazlar	Çözünmüş maddeler Bazı kimyasal reaktif gazlar
Sıcaklık sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek(reaksiyon ısısına uygun)
Hız (aktivasyon enerjisi)	Çok hızlı (Düşük aktivasyon enerjisi)	Aktif olmayan, düşük aktivasyon enerjisi Aktif olan, Yüksek aktivasyon enerjisi
Geri dönüşüm hızı (desorpsiyon)	Yüksekçe geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini için	Aktif merkez alanının tayini için

İki adsorpsiyon sistemini ayırmaya yarayan üçüncü bir kriter ise desorpsiyon hızıdır. Fiziksel adsorpsiyonda bir maddenin desorpsiyonu için 1-2 kcal enerji gerekir. Fakat kimyasal adsorpsiyonda desorpsiyon için 20 kcal enerjiden daha fazla gerekir.

Bir diğer kriter ise adsorplanan madde miktarının sıcaklığa bağlılığıdır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde miktarı artan sıcaklıkla azalır. Proses basıncında normal kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklarda önemli miktarlarda fiziksel adsorpsiyon olmaz. Fakat kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda bile önemli derecede kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmeye yarayan bir başka kriter de spesifiktir. Adsorplanan maddenin kısmi basıncının doyum buhar basıncına oranının yeterince yüksek olması şartı ile verilen bir gaz için fiziksel adsorpsiyon her yüzeyde oluşur, bu yüzden de spesifik değildir. Oysa kimyasal adsorpsiyonda katının yüzeyinde gerçekleşen bir kimyasal reaksiyon olduğundan kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi de reaktantların yapısına bağlıdır. Bu yüzden kimyasal adsorpsiyon ancak adsorban ile adsorbant arasında bir kimyasal bağ teşkil edilerek gerçekleşir. Bu açıdan kimyasal adsorpsiyon spesifiktir.

2.3.3. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi (SPE)

Katı faz ekstraksiyon yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerinde toplanmasına dayanır. Bu yöntem ile tayin edilecek tür kendi ortamından uzaklaştırılabilir. Katı faz ekstraksiyon yöntemi; basit, hızlı ve ucuz olmasından dolayı en etkili uzaklaştırma yöntemlerinden biridir. SPE; kan, serum, idrar, su, toprak, organik kirleticiler gibi biyolojik, farmasötik ve çevresel örneklerin yanında ve gıda örnekleri de dahil bir çok matriks için kullanılan örnek hazırlama yöntemlerinin başında gelmektedir[44-46].

Katı faz üzerinde eser bileşenlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değiştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı fazın karakterine ve eser türlerin kimyasal yapısına bağlıdır. Bu anlamda katı faz ekstraksiyon yöntemi genelde iyon değiştirme ve adsorpsiyon olaylarına dayanır. Adsorpsiyon işlemlerinde katyon ve anyon değiştirici reçineler kullanıldığı gibi şelat yapıcı iyon değiştiriciler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında Chelex-100, C-18, oktadesil bağlı silika-jel, selülozik iyon değiştiriciler sayılabilir[46].

SPE yönteminde maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki fonksiyonel gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler ile açıklanır. Analizi yapılacak madde molekülleri tutucu maddelerdeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol-dipol, dipol-indüklenmiş dipol ve van der waals bağları ile bağlanır. Bu şekilde aranan madde, matriksteki istenmeyen bileşikler ve çözücüler birbirinden ayrılmış olur[45].

Yöntem genelde üç farklı şekilde uygulanır. Bunlar, kolon tekniği, çalkalama (kesikli sistem) tekniği ve yarı geçirgen disk ile süzme tekniğidir[46].

Bu çalışmamızda çalkalama (kesikli sistem) tekniği kullanılmıştır.

2.3.3.1. Çalkalama tekniği (kesikli sistem)

Bu teknikte tayin edilecek elementin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi (adsorban) katılarak belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, süzme veya aktarma ile çözülden ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri kazanıldıktan sonra tayin

edilir. Katı fazdaki eser elementler, geri kazanılmadan doğrudan da belirlenebilmektedir [47].

2.4. Literatürde Yapılan Bazı Çalışmalar

Sulu Ortamda Aktif Karbonla Ağır Metallerin Giderilmesi ile İlgili Çalışmalar;

Çeşitli kaynaklardan elde edilen aktif karbon türlerinin başta Nikel iyonları olmak üzere diğer metallerin adsorpsiyonu ile ilgili literatürde yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Onundi ve arkadaşları sentetik endüstriyel atık sudan bakır, nikel ve kurşun iyonlarını uzaklaştırmak için absorban olarak hurma çekirdeği kabuğundan üretilen granül aktif karbon kullanmışlardır. Çalışmada kurşun, bakır ve nikelin adsorpsiyonu üzerine pH ve temas süresinin etkisi belirlenmiştir. Araştırılan deneysel parametrelerde; pH' nın 5, maksimum absorban miktarının 1g.L^{-1} ve adsorpsiyon kapasitelerinin; kurşun için $1,337\text{ mg.g}^{-1}$, bakır için $1,58\text{ mg.g}^{-1}$ ve nikel için $0,130\text{ mg.g}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir[48].

Kobyay ve arkadaşları kayısı çekirdeklerini karbonize edip, 200°C de 24 saat süreyle sülfürik asit (1:1) ile muamele ettikten sonra aktive etmişlerdir. Adsorpsiyon yoluyla sulu çözeltilerden Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Cr(III) ve Cr(IV) iyonlarını uzaklaştırmak için bu aktif karbonun adsorplama yeteneği araştırılmıştır. En yüksek adsorpsiyon sırasıyla Cr(IV) için pH 1-2, diğer metal iyonları için pH 3-6 da gözlemlenmiştir. Metal iyonlarının adsorpsiyon kapasiteleri $\text{Cr(IV)} > \text{Cd(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cr(III)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)}$ olarak bulunmuştur[49].

Orhan ve arkadaşları üzüm sapından hazırlanan yeni bir aktif karbon ile sabit yataklı kolonda sulu çözeltilerden Ni(II) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Ni(II) giderimi üzerine akış hızı, pH ve başlangıç metal konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Aktif karbon üzerine Ni(II) adsorpsiyonunun pH ya bağımlı olduğu bulunmuştur. 20 mg L^{-1} başlangıç Ni(II) konsantrasyonu için 25°C sıcaklıkta yapılan deneylerde; en yüksek giderim veriminin (%92.3) pH: 4 ve 2 mL.dk^{-1} akış hızında elde edildiği tespit edilmiştir[50].

Saif ve arkadaşları bakır, nikel ve krom iyonlarının atık sudan uzaklaştırılması için bir adsorbe edici olarak Pinus roxburghii (Himalaya Çamı) konilerinden üretilmiş aktif karbon kullanmışlardır. Yüzey analizi, aktif karbona ait çam konisinin özgül yüzey alanını ve

gözenek büyüklüğü dağılımını belirlemek üzere gerçekleştirilmiştir. Adsorban miktarının etkisi, pH, denge süresi, çalkalama hızı ve sıcaklık gibi parametreler araştırılmıştır. Denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Langmuir izotermi değerleri sırasıyla Cu (II), Ni (II) ve Cr (VI) için 14,2; 31,4 ve 29,6 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Cr (VI)'nin en iyi adsorpsiyonu pH 2.5' te gözlemlenirken, Cu (II) ve Ni (II)'nin maksimum adsorpsiyonu, pH 4.0 ila 4.5 aralığında gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon dengesini elde etmek için 180 dakikanın yeterli olduğu bulunmuştur[51].

Yapay Vücut Sıvılarında Çeşitli Adsorbanların Kullanıldığı Bazı Çalışmalar;

Çeşitli kaynaklardan elde edilen yapay mide ve bağırsak sıvılarında yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Djamel Tahtat ve ark. 2017, Aljinat jeli boncuklarının akut kurşun zehirlenmelerine karşı tedavide potansiyel kullanımlarıyla ilgili geliştirdikleri yöntemde YMO' da 37 °C' de pH: 2,5 te, 50 ile 200 mg L⁻¹ kurşun konsantrasyonlarında adsorpsiyon kinetikleri incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi sırasında açığa çıkan kalsiyum ayrıca araştırılmıştır. Kuru boncukların şişme oranının zamanla önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. YMO' da Pb (II) 'nin kuru boncuklarla adsorpsiyonu, zamanın ve başlangıç kurşun konsantrasyonunun artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Pb iyonlarının hidratlanmış aljinat tanecikleri tarafından adsorpsiyon kinetiği, Pb iyonlarının tüm konsantrasyonlar için ilk 15 dakika boyunca hızlı bir şekilde absorplandığı görülmüştür[52].

Rey-Mafull ve ark. 2014, YMO ' da asetaminofenin farklı kaynaklardan elde edilen ticari aktifleştirilmiş karbon (AC) numuneleri (Norit E Supra USP, Norit B Test EUR ve ML (Baracoa, Küba) üzerinde karşılaştırmalı adsorpsiyon çalışması yapmıştır. C_o = 2500 mg L⁻¹lik Asetaminofen, pH 1.2' de yapay mide ortamında 4 saat süreyle 37 °C'de su banyosunda karıştırılarak aktif karbon ile temas ettirilmiştir. Sonuçlar UV visible kullanılarak belirlenmiştir ve adsorpsiyon izotermi kullanılarak değerlendirilmiştir. Farklı aktifliğe sahip üç aktif karbonun karşılaştırılmasından, mikro gözenekli yapının ve yüzey kimyasının adsorpsiyon kapasitelerini tanımlamada kritik bir role sahip olduğunu göstermiştir[53].

Valente nabais ve ark. 2011, yapay mide ve bağırsak sıvısında trisiklik antidepresan olarak kullanılan Amitriptilin için yaptıkları çalışmada, ticari olarak alınan (Carbomix, Norit N.V. the Netherlands), ve diğer ikisi laboratuvar ortamında elde edilen aktif karbonlardan

mantar (COR849) ve okalıptüs posası (P834) kullanmıştır. Adsorpsiyon davranışı, 37 °C' de in vitro yapay mide ortamı (pH: 1,2) ve bağırsak sıvısı (pH:7,5) kullanılarak yapılmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi, karbomiks ile elde edilmiş, bunu takiben, sırasıyla, yapay mide ve bağırsak sıvıları için 120 ve 100 mg g⁻¹ adsorpsiyon kapasitesi ile çok iyi bir performansa sahip olan laboratuvar yapımı karbonlar izlemiştir[54].

Panthee ve Lohani, 2008, yapılan çalışmada Parasetamol'ün adsorpsiyonu için kapsül, toz ve süspansiyon halindeki aktifkarbon kullanmıştır. YMO (pH 3,4) ve yapay bağırsak sıvısında (pH 7,2) parasetamolün adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Aktif karbon ve parasetamol her iki pH' da da karıştırılmış ve parasetamol içeriği UV spektrofotometre ile belirlenmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi, Langmuir adsorpsiyon izotermi kullanılarak belirlenmiştir. pH' ın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisinin önemli olmadığı belirlenmiştir. Yapay ortam koşulları altında, aktifleştirilmiş karbonun üç formülasyonu yeterli miktarda parasetamol adsorplamıştır. Veriler, parasetamol zehirlenmesinden kısa bir süre sonra verilen aktif karbonun kg başına 1 g yeterli olacağını göstermiştir[55].

Qiao ve ark. 2014, yapılan çalışmada pH' ı 6,0 olan YMO 65,12 mg lık fonksiyonel bir besin olan Shiitake mantarı tarafından 1.dakikada kadmiyum iyonlarının %84' ünün adsorplandığını gözlemlemiş ve Shiitake mantarının özellikle düşük konsantrasyonda kadmiyum iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili olduğunu göstermiştir[56].

Khan ve ark. 2012, tarafından yapılan çalışmada Hurma tohumlarından elde edilen yeni bir aktif karbonun enzim içermeyen yapay mide ve bağırsak sıvıları kullanılarak Parasetamol zehirlenmelerinde kullanımı araştırılmıştır. Çalışmada 15:1 a/a oranında parasetamol ile hazırlanan sıvılar 60 dk boyunca adsorban ile temas ettirilmiş ve elde edilen aktif karbonun parasetamol zehirlenmelerinde kullanılabileceğini göstermiştir[57].

Neijzen ve ark. 2012, yapılan çalışmada sık görülen Gama-hidroksibutirat(GHB) zehirlenmelerinde aktif karbonun(AC) kullanımı araştırılmıştır. 37 °C' de 100 mL YMO veya yapay bağırsak sıvısında, GHB, 2.5, 5, 7.5 veya 10 g dozlarda standart AC (yaklaşık 25-100 g) 800 g' lık bir dozla karıştırılmış santifüjleme ile sıvıdan AC ayrılarak kalan GHB miktarı gaz kromatografisi ile ölçülmüştür. GHB' nin AC' ye bağlanmasının doza bağımlı olduğunu, Mide pH' ında adsorpsiyonun bağırsaktan daha yüksek olduğunu gözlenmiştir. Sonuç olarak bu çalışma özellikle çocuklarda çok yüksek GHB dozlarının AC ile tedavisinin uygun olabileceğini göstermiştir[58].

Christine ve ark. 2010, yapay mideve bağırsak ortamında yapmış oldukları çalışmada çoklu ilaç zehirlenmelerinde görülen yüksek dozdaki ilaç alımında aktif karbonun(AC) kullanımını araştırmışlardır. Çalışmada kombine parasetamol ve aktive edilen amitriptilin karıştırılarak karma ilaç adsorpsiyon şişeleri hazırlanmış kullanıma hazır Carmix ve Norit kullanıma hazır preparatlar kullanılarak sonuçlar Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile analiz edilmiş, iki preparatın aynı şartlarda farklı adsorpsiyon değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu çalışma aktif karbon kullanımının bulantı, kusma ve müteakip aspirasyonun önlenmesi açısından önemli olabileceğini göstermiştir[59].

Yapılan diğer bir çalışmada tartarik asite çarpaz bağlanan poli(etilen glikol) (PEG) ve poli(vinil alkol) (PVA) olarak farklı iki hidrojel film sentezlenerek model ilaç olarak amoksisilin, YMO olarak KCl/HCl tamponu ve bağırsak ortamı için PBS (phosphate buffered saline) tamponu kullanılan ortamlarda ilaç salınımı incelenmiştir. Tüm örnekler YMO' da salınım yaparken yapay bağırsak sıvısında kısmen salınım yaptığı görülmüştür[60].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Cihazlar ve Malzemeler

Çalışmada metal tayinleri Analytik Jena ContrAA 300 (GLE, Berlin, Germany) Model HR-CS FAAS ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Aletsel parametreler cihazların kataloğunda verilen değerlere ayarlanmış; en yüksek analit sinyalinin elde edilebilmesi için alev bileşimi ve alev başlığı yüksekliği araştırılmıştır. Bu çalışmada pH ölçümleri için, HANNA marka HI 2211 model dijital pH metre kullanılmıştır.



Şekil 3.1. HR-CS FAAS Cihazı

3.2. Yapay Mide Ortamının Hazırlanması

“NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) tarafından önerilen, Tablo3.1’de verilen bileşim hazırlanarak, YMO olarak kullanılmıştır.

Tablo 3.1. NIOSH tarafından önerilen kapsamlı yapay mide ortamı bileşimi[61]

Bileşen	Miktarı (g/L)
Elektrolitler ve İyonik Bileşenler	
Kalsiyum Klorür dihidrat ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,2646
Magnezyum Klorür hegzahidrat ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0,1525
Potasyum Klorür (KCl)	0,8647
Sodyum Klorür (NaCl)	2,8559
0.04 M Hidro Klorik Asit(HCl)	1,4263
Sodyum Bromür (NaBr)	0,0008
Bakır (II) Klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0,0003
Sodyum Florür (NaF)	0,0009
Potasyum Pentaklorür (PCl_5)	0,4707
Organik Asit ve Karbonhidratlar	
D(+)-Früktöz ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	0,1380
D(+)-Glikoz ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)	0,3500
D(+)- Glukuronik asitin Sodyum tuzu, monohidrat($\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	0,0241
Sialik asit ($\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_9$)	0,0731
Aminoasit Tableti	0,2672
Azotlu Bileşikler	
1 M Amonyum Hidroksit (NH_4OH)	0,1996
Üre ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)	0,0840
Ürik asit ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$)	0,0080
Vitamin Tableti	0,9502
Pepsin	3,2000

3.3. Adsorbannın (ACVS) Sentezi ve Karakterizasyonu

Çalışmada kurutulmuş ve toz haline getirilmiş asma dallarının, $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon ACVS kullanılmıştır. Aktif karbon 40 g /30 g (asma dalı/ $ZnCl_2$) ağırlık oranında çinko klorürle aktive edilen örneklerin 700 °C’de piroliziyle hazırlanmıştır[62].

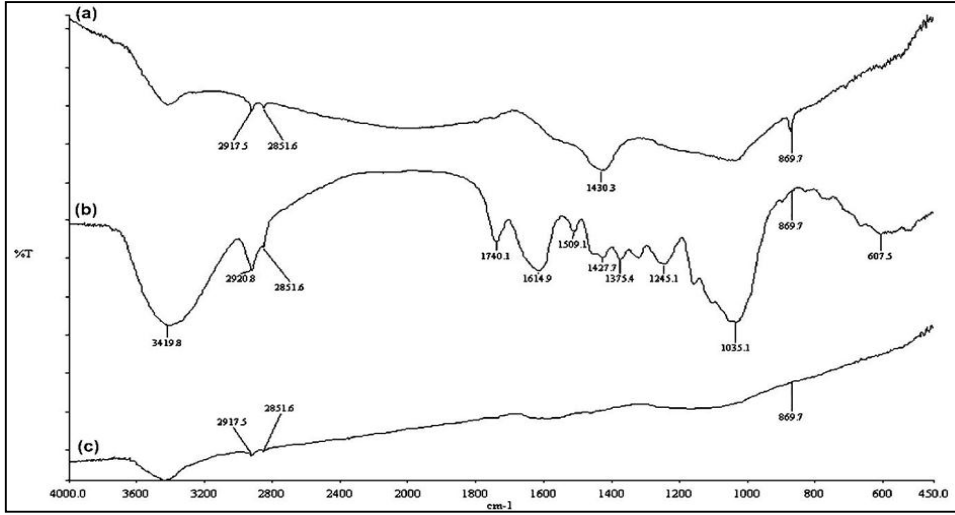
Elde edilen aktif karbonun $1649 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ BET yüzey alanlı, $0,842 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ toplam gözenek hacimli olduğu ayrıca % 89,65 karbon içerdiği ve pH_{pzc} değerinin 4,8 olduğu bildirilmiştir[62].

Aktif karbonun yüzeyde adsorplama özelliğini belirlemek amacıyla iyot sayısı 1276 mg g^{-1} olarak belirlenmiştir[62].

Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar “*asidik*” yüzey oksitlerdir. Boehm bu asidik grupları farklı bazlarla nötralize ederek tespit etmiştir. Butitasyon metodu[79] ile asidik gruplar sırasıyla 0,0484, 0,1082, 0,095 ve 0,02367 meq g^{-1} olarak belirlenmiştir. Aktif karbona yapılan Boehm’ titrasyonu ile önemli oranda asidik yüzey fonksiyonel gruplara sahip olduğu aynı araştırmacılar tarafından belirlenmiştir. Özellikle karboksilik grupların varlığı, Boehm titrasyonu ile elde edilen değerlerle de uyum sağlamaktadır.

Orijinal haldeki ve işlem görmüş asma dalı numunelerinin içerdiği fonksiyonel grupların ve değişimlerinin belirlenmesi amacıyla, fonksiyonel grupların absorbans (veya transmitans) değerleri belirlenmiştir.

ACVS FT-IR spektrumu Şekil 3.2’de, elementel analiz sonuçları Tablo3.2’ de ve 700 °C ısıtılmış işlemdeki SEM görüntüsü Şekil 3.3’ de verilmiştir.



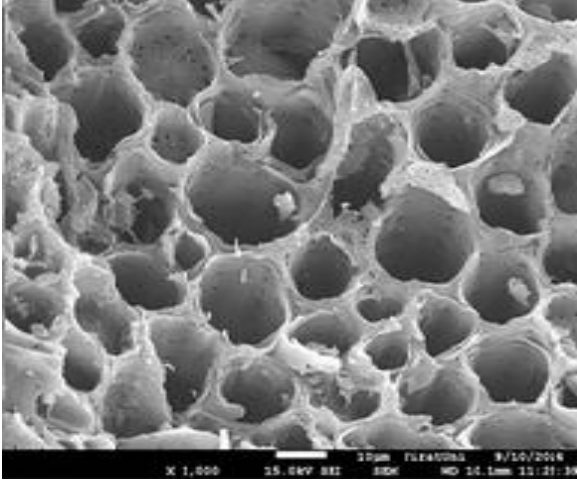
Şekil 3.2. ACVS FT-IR spektrumu[62].

Şekil 3.2’ de verilen ACVS’nin FT-IR spektrumunda a) 700°C’ deki aktif karbon b) ham asma dalı c) ZnCl₂ ile aktive edilmiş aktif karbon, her üç numunede de 3400 cm⁻¹’de görülen pikler, O-H yapısının göstergesi olarak alkol, fenol ve karboksilik grupların varlığını göstermektedir. 2850cm⁻¹-2920 cm⁻¹arasındaki pikler C-H yapısını, 1740 cm⁻¹’deki pikler de C=O yapısını,1614 cm⁻¹ C=C, 1510 cm⁻¹C-Cyapısını göstermektedir. 600 cm⁻¹-870 cm⁻¹ iki bantta yapının aromatik halka yapısının olduğunu gösterir.

Tablo 3.2. ACVS’ nin elementel analiz sonuçları[62].

C : 89,65	N: 1,58	H: 0,71	S: 0,062	O: 8,00
-----------	---------	---------	----------	---------

Tablo3.2’ de verilen elementel analiz sonuçlarına göre literatürdeki aktif karbon değerleri ile karşılaştırıldığında kaliteli olarak kabul edilebilir.

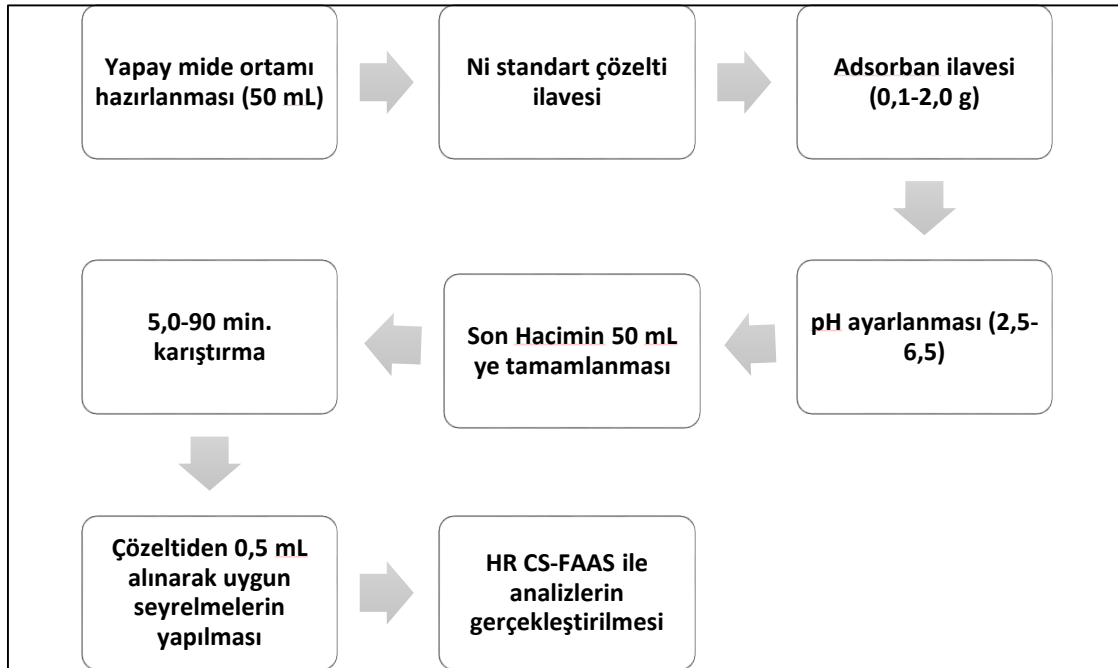


Şekil 3.3. ACVS' nin 700 °C ısıtılma işlemindeki SEM görüntüsü[62].

Şekil 3.3' deki ACVS' nin SEM görüntüsündeki kanallar, boşluklar ve büyük dış yüzey çatlakları, yeterli gözenek büyüklüğü, geniş yüzey alanı ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip olması ile yüksek adsorpsiyon özelliği göstermiştir.

3.4. Aktif Karbonla Yapılan Adsorpsiyon İşlemi

Aktif karbonla yapılan adsorpsiyon çalışmaları Şema 3.1 de verilmiştir.



Şema 3.1. Aktif karbonla yapılan adsorpsiyon işlemi

4.BULGULAR

4.1. Ni(II)' nin HR CS-FAAS ile tayini için cihaz değişkenleri

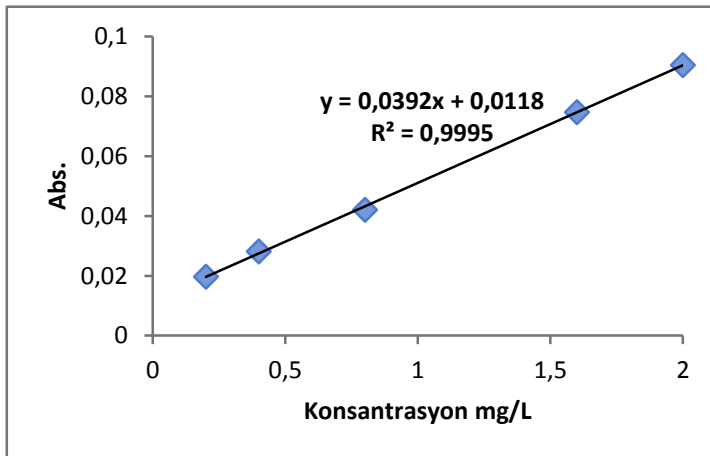
Ni (II) 'nin HR-CS AAS ile tayini çalışmalarında kullanılan değişkenler Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4. 1. Ni (II)' nin HR CS-FAAS ile tayini için cihaz değişkenleri

Değişkenler	Ni
Dalga boyu, nm	232,0
C ₂ H ₂ -Hava akış hızı, L/h	50
Alev başlığı yüksekliği, mm	7
Değerlendirme pikselleri,pm	3
Zemin düzeltme	Eř zamanlı ve sürekli

4.2. Ni(II) Tayini İçin Kalibrasyon Eğrisi

Çalışmalarda 1000 mg L⁻¹ derişime sahip Ni(II) stok standart ozeltisi kullanılmış, gerekli miktarları 0,1 mol L⁻¹ HNO₃ ile 0,2 - 0,4- 0,8-1,6 -2,0 mg L⁻¹ ye uygun hacimlere tamamlanarak kalibrasyon eğrilerinin hazırlanmasında kullanılmıştır (şekil 4.1).



şekil 4.1. Nikel için kalibrasyon grafiği

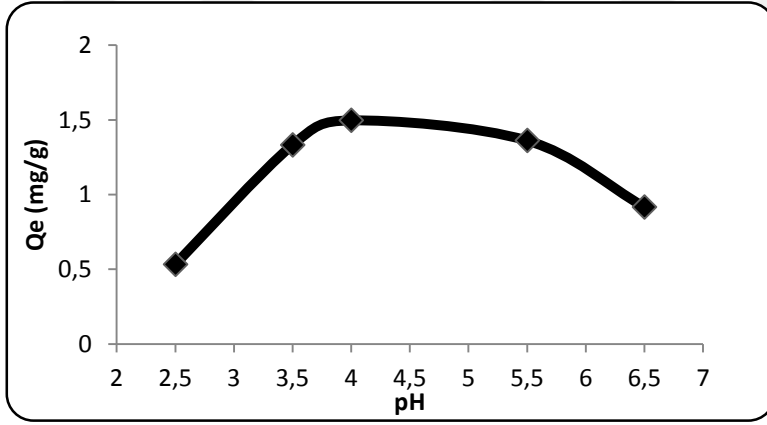
4.3. Ni(II) İyonlarının Adsorpsiyonu Üzerine Etki Eden Parametreler

Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etki eden parametreler aşağıda verilmiştir.

4.3.1. pH

Asma dalından elde edilen aktif karbonun adsorplayıcı olarak kullanıldığı kesikli sistemde, başlangıç Nikel iyonu derişimi 10 mg L^{-1} ve adsorban miktarı 0,3 g olarak alınan çalışmalarda Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH' ın etkisini belirlemek amacıyla, pH 2,5-3,5-4,0-5,5-6,5' da çalışılmıştır.

İlk sonuçlara göre, farklı pH' larda ki adsorpsiyon kapasitesi (Q_e) değişimini gösteren grafik Şekil 4.2' de verilmiştir.

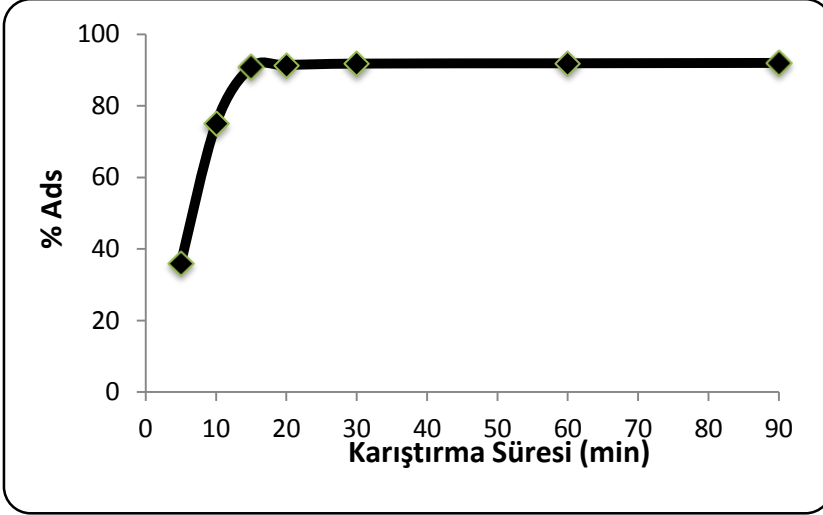


Şekil 4.2. pH' ın Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi(Örnek hacmi : 50 mL, C_o : 10 mgL^{-1} Karıştırma hızı:200 rpm, Temas süresi: 90 min, Adsorban: ACVS 0,3 g; $N=3$)

4.3.2. Temas Süresi

Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisini incelediğimizde uygun temas süresinin belirlenmesi için 50 mL örnek hacminde 10 mg L^{-1} başlangıç nikel iyon derişiminde 200 rpm karıştırma hızında 5-90 min arasında çalışılmıştır.

Sonuçlara göre, farklı temas sürelerinde Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon verimleri (%) değişimini gösteren grafik Şekil 4.3' de verilmiştir.

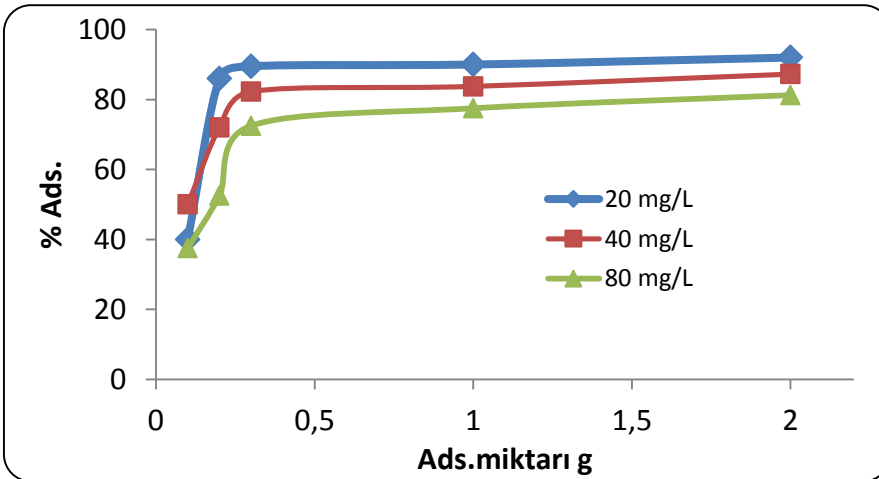


Şekil 4.3. Temas süresinin Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Örnek hacmi : 50 mL; pH:4,0; C_o :10 mgL⁻¹ Karıştırma hızı:200 rpm; Adsorban: ACVS 0,3 g; (N=3)

4.3.3. Adsorban Miktarı

Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine adsorban miktarının etkisini belirlemek amacıyla 50 mL örnek hacminde (20-40-80) mg L⁻¹ başlangıç nikel iyon derişiminde 0,1-0,2-0,3-1,0-2,0 g adsorban miktarlarıyla çalışma yapılmıştır.

Sonuçlara göre, farklı adsorban miktarlarında ve farklı nikel iyon derişimlerinde Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon verimleri (%) değişimini gösteren grafik Şekil 4.4' de verilmiştir.

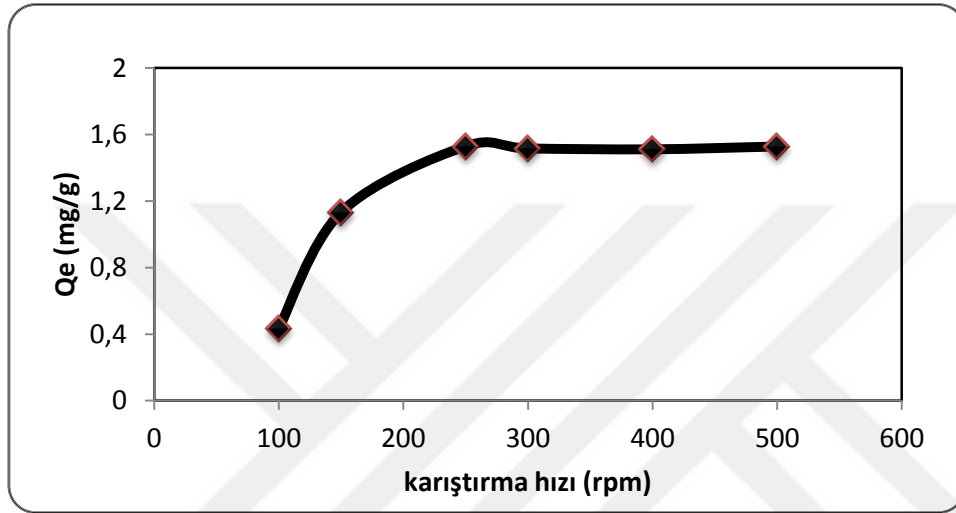


Şekil 4.4. Adsorban miktarının Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi (Örnek hacmi : 50 mL, C_o :10 mgL⁻¹ pH:4,0, Karıştırma hızı:250 rpm, Temas süresi: 15 min, N=3)

4.3.4. Karıştırma Hızı

Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine karıştırma hızının etkisini incelediğimiz çalışmamızda uygun karıştırma hızının belirlenmesi için 50 mL örnek hacminde 10 mg L⁻¹ başlangıç nikel iyon derişiminde 100-150-250-300-400-500 rpm de çalışılmıştır.

Sonuçlara göre, farklı karıştırma hızında Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi (Q_e) değişimini gösteren grafik Şekil 4.5' de verilmiştir.



Şekil 4.5. Karıştırma hızının Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisi (Örnek hacmi : 50 mL, C₀:10 mgL⁻¹, pH:4,0, Temas süresi: 15 min, Adsorban: ACVS 0,3 g, N=3)

4.3.5. Diğer bileşenler

Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine YMO' daki diğer bileşenlerin etkisini incelediğimiz çalışmamızda 50 mL örnek hacminde 10 mg L⁻¹ başlangıç nikel iyon derişimindeki örneklerimize YMO daki bileşenlerin fazlası KCl (0,5 g); PCl₅ (0,5 g); NaCl (1,5 g); MgCl₂6H₂O (0,3 g); CH₄(N₂O) (0,2 g); C₆H₁₂O₆ (0,5 g) ayrı ayrı ortama eklenerek Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon verimi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4.2. Yapay mide ortamındaki bileşenlerin Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

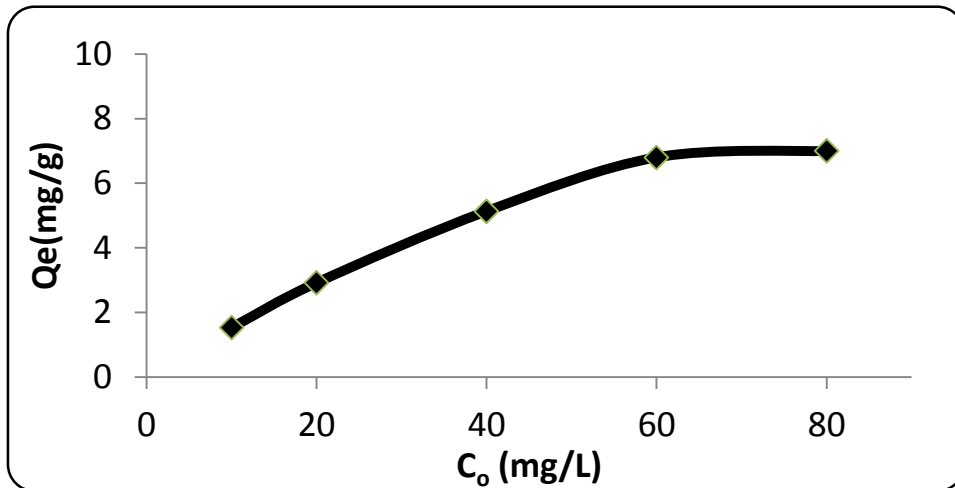
Bileşen	Ni(II) Ads. Yüzdesi* %
KCl (0,5 g),	90±2
PCl ₅ (0,5 g)	91±2
NaCl (1,5 g)	92±1
MgCl ₂ ·6H ₂ O (0,3 g)	89±2
CH ₄ (N ₂ O) (0,2 g)	90±2
C ₆ H ₁₂ O ₆ (0,5 g)	89±3

* üç ölçüm ortalaması ± Standart sapma(Örnek hacmi : 50 mL, pH:4,0, Karıştırma hızı:250 rpm, Temas süresi:15 min Adsorban: ACVS 0,3g, N=3)

4.3.6. Başlangıç Nikel Derişimi

Adsorpsiyon kapasitesi üzerine başlangıç nikel derişimin etkisini incelediğimiz çalışmamızda 50 mL örnek hacminde 10-20-40-60-80 mg L⁻¹başlangıç nikel derişimi arasında çalışılmıştır.

Sonuçlara göre, Ni (II) iyonları derişimine karşı adsorpsiyon kapasitesi (Q_e) değişimi Şekil 4.6' da ve % adsorbsiyon verimi Tablo 7.3' de verilmiştir.



Şekil 4.6. Ni (II) iyon derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (Örnek hacmi : 50 mL, pH:4,0, Karıştırma hızı:250 rpm, Temas süresi: 15 min, N=3)

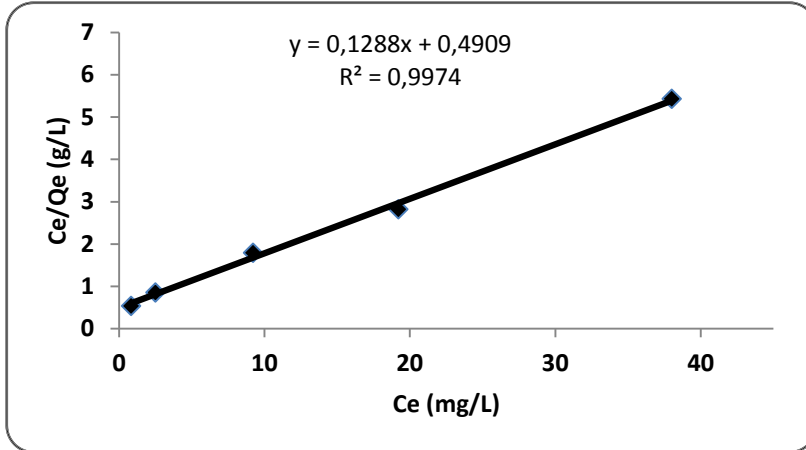
Tablo 4.3. Başlangıç Ni (II) iyonları derişiminin % adsorbsiyon verimleri üzerine etkileri

C_0 (mg/L)	Q_e (mg/g)	% Ads
10	1,53	91,8
20	2,92	87,5
40	5,13	77
60	6,8	68
80	7	52,5

4.3.7. Doğrusallaştırılmış Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Ni (II) iyonlarını asma dalından elde edilen aktif karbonun hangi miktarlara kadar adsorplanabileceğinin değerlendirmek için adsorbanın kapasitesi araştırılmıştır.

Lineerleştirilmiş Langmuir denklemine göre denge durumunda, çözeltideki analit derişimi (C_e) ve birim adsorbant üzerine adsorplanan analit miktarı (Q_e) dikkate alınarak, C_e/Q_e ye karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi (Örnek hacmi : 50 mL, pH:4,0, Karıştırma hızı:250 rpm, Temas süresi: 15 min, N=3)

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada gıda ve sulardan veya diğer nedenlerle vücuda geçen nikelin, insan vücuduna olan zararlı etkilerinin azaltmak için organizmadan katı faz ekstraksiyon (adsorpsiyon) tekniği ile uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Adsorban olarak asma dalından elde edilen yeni bir aktif karbon kullanıldığı kesikli sistemde YMO' nda Nikel iyonları için en uygun adsorpsiyon parametreleri (pH, Temas süresi, karıştırma hızı, adsorban miktarı ve diğer birleşenlerin etkisi) araştırılmıştır.

NIOSH tarafından geliştirilen, Tablo3.1' de verilen bileşim hazırlanarak, yapay mide ortamı olarak kullanılmıştır.

Asma dalından elde edilen aktif karbonun adsorplayıcı olarak kullanıldığı kesikli sistemde yaptığımız çalışmada;

pH' in Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisini incelediğimizde, adsorpsiyon ortamının pH' sı ağır metal iyonlarının aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrelerden birisidir. Nikel iyonu derişimi 10 mg L^{-1} ve adsorban miktarı 0,3 g olarak alınan çalışmalarda Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine pH' in etkisini belirlemek amacıyla, pH 2,5-3,5-4,0-5,5-6,5' da çalışılmıştır(Şekil 4.2). pH 3,5-5,5 arasında adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu pH 3,5 altında ve pH 5,5 üzerinde adsorplama kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Bundan sonraki çalışmamızda mide ortamının pH sıda dikkate alınarak çalışmalara pH 4,0 da devam edilmiştir.

Temas süresinin Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi incelediğimizde uygun temas süresinin belirlenmesi için 50 mL örnek hacminde 10 mg L^{-1} başlangıç nikel iyon derişiminde 200 rpm karıştırma hızında 5-90 dk arasında çalışılmıştır. (Şekil 4.3) En yüksek adsorpsiyon veriminin 15 dk olduğu görülmüştür ve bundan sonraki çalışmamızda 15 dk olarak devam edilmiştir.

Adsorban miktarının Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine etkisini incelediğimizde 50 mL örnek hacminde ($20-40-80 \text{ mg L}^{-1}$ başlangıç nikel iyon derişiminde 0,1-2,0 g adsorban miktarlarıyla çalışma yapılmıştır. En iyi adsorpsiyon verimine 0,3 g adsorban miktarında ulaşılmıştır(Şekil 4.4). Bundan sonraki çalışmalarda 0,3 g aktif karbon kullanılarak devam edilmiştir.

Karıştırma hızının Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisini incelediğimiz çalışmamızda 100-500 rpm de yaptığımız çalışmada en yüksek adsorpsiyon kapasitesine 250 rpm de ulaşılmış ve 500 rpm e kadar adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmüştür(Şekil 4.5). Bundan sonraki çalışmamızda 250 rpm de devam edilmiştir.

YMO' daki diğer bileşenlerin, Ni (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerine etkisini incelediğimiz çalışmamızda 50 mL örnek hacmi ve 10 mg L⁻¹ başlangıç nikel iyon derişimine sahip örneklerimize YMO' daki bileşenlerin fazlası “KCl (0,5 g); PCl₅ (0,5 g); NaCl (1,5 g); MgCl₂6H₂O (0,3 g); CH₄(N₂O)(0,2 g); C₆H₁₂O₆ (0,5 g)” ayrı ayrı ortama eklenmiştir ve bileşenlerin fazlasının Ni (II) iyonlarının adsorpsiyon verimi üzerine anlamlı etkisinin olmadığı görülmüştür(Tablo 4.2).

Başlangıç Nikel derişiminin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini incelediğimiz çalışmamızda Ni(II) derişimleri 10-80 mgL⁻¹ arasında olacak şekilde çalışılmıştır. Başlangıç nikel iyon derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitenin arttığını ve 60 mgL⁻¹den sonra sabitlendiğini görülmüştür(Şekil 4.6). Konsantrasyon artışına bağlı olarak daha kısa sürede doyunluğa ulaşmıştır. Başlangıç nikel iyon derişimi arttıkça denge değerlerinin arttığı ve verim değerlerinin ise azaldığı görülmüştür(Tablo4.3).

Ni (II)'in adsorpsiyonu için bulunan en uygun deney değişkenleri Tablo 5.1' de verilmiştir.

Tablo 5.1. Ni (II)' nin adsorpsiyonu için bulunan en uygun deney değişkenleri

Değişkenler	Ni(II)
pH	3,5-5,5
Adsorpsiyon süresi, min	15
Karıştırma hızı, rpm	250
Adsorban miktarı, g (50 mL için)	0,3

Ni (II)' nin asma dalından elde edilen aktif karbon üzerinde hangi miktarlara kadar adsorplanabileceğinin değerlendirmek için adsorbanın kapasitesi araştırılmıştır.

Lineerleştirilmiş Langmiur denklemine göre denge durumunda, çözültideki analit derişimi (Ce) ve birim adsorbant üzerine adsorplanan analit miktarı (Qe) dikkate alınarak, Ce/Qe ye karşılık Ce değerleri grafiğe geçirildi. Ni (II)'nin adsorpsiyonu için yapılan çalışmalarda

korelasyon katsayısı (R^2) 0,9974 olarak belirlenmiştir. Elde edilen doğrunun R^2 değerinden adsorbsiyon davranışının Langmuir modeli ile uyumluluğu değerlendirilmiştir. Elde edilen veriler, Adsorbsiyonun yüzeyde tek bir tabaka halinde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır[63]. Ayrıca bu doğrunun eğiminden ($1/q_{max}$) ve kesim noktasından ($1/K_L$) q_{max} maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) ve adsorpsiyon enerji sabiti (K_L) hesaplanmıştır(Şekil 4.7). Ni (II) için q_{max} ve K_L değerleri sırasıyla $7,76 \text{ mg g}^{-1}$, $0,262 \text{ L mg}^{-1}$ olarak belirlenmiştir(Tablo 5.2).

Tablo 5.2. Ni(II) iyonlarının ACVS üzerindeki adsorpsiyonu için Langmuir izoterm değişkenleri

Adsorban	Analit	q_{max}^{-1} (mg g ⁻¹)	K_L^{-1} (L mg ⁻¹)	R^2
ACVS	Ni(II)	7,76	0,262	0,9974

Nikel iyonunun adsorbsiyonunda kullanılan bazı adsorbanlar ve elde edilen parametreler Tablo 5.3' te verilmiştir.

Tablo 5.3. Nikel iyonunun adsorpsiyonuyla ilgili yapılan çalışmalardan elde edilen parametreler

Adsorban	Adsorpsiyon Ortamı	pH	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg g ⁻¹)	Adsorpsiyon Verimi %	Temas Süresi	Kaynak
GAC	Sulu Çözelti	5,0	0,130	55	75 min	Onundi et all. 2010
ASAC	Sulu Çözelti	4,0	26,96	97,59	-	Koby et all. 2005
Üzüm Sapından Elde Edilen AC	Sulu Çözelti	4,0	-	92,3	-	Orhan ve ark. 2017
Himalaya Çamından Elde Edilen AC	Sulu Çözelti	4,0-4,5	31,4	-	180 min	Saif et all 2015
ACVS	YMO	4,0	7,76	>90	15 min	Bu Çalışma

GAC: Granül Aktif Karbon, **ASAC:** Kaysı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon **ACVS:** Asma Dalından Elde Edilen Aktif Karbon **YMO:** Yapay Mide Ortamı **AC:** Aktif Karbon

- Asma dalı atıklarından elde edilen aktif karbonun nikel iyonlarının gideriminde literatürle karşılaştırılabilecek kapasiteye sahip olduğu belirlenmiştir.

- Ekonomik ve doğal bir ürün olan aktif karbon (ACVS) acil uygulamalarda nikel adsorpsiyonu için uygulanabilir özelliktedir.
- Gelecekte diğer elementler için proje üretilebilecek potansiyele sahiptir.
- Ticari olarak kullanılan adsorbanlarla performans değeri karşılaştırılabilir.
- Çalışmalar ayrıca farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir.



KAYNAKLAR

- [1] Heim Ke, Bates Hk, Rush Re, Oller Ar. (2007). Oral carcinogenicity study with nickel sulfate hexahydrate in Fischer 344 rats. *Toxicol Appl Pharmacol.* 224(2):126-37.
- [2] Guo, L., Ding, Y., Xu, Y., Li, Z., Jin, Y., He, K., Fang, Y., Zhao, H. (2017). “Responses Of *Landoltia Punctata* To Cobalt And Nickel: Removal, Growth, Photosynthesis, Antioxidant System And Starch Metabolism”, *Aquatic Toxicology*, 190, 87-93.
- [3] Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Timur, S. (2004). “ Metallerin Çevresel Etkileri – II”, *Metalurji Dergisi*, 137, 46-51.
- [4] Habashi, F. (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*. Germany: Wiley-Vch.
- [5] Tantekin, T. (2006), Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kaysıdan Elde Edilen Aktif Karbon İle Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi.
- [6] Aliyev, E. (2008) Sıçanlarda Akur Parasetamol Zehirlenmelerinde Mide Yıkama ve Aktif Kömür Uygulamasının Etkinliği, İstanbul Üniversitesi, Tıp Fakültesi, IV.
- [7] Özdemir, R. (2008), Çocukluk Çağı Zehirlenmelerinde 23 Yıllık Hacettepe Tecrübesi, Hacettepe Üniversitesi, Tıp Fakültesi, 28-29.
- [8] Karaböcüoğlu, M., Köroğlu, TF. (2008). Çocuk Yoğun Bakım Esasları ve Uygulamaları (1. Basım). İstanbul: Medikal Yayınları, 825-848.
- [9] Denkhaus Ae, Salnikow K. (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Crit Rev Oncol Hematol.* 42(1):35-56.
- [10] Nickel Institut E. (2008). *Safe Use of Nickel in the Workplace*. Third Edition, Incorporating European Nickel Risk Assessment Outcomes.
- [11] Sıdhu P, Garg Ml, Dhawan Dk. (2004). Protective role of zinc in nickel induced hepatotoxicity in rats. *Chem Biol Interact.* 150(2):199-209.
- [12] Thyssen Jp, Johansen Jd, Carlsen Bc, Menne T. (2009). Prevalence of nickel and cobalt allergy among female patients with dermatitis before and after Danish government regulation: A 23-year retrospective study. *J Am Acad Dermatol.* 61(5):799-805.
- [13] Denkhaus Ae, Salnikow K. (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Crit Rev Oncol Hematol.* 42(1):35-56.

- [14] Kasprzak Ks, Sunderman Fw, Salnikow K. (2003). Nickel Carcinogenesis. *Mutation Research*. 533: 67-97.
- [15] Sunderman Fw, Hopfer Sm, Knight Ja, Cecutti Ag, Thomhill Pg, Conway K, Miller C, Paterno Sr, Costa M. (1987). Physicochemical Characteristics and Biological Effects of Nickel Oxides. *Carcinogenesis*. 8(2):305–13.
- [16] Kawanishi S, Inoue S, Oikawa S, Yamashita N, Toyokuni S, Kawanishi M and Nishino K. (2001). Oxidative DNA Damage in Cultured Cells And Rat Lungs By Carcinogenic Nickel Compounds. *Free Radic Biol Med*. 31(1):108-16.
- [17] Cavani A.(2005).Breaking tolerance to nickel. *Toxicology*. 15;209(2):119-21.
- [18] Lau TJ, Hackett RI, Sunderman Fw. (1972). The Carcinogenicity of Intravenous Nickel Carbonyl in Rats. *Cancer Res*. 32(10):2253-8.
- [19] Bal W, Kozqowski H, Kasprzak Sk. (2000). Molecular models innickel carcinogenesis. *J Inorg Biochem*.79(1-4):213-8.
- [20] Grimsrud Tk, Andersen A. (2010). Evidence of carcinogenicity in humans of watersoluble nickel salts. *J Occup Med Toxicol*. 5:7.
- [21] Sunderman William Jr. (1968). Nickel Carcinogenesis. *Dis Chest*.54(6):527-34.
- [22] Shi Z. (1994). Nickel Carbonyl: Toxicity and Human Health. *Sci Total Environ*.148(2-3):293-8.
- [23] Cangul H, Broday L, Salnikow K, Sutherland J, Peng W, Zhang Q, Poltaratsky V, Yee H, Zoruddu Ma, Costa. (2002). Molecular mechanisms of nickel carcinogenesis.*Toxicol Lett*. 127(1-3):69-75.
- [24] Regland B, Zachrisson O, Stejskal V, Gottfries G. (2001). Nickel Allergy Is Found in a Majority of Women with Chronic Fatigue Syndrome and Muscle Pain–And May Be Triggered by Cigarette Smoke and Dietary Nickel Intake.*Journal of Chronic Fatigue Syndrome*, Vol. 8(1).
- [25] Linneberg A, Nielsen N.H, Menne T, Madsen F, Jorgensen T.(2003). Smoking might be a risk factor for contact allergy. *J Allergy Clin Immunol*. 111(5):980-4.
- [26] Soylar B. C.(2010), Plasenta Dokusunda Nikel Düzeyinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Disiplinler Arası Adli Tıp: 15.
- [27] Agilent Technologies, 7500 ICP-MS Chemstation and Instrument Training, Course Number: H8974A, Student Manual.

- [28] Çiftçi, H. (2013) *Gıdalarda Eser Alüminyum Tayini İçin Katı Faz Özütleme Yöntemi Geliştirilmesi ve Ticari Katı Faz Kartuşu Üretilmesi*, TÜBİTAK-TBAG,110T11, Kırşehir.
- [29] Welz, B.; Borges, D. L.G.; Leprib, F. G.; Vale, M. G. R.; Heitmannd, U.(2007), *Atomic Spectroscopy*, 62, 873–883.
- [30] Welz, B.; Morés, S.; Carasek E.; Vale, M. G. R.; Okruss, M.; Becker-Ross, H.(2010), *Applied Spectroscopy Reviews*, 45, 327–354.
- [31] Yıldız, A; Genç, Ö. (1993)*Enstrümental Analiz*, Ankara, s1-3.
- [32] Kılıç, E; Köseoğlu, F.(1996) *Analitik Kimya*, Ankara, s1-15.
- [33] Yıldız, A.; Genç Ö. (1997), Bektaş S. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, ikinci Baskı.
- [34] Yalçınkaya, Ö. (2010),*Bazı Eser Elementlerin Alüminyum Oksit/Tek Duvarlı Karbon Nanotüp ve Zirkonyum Oksit/Bor Oksit Nano Malzemeler Kullanılarak Katı Faz Özütleme Tekniği ile Zenginleştirilmesi ve Tayini*, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-55s.
- [35] Hamutoğlu R, Dinçsoy AB, Cansaran-Duman D, Aras S.(2012), Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. Turk Hij Den Biyol Derg, 69(4): 235-53.
- [36] Bailey SE, OLin TJ, Bricka RM, Adrian DD. A(1999), review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. Water Res, 33: 2469-79.
- [37] Ghaedi M, Asadpour E, Vafaie A.(2006), Sensitized spectrophotometric determination of Cr (III) ion for speciation of chromium ion in surfacrant media using Alpha-Benzoin Oxime. spectrochim. Acta, 63: 182-88.
- [38] Liang Y, Zhao ZH, Li QM, Cui FL, Liu GG.(2007), Study on preconcentration of trace copper using microcrystalline triphenyl-methane loaded with Malachite Gren Chin J Chem, 25: 521-26.
- [39] İleri R. (2000), Çevre Biyoteknolojisi. 1. Baskı. Adapazarı: Değişim Yayınları, 501-22.
- [40] Özer, A., Özer, D., (1998), “Nikel (II) İyonlarının İki Kademeli Kesikli Kaptı Cladophora Crispaya ile Giderilmesi”, Tr. J. of Engineering and Environmental Science, 22: 305-313.

- [41] Yalçın, Hayri, (1995), “Su Teknolojileri”, Gazi Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Yayınları, Ankara.
- [42] Demir, R., (2005), “Visne Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sudan Nikel Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [43] Ülküseven, Nurten, (1993), Kirlenmiş Sulardan Killerle Ağır metal İyonlarının Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [44] Soriano, T; Jurado, C; (2001), Menéndez, M. *Journal of Analytical Toxicology* , 25, 137-43.
- [45] Yavuz, O; Aksoy, A. (2006), *Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu*, F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi, Elazığ, 20, 259-269.
- [46] Türker, A.R.(2009), *Nano Boyuttaki Maddelerin Sentezi ve Bunların Katı Faz Özütleme Tekniği ile Eser Metallerin Zenginleştirilmesinde Kullanılması*, TÜBİTAK-TBAG, 106T668, Ankara.
- [47] Minczewski, J., Chwastowska, J., Dybczynski, R. (1982), *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*, New York.
- [48] Y. B. Onundi; *A. A. Mamun; M. F. Al Khatib; Y. M. Ahmed (2010), Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon, *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 7 (4), 751-758
- [49] M.Kobyas, E.Demirbas, E.Senturk, M.Ince, (2005), Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stones, *Bioresource Technology*, 96(13), 1518-1521.
- [50] Ramazan ORHAN, Mehmet ERDEM, (2017), Üzüm Sapından Hazırlanan Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Ni(II)'nin Giderimi, *Science and Eng. J of Firat Univ.* 29(1), 319-324.
- [51] Saif, Muhammad Jawwad; Zia, Khalid Mahmood; ur-Rehman, Fazal; Usman, Muhammad; Hussain, Abdullah Ijaz; Chatha, Shahzad Ali Shahid, (2015), Removal of Heavy Metals by Adsorption onto Activated Carbon Derived from Pine Cones of *Pinus roxburghii*, *Water Environment Research*, 87(4), 291-297.)
- [52] Djamel Tahtat, Malika Nawel Bouaicha, Samah Benamer, Assia Nacer-Khodjaa, Mohamed Mahlousa, (2017), Development of alginate gel beads with a potential use in the treatment against acute lead poisoning, *International Journal of Biological Macromolecules*, 105, 1010–1016.

- [53] Carlos A Rey-Mafull, Juan E Tacoronte, Raquel Garcia, Jorge Tobella, Julio C Llópez, Alberto Iglesias and Dachamir Hotza,(2014), Comparative study of the adsorption of acetaminophen on activated carbons in simulated gastric fluid, Rey-Mafull et al. Springer Plus,3:48.
- [54] João M. Valente Nabais, Beatriz Ledesma, Carlos Laginhas,(2011) Removal of Amitriptyline from Simulated Gastric and Intestinal Fluids Using Activated Carbons, Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 100, 5096–5099.
- [55] Suresh Panthee and Shyam P. Lohani, (2008), In Vitro Adsorption Studies of Paracetamol to Activated Charcoal Capsule, Powder and Suspension, The Open Toxicology Journal,2, 22-25.
- [56] Xin Qiao, Wen Huang and Yinbing Bian,(2014), Effective Removal of Cadmium Ions from a Simulated Gastrointestinal Fluid by *Lentinus edodes*, Int. J. Environ. Res. Public Health 11, 12486-12498.
- [57] Muhammad T. KHAN, Khalid HUSSAIN, Nadeem I. BUKHARI, Abida LATIF, Furqan K. HASHMI, Muhammad ISLAM, Muhammad MASOOD, (2012), Evaluation of Seeds of *Phoenix sylvestris* as Novel Candidate Adsorbent in Paracetamol Poisoning, Lat. Am. J. Pharm. 31 (5): 678-85.
- [58] Robert Neijzen, Pieter van Ardenne, Maaïke Sikma, Annelies Egas, Tessa Ververs, Erik van Maarseveen, (2012), Activated charcoal for GHB intoxication: An in vitro study, European Journal of Pharmaceutical Sciences 47, 801–803.
- [59] Lotte Christine Groth Hoegberg, Thor Buch Groenlykke, Ulla Abildtrup & Helle Riis Angelo (2010) Combined paracetamol and amitriptyline adsorption to activated charcoal, Clinical Toxicology, 48:9, 898-903.
- [60] ALTINIŞIK, A(2011), Synthesis, Characterization And Applications Of Ph And Temperature Sensitive Hydrogels, Dokuz Eylül University Graduate School Of Natural Applied Sciences, Doctoral Thesis.
- [61] Aleksandr B. Stefaniak, M. Abbas Virji, Christopher J. Harvey, Deborah C. Sbarra, Gregory A. Day, Mark D. Hoover.(2010), Influence of artificial gastric juice composition on bioaccessibility of cobalt- and tungsten-containing powders, 109-110
- [62] Erdem, M.; Orhan, R.; Şahin, M.; Aydın, E.(2016), Preparation and Characterization of a Novel Activated Carbon from Vine Shoots by ZnCl₂ Activation and Investigation of Its Rifampicine Removal Capability. *Water, Air & Soil Pollution*, DOI 10.1007/s11270-016-2929-5.
- [63] Bunluesin, S.; Kruatrachue, M.; Pokethitiyook. P.; Upatham, S. and Lanza G.R. *J. Biosci Bioeng.*(2007),103,509-513.

EKLER

Çalışma sonuçları;

Ek 1;[International Trace Analysis Congress (ITAC 2018) ‘Simüle Edilmiş Mide Ortamında Toksik Düzeydeki Nikelin Tarımsal Atıklardan Elde edilmiş Yeni Bir Aktif Karbonla Uzaklaştırılması’, Sivas, 20-23 Haziran 2018], sunulmuştur.



ORAL PRESENTATION 51

Simüle Edilmiş Mide Ortamında Toksik Düzeydeki Nikelin Tarımsal Atıklardan Elde edilmiş Yeni Bir Aktif Karbonla Uzaklaştırılması

Çiğdem Er ÇALIŞKAN^a, Harun ÇİFTÇİ^b, Tacettin ÇİFTÇİ^c, Ergin KARIPTAŞ^c

^aAhi Evran Üniversitesi, Mucur Meslek Yüksekokulu, KIRŞEHİR

^bAhi Evran Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Tıbbi Biyokimya Anabilim Dalı, KIRŞEHİR

^cAhi Evran Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Moleküler Tıp Anabilim Dalı, KIRŞEHİR

cigdemer86@gmail.com

Sulardaki ve tarımsal alanlardaki en yaygın kontaminantlardan olan nikel, insan yaşamı için önemli bir tehdit oluşturmaktadır. İnsan vücuduna, yüksek dozda çözülebilir nikel tuzlarının alınması veya nikel kontamine olmuş su ve besinlerin kazara tüketilmesiyle akciğer, bağırsak ve deri gibi dokularda nikel birikimi gözlenmektedir [1]. Bu birikim sonucunda organizmada alerjik reaksiyonlar, karaciğer ve böbrek hasarı gerçekleşmekte ve aynı zamanda çeşitli kanser türleri de oluşabilmektedir. Bu nedenle gıdalardan veya diğer nedenlerle vücuda geçen nikelin, olası zararlı etkilerini azaltmak için organizmadan uygun yol ile uzaklaştırılması gerekir. Bu amaç için adsorban olarak aktif karbon kullanıldığı katı faz ekstraksiyon (adsorpsiyon) tekniği sıklıkla tercih edilmektedir. Fakat ağır metallerin düşük pH'da mide ortamında ticari olarak kullanılan aktif karbonlara adsorpsiyon ilgisinin zayıf olması istenmeyen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu durum ağır metal zehirlenmelerinde alternatif olarak şelat kullanımını ön plana çıkarmaktadır. Şelat ajanlarının pahalı olması ve istenmeyen yan etkilerin ortaya çıkması düşük pH'da adsorpsiyon yapan ve şelat ajanlarına göre daha inert olan yeni aktif karbon türlerinin bu alanda kullanılmasını önemli kılmaktadır.

Bu çalışmada da, gıda ve sulardan veya diğer nedenlerle vücuda geçen nikelin, insan vücuduna olan zararlı etkilerinin azaltmak için organizmadan katı faz ekstraksiyon (adsorpsiyon) tekniği ile uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Adsorban olarak asma dalından elde edilen yeni bir aktif karbon kullanıldığı [2] kesikli sistemde simüle edilmiş mide ortamında nikel iyonları için en uygun adsorpsiyon parametreleri (pH, süre, karıştırma hızı, adsorban miktarı ve diğer iyonların etkisi vs) araştırılmıştır. Ağır metal analizleri Yüksek Çözünürlüklü Sürekli Işın Kaynaklı Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrometrisi (HR CS-FAAS) ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıç Nikel iyonu derişimi 10 ppm ve adsorban miktarı 0,3 g olarak alınan çalışmalarda 3,5-5,5 pH aralığında nikel iyonlarının maksimum tutunma veriminin % 92 olduğu belirlenmiştir.

Teşekkür: Bu çalışma Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon birimince Proje Numarası (FEF.A3.17.008) ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Asma Dalı, Aktif Karbon, Simüle Mide, Nikel, Adsorpsiyon

Kaynaklar:

1. Guo L, Ding Y, Xu Y, Li Z, Jin Y, He K, Fang Y, Zhao H. *Aquatic Toxicology*, 190 (2017) 87-93.
2. Erdem M, Orhan R, Şahin M, Aydın E. *Water, Air&Soil Pollution*, 226 (2016).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Tacettin ÇİFTÇİ
Doğum Yeri	Elazığ
Doğum Tarihi	1984
Uyruğu	<input checked="" type="checkbox"/> T.C. <input type="checkbox"/> Diğer:
E-Posta Adresi	tacettinciftci@gmail.com



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	Fırat Üniversitesi
Fakülte	Fen - Edebiyat Fakültesi
Bölümü	Kimya
Mezuniyet Yılı	2006

Yüksek Lisans	
Üniversite	İnönü Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi
Programı	Kimya Öğretmenliği
Mezuniyet Tarihi	2009