

**ŞİMŞİR BİTKİSİNİN HAVA KİRLİLİĞİNE SEBEP OLAN
ESER ELEMENT TAKİBİNDE BİOİZLEYİCİ OLARAK
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Fatih DAŞDEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2008
ANKARA**

**ŞİMŞİR BİTKİSİNİN HAVA KİRLİLİĞİNE SEBEP OLAN
ESER ELEMENT TAKİBİNDE BİOİZLEYİCİ OLARAK
KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Fatih DAŞDEMİR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2008
ANKARA**

Fatih DAŞDEMİR tarafından hazırlanan ŞİMŞİR BİTKİSİNİN HAVA KİRLİLİĞİNE SEBEP OLAN ESER ELEMENT TAKİBİNDE BİOİZLEYİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adnan KENAR
Kimya Anabilim Dalı, Ankara Ü.Fen Fak. Kimya Bl.
Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN
Kimya Anabilim Dalı G. Ü. Fen Ed. Fak. Kimya Bl.
Doç Dr. Adalet TUNÇELİ
Kimya Anabilim Dalı, G. Ü. Fen Ed. Fak. Kimya Bl.

Tarih: 07/02/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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 kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Fatih DAŞDEMİR

ŞİMŞİR BİTKİSİNİN
HAVA KİRLİLİĞİNE SEBEP OLAN ESER ELEMENT TAKİBİNDE
BİOİZLEYİCİ OLARAK KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Fatih DAŞDEMİR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2008

ÖZET

Bu çalışmada, kışın yaprak dökmeyen şimşir bitkisinin yapraklarında ve toprağında Cd, Cu, Pb ve Hg derişimleri bir yıl boyunca ayda bir alınan örneklerde tayin edilmiştir. Bu amaçla trafik yoğunluğu farklı 2 bölgeden alınan örneklerle çalışılmıştır. Çalışmada yaprak ve toprağın çözünürleştirilmesi için mikrodalga fırında optimizasyon çalışması yapılmıştır. Tayin metodu olarak ICP-OES kullanılmıştır. Bu elementlerin ICP-OES ile tayini için Standart Referans çay yaprağı (GBW 07605) ve Standart Referans Montana toprağı (NIST 2711) kullanılarak doğruluk analizi yapılmıştır.

Bilim Kodu : 201.01.004
Anahtar Kelimeler : ICP-OES, ağır metal, şimşir, hava kirliliğı
Sayfa Adedi : 68
Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

**INVESTIGATION OF USABILITY OF *BUXUS SEMPERVIRENS L.*
AS BIOMONITOR FOR MONITORING OF TRACE ELEMENT
CAUSED AIR POLLUTION
(M.Sc. Thesis)**

Fatih DAŞDEMİR

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
February 2008**

ABSTRACT

In this study, Cd, Cu, Pb and Hg concentrations were determined during a year once a month in the evergreen *Buxus Sempervirens L.* leaves and soil samples. For this aim, samples were collected from two different traffic density region. Digestion of leaves and soils were optimized in the microwave oven. Determinations were performed by the ICP-OES: Determination of metals by ICP-OES were checked with standard reference tea (GBW 07605) and Montana soil (NIST 2711).

**Science Code : 201.01.004
Key Words : ICP-OES, trace metal, *Buxus Sempervirens L.*,
air pollution
Page Number : 68
Adviser : Assist. Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam, Yrd. Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN'a ve çalışmalarımda yardımını gördüğüm Uzm. Ferat ŞAHİN'e ve Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine, Öğretim Görevlilerine, Araştırma Görevlilerine ve emeği geçen tüm üniversite personeline teşekkür ederim.

Ayrıca tezimin hazırlanmasında manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan anneme, babama, eşim Derya'ya ve biricik oğlum Teoman'a teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMA	3
2.1. Şimşirler (<i>Buxus spp</i>)	3
2.1.1. Anadolu Şimşiri: <i>Buxus Sempervirens</i> L.	3
2.1.2. Şimşirin Türkiye’deki yayılışı	4
2.1.3. Kullanım yerleri.....	5
2.1.4. Hava kirliliğinin bitkilerde metal tayini ile izlenmesiyle ilgili çalışmalar	6
2.1.5. Havadaki metal kirliliğinin trafik kaynaklı katkısı üzerine bazı çalışmalar	7
2.2. Atmosferik Metalik Partiküller	7
2.2.1. Kurşun.....	8
2.2.2. Kadmiyum	11
2.2.3. Cıva.....	14
2.2.4. Bakır	15

Sayfa

2.2.5. PM10 ve metaller.....	19
2.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES).....	20
2.3.1. ICP-OES cihazı.....	21
2.3.2. Kaynak.....	22
2.3.3. Optik kısım	23
2.3.4. ICP ile işlem	24
2.3.5. Numune girişi	25
2.3.6. Girişimler.....	32
3. DENEYSEL KISIM.....	34
3.1. Cihaz ve Malzemeler.....	34
3.1.1. ICP-OES cihazı ve çalışma koşulları.....	34
3.1.2. Ultra saf su cihazı	34
3.1.3. Mikrodalga fırın.....	34
3.1.4. Numuneler	35
3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Hazırlanmaları	35
3.2.1. Sodyum borhidrür (NaBH ₄) çözeltisinin hazırlanması; %2 (m/v)'lik ...	36
3.2.2. Hidroklorik asit (HCl) çözeltisinin hazırlanması; %5 (v/v)'lik.....	36
3.2.3. Potasyum permanganat (KMnO ₄) çözeltisinin hazırlanması; %5(m/v)'lik	36
3.2.4. Standart referans madde	36
3.2.5. Kalibrasyon çözeltileri.....	36
3.3. Uygulana İşlemler	37
3.3.1. Anadolu Şimşiri yaprağı ve toprağın çözünürleştirilmesi	37

Sayfa

3.3.2. Mikrodalga fırında numuneleri çözünürleştirme metodunun optimizasyonu	37
3.3.3. ICP-OES ile element tayini	40
3.3.4. ICP-OES soğuk buhar sistemiyle element tayini.....	40
3.3.5. Standart referans madde ile ICP-OES’le ölçümün doğruluğunun belirlenmesi	41
4. SONUÇLAR	42
4.1.Yaprak Örneklerinde 12 aylık Cd, Cu, Pb ve Hg Derişimleri.....	42
4.2. Toprak Örneklerinde 12 aylık Cd, Cu, Pb ve Hg Derişimleri.....	50
4.3. Metallerin ICP-OES ile Ölçümünün Standart Referans Madde ile Kontrolü .	58
4.4. Ankara Sıhhiye Bölgesinden Alınan PM10 değerleri	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	60
6.KAYNAKLAR	64
7.ÖZGEÇMİŞ	68

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kısa vadeli ve uzun vadeli hava kalitesi sınır değerleri.....	20
Çizelge 3.1. Elementlerin derişimlerine göre sınıflandırılması	36
Çizelge 3.2. Standart çay yaprağı için kullanılan sıcaklık programları	37
Çizelge 3.3 Standart çay yaprağının farklı yöntemlerle elde edilen element derişimleri.....	38
Çizelge 3.4. Standart toprak için kullanılan sıcaklık programları.....	39
Çizelge 3.5. Standart toprak numunesinde farklı yöntemlerle elde edilen element derişimleri.....	39
Çizelge 3.6. ICP-OES için cihaz üreticisi tarafından verilen elementlere ait dalga boyları ve gözlenebilme sınırları.....	40
Çizelge 4.1. Anadolu Şimşiri (<i>Buxus Sempervirens</i>) yapraklarına ait Cd değerleri.....	42
Çizelge 4.2. Anadolu Şimşiri (<i>Buxus Sempervirens</i>) yapraklarına ait Cu değerleri.....	44
Çizelge 4.3. Anadolu Şimşiri (<i>Buxus Sempervirens</i>) yapraklarına ait Pb değerleri.....	46
Çizelge 4.4. Anadolu Şimşiri (<i>Buxus Sempervirens</i>) yapraklarına ait Hg değerleri.....	48
Çizelge 4.5. Toprak örneklerine ait Cd değerleri.....	50
Çizelge 4.6. Toprak örneklerine ait Cu değerleri.....	52
Çizelge 4.7. Toprak örneklerine ait Pb değerleri	54
Çizelge 4.8. Toprak örneklerine ait Hg değerleri.....	56
Çizelge 4.9. Standart referans madde (GBW 07605 çay numunesi) ile doğruluk analizi	58
Çizelge 4.10. Standart referans madde (Montana toprağı) ile doğruluk analizi	58

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Partikül maddelerin akciğer üzerinde verdiği hasar.....	8
Şekil 2.2. Atmosfer kurşununun kan kurşununa etkisi	10
Şekil 2.3. ICP-OES cihazı.....	21
Şekil 2.4. Plazma kaynağı	23
Şekil 2.5. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi	24
Şekil 2.6. Numune girişi	26
Şekil 2.7. Çapraz akış sisleştirciler	27
Şekil 2.8. Babington sisleştirci.....	28
Şekil 2.9. Ultrasonik sisleştirciler	29
Şekil 2.10. Hidrür oluşturma sistemi	30
Şekil 4.1. Anadolu Şimşiri (<i>Buxus Sempervirens</i>) yapraklarına ait yıllık Cd değerleri	43
Şekil 4.2. Anadolu Şimşiri (<i>Buxus Sempervirens</i>) yapraklarına ait yıllık Cu değerleri	45
Şekil 4.3. Anadolu Şimşiri (<i>Buxus Sempervirens</i>) yapraklarına ait yıllık Pb değerleri	47
Şekil 4.4. Anadolu Şimşiri (<i>Buxus Sempervirens</i>) yapraklarına ait yıllık Hg değerleri	49
Şekil 4.5.. Toprak örneklerine ait yıllık Cd değerleri	51
Şekil 4.6. Toprak örneklerine ait yıllık Cu değerleri	53
Şekil 4.7. Toprak örneklerine ait yıllık Pb değerleri.....	55
Şekil 4.8. Toprak örneklerine ait yıllık Hg değerleri	57
Şekil 4.9. Ankara Sıhhiye bölgesinden alınan yıllık PM 10 ölçümleri.....	59

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Anadolu şimşiri a: Bahçe ve parktaki durumu b: Bonsai çalışması.....	4
Resim 2.2. Yaprakların dal üzerindeki görünüşü.....	4
Resim 2.3. Şimşir ağacından elde edilen ürünler a: Tespih b: Mutfak malzemeleri	6
Resim 3.1. Mikrodalga fırın	35

SİMGELER VE KISALTMALAR,

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklama

µg	mikrogram
mg	miligram
µL	mikrolitre
nm	nanometre

Kısaltmalar

Açıklama

AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
DC	Doğru Akım
RF	Radyo Frekansı
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optic Emisyon Spektroskopisi
BSS	Bağlı Standart Sapma
SRM	Standart Referans Madde
NIST	National Institute of Standards and Technology

1. GİRİŞ

Atmosferi meydana getiren gazların karışımlarından oluşan hava, canlı organizmanın yaşam sürecindeki en önemli öğelerden biridir. Bir insanın günde yaklaşık olarak 2,5 L su, 1,5 kg besin, 10 – 20 m³ hava gereksinimi vardır. Açlığa 60 gün, susuzluğa 6 gün dayanabilen insan, havasızlığa ancak 6 dakika dayanabilmektedir. İnsan, hayvan, bitki veya eşyalara zarar verebilecek miktarlarda toz, gaz, sis, koku, duman veya buharlar gibi dış atmosferde bulunan bir veya daha fazla kirlenici hava kirliliğine neden olmaktadır. Hava kirlenmesinin geniş anlamda tanımını, "Havanın doğal yapısında bulunan esas maddelerin yüzde miktarlarının değişmesi veya yapısına yabancı maddelerin girmesi sonucu canlı sağlığını ve huzurunu bozan hayvan, bitki ve eşyaya zarar verecek derecede kirlenmiş olan havadır." şeklinde yapabiliriz. Havada bulunan partiküllerin % 0,01–3' ünü sağlık yönünden çok toksik etkiler gösteren eser elementler meydana getirir. Bunların sağlık yönünden önemi canlı dokularında birikime uğramalarından ve muhtemel sinerjik etkilerinden kaynaklanmaktadır. Havadan solunum yolu ile alınan partiküllere ek olarak, yenilen yiyecekler, içilen su aracılığı ile de önemli miktarda metalik partiküler maddeler vücuda alınmaktadır. Atmosfer kirliliğinin bir bölümünü oluşturan metaller; fosil yakıtların yanması, endüstriyel işlemler, metal içerikli ürünlerin yakılması sonucunda ortama yayılırlar. İnsan sağlığını geniş çapta olumsuz yönde etkileyen metaller arasında atmosferde yaygın olarak bulunan; Kurşun, Kadmiyum, Cıva ve Bakır metalleri önem taşımaktadır. Diğer metallerin bir kısmı insan yaşamında temel yönden önem taşır, diğer bir kısmının derişimi ise insan sağlığını tehdit edecek boyutta olmadığından önem göstermez. Belirli limitlerin dışında bulunabilecek her türlü metal, insan sağlığı üzerinde toksik etki gösterir [1].

Nicel analizlerde numunede çok olan bileşenin yanında az miktardaki bileşenlerin tayini de önemlidir. Eser element analizi terimi, büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Yaygın olarak kütlece %10⁻²–10⁻⁶ derişim aralığı eser, %10⁻⁶' nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak bilinmektedir [2].

Modern anlamda eser element analizinin kaynağı, bitkilerdeki eser elementlerin bilinmesi ve bunların bitki fizyolojisi rolünün belirlenmesi için yapılan çalışmalardır. Bazı maddelerin eser derişimlerinin tayini, çevre ve insan için hayati önem taşımaktadır. Canlı organizmada herhangi bir fonksiyonun yerine getirilmesi için bu elementlerin belli miktarlarda olmaları gerekmekte ve aşırısı ise toksik etki yapmaktadır. Canlı organizmalar için türüne göre ana ya da eser bileşen sınır değerleri uzun yıllar yapılan çalışmalar sonucu elde edilmiştir. İlk eser analiz çalışması Gutzeit tarafından Kalitatif Marsh deneyi esas alınarak yapılan arsenik tayinidir [3].

Bu çalışmada; bir yıl boyunca trafik kaynaklı hava kirliliğine maruz kalınan bölgelerdeki şimşir (*Buxus Sempervirens L.*) bitkisinin yaprağında ve toprağında Pb, Cd, Hg ve Cu tayini yapılmıştır. Şimşir bitkisi kışın yaprak dökmeyen bitkilerden olduğu için seçilmiştir. Trafik kaynaklı metal kirliliğinde, Pb en fazla olduğundan Cd, Hg ve Cu ise egzoz gazları içinde rastlandığı için seçilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMA

2.1. Şimşirler (*Buxus Spp.*)

Şimşirlerin Akdeniz Bölgesi'nde, Himalaya'larda, Asya'nın doğusunda, Afrika'nın doğu bölgelerinde, Orta Amerika'da ve Türkiye'de 30 kadar türü bulunmaktadır [4]. Bunlar, her dem yeşil çalı ya da ağaç halindeki odunsu bitkilerdir. Genç sürgünler genel olarak yuvarlak değil 4 köşelidir. Tomurcuk çok sayıda pullarla örtülmüştür. Yaprakların sürgünlere dizilişi karşılıklıdır. Bunların çok kısa bir sapı vardır. Yaprak ayası tüysü damarlı, tam kenarlı ve genellikle tüsüzdür [5].

2.1.1. Anadolu şimşiri: *Buxus sempervirens L.*

Çoğunlukla 1 metreye uzayan çalı, az olarak da 8 metre, bazen de 16 metreye kadar uzayabilen ağaççık ya da ağaç durumunda bulunur. Kabuk pürüzlü, yırtılmış, sarımsı kahverenginde, sürgünler önceleri tüylü iken sonradan tüsüz, dört köşeli, zeytin yeşili renginde, yapraklar 1–3 cm boyunda, uzunca elips biçiminde, tam kenarlı, derimsi, üst yüzü parlak koyu yeşil, tüsüz, alt yüzü açık yeşil ya da sarımsı yeşildir. Yaprak sapı kısa, önceleri tüylüdür. Kulakçık yoktur. Yaprak dizilişi karşılıklı, çiçekler tek eşeyli, erkek çiçekler karşılıklı olarak birbirine benzeyen 4 çiçek yapraklı, sarımsı yeşil renkte ve yumurta biçiminde, ercikler 4 tanedir; çiçek yaprakların önünde bulunur. Dişi çiçekler de çiçek yaprakları 4–8 parçalıdır. Beyazımsı renktedir [6].

Anadolu şimşirinin park ve bahçelerde süs bitkisi olarak ve Bonsai sanatında kullanılan ve yetiştirilen çeşitli türleri ve formları bulunmaktadır.



Resim 2.1. Anadolu şimşiri a: Bahçe ve parktaki durumu b: Bonsai çalışması [7, 8]



Resim 2.2. Yaprakların dal üzerindeki görünüşü [9]

2.1.2. Şimşir'in (*Buxus spp*) Türkiye'deki yayılışı

Şimşir (*Buxus spp*) cinsinin 30 kadar tür bulunmaktadır. Akdeniz bölgesinde ve Avrupa'nın nispeten ılıman bölgelerinde doğal olarak bulunduğu gibi Asya'nın doğu ve batı bölgelerinde ve Orta Amerika'da da yerel olarak bulunan türleri vardır [6].

Bunun yanında şimşir'in, Doğu Akdeniz bölgelerinde ve Anadolu'da yayılış gösterdiği tespit edilmiştir [10].

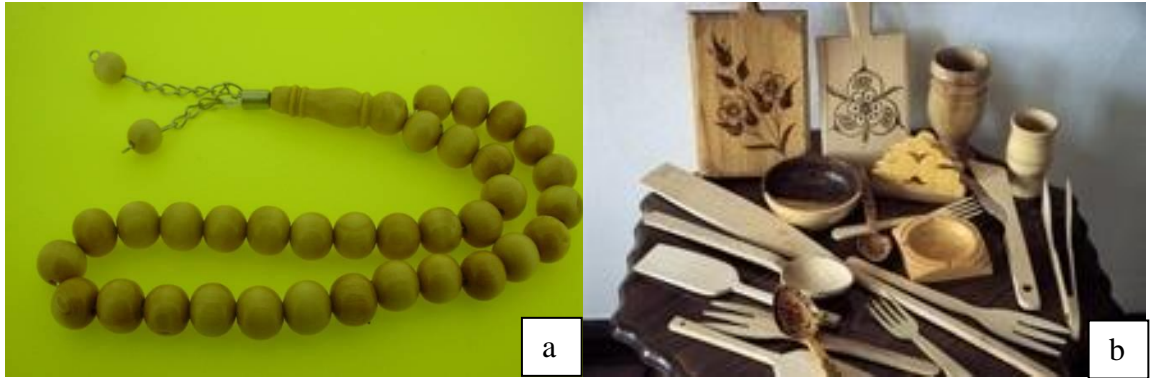
Türkiye’de doğal olarak yayılış yapan iki tür şimşir bulunmaktadır. Bunlardan en geniş yayılımı yapan Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens L.*)’dir [6].

2.1.3. Kullanım yerleri

Şimşir sert, dayanıklı odunundan dolayı özellikle tornacılıkta aranılan bir malzemedir. Dokumacılık sanayinde, makine yatakları imalinde, kalıp yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca kakmacılık, gemi mataraları, alet sapları, tarak, kaşık, oklava, tuzluk, havan, tavla pulu, ağızlık gibi ev eşyaları yanında bilezik, kolye oyuncak gibi süs eşyası ve yazı bloklarının yapımında kullanılmaktadır [11, 12]. Bunun yanı sıra, ölçüm cetvellerinin, değişik matematiksel araç ve gerecin, flütlerin ve diğer müzik aletlerinin, tuvalet kabinleri ve benzeri eşyalar gibi pürüzsüz ve esneme yapmayacak materyalleri gerektiren eşyaların ahşap kısımlarının yapımında şimşir kullanılmaktadır. Hançer sapları, kutular ve benzeri süs eşyalarının yapımında şimşir kökü tercih edilmektedir [12].

Şimşir’in kök, gövde ve yapraklarında uçucu alkaloidler bulunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı şimşirlerin değişik kısımları zaman zaman alternatif tıpta bazı hastalıkların tedavisinde kullanılmıştır. Bu hastalıklar arasında cüzzam, epilepsi, diş ağrılarının tedavisi, safra söktürücü, ateş düşürücü, terletici gibi çok geniş kullanım alanında uygulaması yapılmıştır [12]. Hâlbuki şimşirin ya da kısımlarını alternatif tıpta bazı hastalıkların tedavilerinde kullanılması son derece tehlikelidir. Çünkü şimşirin yapısında zehirli alkaloidler bulunduğundan yüksek miktarlarda kullanılması halinde kusma, ishal ve solunum bozukluklarına neden olmaktadır [11]. Örneğin 750 g şimşir yaprağı yedirilen atlarda bu miktarın öldürücü etki yaptığı görülmüştür [13].

Kastamonu’nun ilçelerinde halk tarafında odunundan kaşık ve süs eşyaları yapımı oldukça yaygındır. Hatta bazı aileler sırf bu yolla geçimlerini sürdürmektedirler.



Resim 2.3. Şimşir ağacından elde edilen ürünler a: Tespîh b: Mutfak malzemeleri

2.1.4. Hava kirliliğinin bitkilerde metal tayini ile izlenmesiyle ilgili çalışmalar

Bitkilerde ağır metallerin biomonitor olarak kullanılarak hava kirliliğinin izlenmesine ilişkin çeşitli çalışmalar mevcuttur.

Sophora Japonica L. bitkisinin yaprağında ve toprağında Zn, Cd, Hg, Pb, Cu ve Cr derişimleri tayin edilerek yapılan çalışmada, trafik kaynaklı hava kirliliğinin yoğun olduğu bölgedeki yaprak ve topraklardaki derişimlerin daha fazla olduğu bulunmuştur [14].

Çeşitli likenlerde Zn, As, Cd ve Pb derişimlerinin aylık ve yıllık olarak çeşitli bölgelerden alınan örneklerindeki tayininde, trafiğin yoğun olduğu bölgelerde Pb derişiminin daha fazla olduğu gözlenmiştir [15].

Tillandisya türlerinde, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb ve Br derişimlerinin çeşitli coğrafi bölgelerden alınan örneklerinde yapılan tayininde, Pb derişiminin yola en yakın bölgelerde, Zn'nin ise sanayi bölgelerinde en fazla olduğu gözlenmiştir [16].

Sedir ağacı iğne yapraklarında, Pb, Cu, Zn, Co, Cr, Cd ve V derişimlerinin aynı şehrin çeşitli bölgelerinden değişik zamanlarda alınan örneklerinde yapılan tayininde trafiğin daha yoğun olduğu numunelerde Pb birikmesinin daha fazla olduğu gözlenmiştir [17].

Bazı bozkır bitkilerinin çeşitli sanayi tesislerinin etrafından ve havası nispeten daha temiz olan bölgeden alınan yapraklarında Sb, Cr, Ni, As, Pb ve Cu derişimleri Şubat ve Ağustos aylarında tayin edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmaya göre sanayi tesislerinin etrafından ağustos ayında alınan örneklerde metal derişimlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir [18].

2.1.5. Havadaki metal kirliliğinin trafik kaynaklı katkısı üzerine bazı çalışmalar

30 kadar aracın eksoz gazlarında yapılan çalışmada Cd; 8,09–40,72, Cu; 19,45–379,11, Pb; 5,10–108,56, Fe; 750,60–133739,00 mg/kg derişim aralığında bulunmuştur[19].

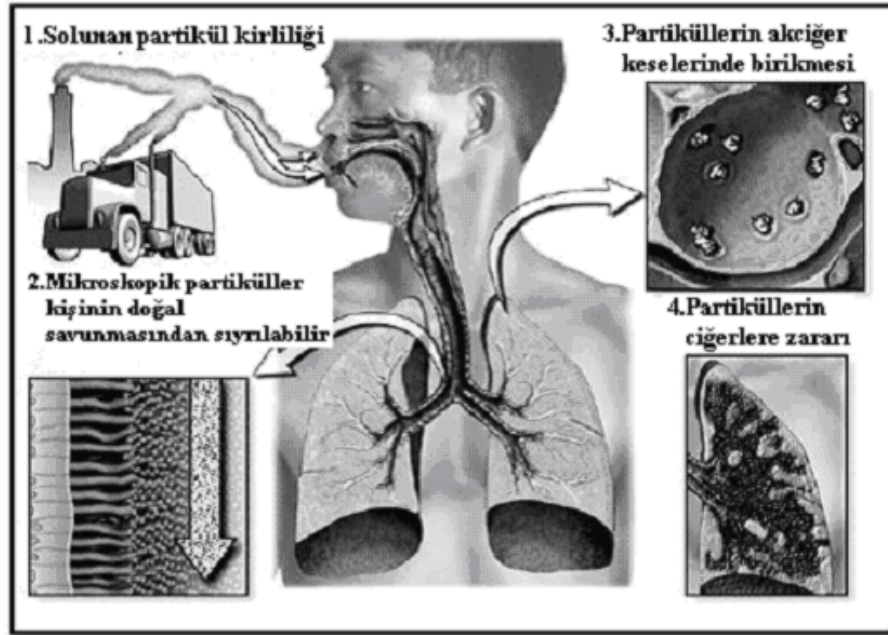
Çok sayıda benzinden alınan örneklerde yapılan tayinlerde benzinde $0,27 > \text{Hg} > 0,10$ µg/L Hg bulunmuştur [20].

4 yerleşim yeri, 5 ticari ve 1 endüstriyel bölgede yapılan çalışmada PM10 derişimi ile bazı metal derişimleri arasında ilişki kurulmuştur [21]

2.2. Atmosferdeki Metalik Partiküller

Havadaki partikül madde derişimi insan sağlığını olumsuz etkileyen en önemli maddelerden biridir. Partikül madde çapı küçüldükçe sağlık üzerindeki olumsuz etkisi o kadar artmaktadır. 10 µm'den küçük boyutlu partiküller (PM10) sağlık üzerinde olumsuz etkiye sahiptirler. Bu tür partiküller akciğere kadar ulaşır. Bazıları kana dahi karışabilir[22]. Partikül maddelerin fiziksel yapısı ve kimyasal kompozisyonu sağlık açısından oldukça önemlidir. Cıva, kurşun, kadmiyum gibi ağır metaller oldukça zehirli ve kanser yapıcı kimyasallar içeren partikül maddeler sağlık açısından çok tehlikelidir. Birçok farklı bileşikten oluşmuş olan partikül maddeler akciğerdeki nemle bileşerek aside dönüşmektedir. Kurum, uçucu kül, benzin ve dizel egzoz partikülleri, kanser yapıcı maddeler içerdiklerinden bunların uzun süre solunması durumunda kanser yaptığı bilinmektedir [1].

Partikül maddelerin sağlık üzerine etkileri akuttan daha çok kroniktir. Uzun süre partikül madde kirliliğine maruz kalındığında akciğerde partikül birikmesi sonucu sağlık problemleri görülmektedir. Partikül maddelerin akciğer üzerinde yaptığı tahribat Şekil 2.1’de verilmiştir [23].



Şekil 2.1. Partikül maddelerin akciğer üzerinde verdiği hasar [23]

2.2.1. Kurşun

Mavimsi veya gümüş grisi renge yumuşak bir metaldir. Kurşunun tetraetil veya tetrametil gibi organik bileşiklerinin yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaları nedeniyle kirlenici parametre olarak önem gösterirler. Tetraetil kurşun ve tetrametil kurşunun her ikisi de renksiz sıvı olup, kaynama noktaları sırası ile 110°C ve 200°C’dir. Uçuculuklarının diğer petrol bileşiklerinden daha fazla olması nedeni ile ilave edildiği yakıtın da uçuculuğunu artırır [1].

Oluşum kaynakları

Atmosferdeki kurşunun yaklaşık olarak % 80-90’ı yakıtlara katkı maddesi olarak ilave edilen alkil kurşunun yanması sonucunda meydana gelir. Motorlu taşıtlarda

kullanılan yakıtların yanması ile atmosfere yayılan kurşun miktarı ülkeden ülkeye, kaynaktan kaynağa değişim gösterir. Ayrıca kurşun cevherinin çıkarılması amacı ile yapılan çalışmalar, endüstriyel faaliyetler, kurşun içeren eşya ve maddelerin yakılması gibi işlemlerde atmosferik kurşun emisyonuna katkıda bulunur [1].

Havada bulunuşu

Kurşun başlıca kurşunlu benzinin yanmasıyla atmosfere karışır. Benzinin oktan sayısını ayarlamak, vurutuyu azaltmak ve motor performansını iyileştirmek için benzine kurşun tetraetil veya kurşun tetrametil ilave edilmektedir. Kurşunlu benzinin yanması sonucu egzozdan atmosfere atılan kurşunun %70–75'i inorganik kurşun bileşikleri ve %1'de organik kurşun bileşikleri halindedir. %20–25'de egzoz sistemi içerisinde veya motor yağında kalır. Yanma sonucu inorganik Pb_2 , $PbCl_2$, $PbBr_2$, $PbBrCl$, $Pb(OH)Br$, $Pb(OH)Cl$, $(PbO)_2PbBr_2$, $PbOPbBr_2$, $(PbO)_2PbBrCl$ gibi kirleticiler yanında organik maddelerle klorlu maddeler birleşerek klorlu ve bromlu organo halojenli (dioksin, furan gibi) bileşiklerde oluşur. Ayrıca, aracın deposu benzinle doldurulurken yakıt tankında veya motor karbüratöründe bulunan benzin buharı ile birlikte alkil kurşun bileşikleri de serbest hale geçerek atmosfere karışır [18]. Yanma sonucu atmosferdeki kurşunun ortalama derişimi $5 \times 10^{-5} \mu g/m^3$ olarak tahmin edilmektedir. Kentsel alanlara yakın veya kentsel olmayan alanlardaki kurşun derişimi yaklaşık olarak $0,5 \mu g/m^3$ 'dür. Kırsal alanlarda ise bu derişim $0,1-0,3 \mu g/m^3$ değerleri arasında değişim gösterir. Benzine ilave edilen tetraetil veya tetrametil kurşun katkı miktarlarının azaltılması sonucunda, atmosferik kurşun derişiminde azalma eğilimi gözlenmektedir. Avrupa'daki kentlerde yıllık ortalama kurşun derişimi $0,5-3 \mu g/m^3$ değerleri arasında değişim göstermektedir [1].

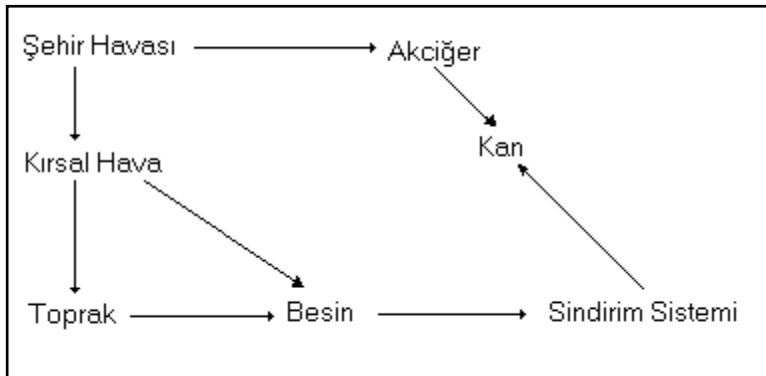
Maruziyet yolları

Çevreye yayılmış bulunan kurşun kendiliğinden parçalanmaz, havada 10 gün asılı kalabilir, topraktaki kurşunun çoğu havadan kaynaklanır [22]. Havada bulunan kurşunun yeryüzünde birikimi çeşitli yollarla meydana gelir. Bu değişik birikimlere bağlı olarak kurşun maruziyet yolları değişim gösterir [1]. Kurşun toprak

partiküllerine yapışır ve topraktaki kurşun asidik ve yumuşak olmadıkça yeraltı ve içme sularına karışmaz. Toprak ve suda uzun süre kalabilir [22]. Havadan solunum sistemi, yiyecek ve içeceklerden sindirim sistemi aracılığı ile vücuda girmesi söz konusudur. Havada bulunan kurşunun yaklaşık olarak %15-70'i solunum sistemi, %10'u ise gastrointestinal sistem ile vücuda alınır. Günlük olarak vücuda alınan kurşun miktarı 100–500 µg değerleri arasında değişir [1].

Kinetik ve metabolizma

Solunum yolu ile alınan kurşunun absorpsiyonu; partikül boyutuna ve soluma hızına bağlıdır. Sindirim sistemindeki absorpsiyon beslenme şekline bağlı olarak değişim gösterir. Atmosfer kurşununun kan kurşununa etkisi şematik olarak aşağıda belirtilmektedir.



Şekil.2.2. Atmosfer kurşununun kan kurşununa etkisi [1]

Absorbe olan kurşunun % 95'i mineral dokuya (kemik ve dişler) % 5'lik kısmı ise kan ve yumuşak dokuya dağılır. Kan dolaşımındaki kurşunun % 99'u eritrositlere bağlanır. Kurşunun yarılanma ömrü; kanda 20–40 kemiklerde 10 yıldır. Absorbe olmayan kurşun sindirim ürünleri ile absorbe olan kurşunun % 50-60'ı böbrek veya safra yolu ile vücuttan atılır [1].

Sağlık etkileri

Kurşunun farklı enzim sistemleri ile etkileşim göstermesi nedeniyle birçok organ veya sistem, kurşun birikimi için odak noktalarını oluştururlar. Kandaki kurşun derişiminin 0,2 µg/mL limitini aşması durumunda olumsuz sağlık etkileri gözlenir. Kan kurşun derişimi; 0,2 µg/mL limitini aşması ile kan sentezinin inhibisyonu, 0,3–0,8 µg/mL limitlerinde duyu ve motor sinir iletişim hızında azalma, 1,2 µg/mL limitinin aşılmasından sonra ise yetişkinlerde geri dönüşü mümkün olmayan beyin hasarları meydana geldiği belirlenmiştir [1].

Havadaki kurşun derişimi ile kandaki kurşun derişimi arasında doğrusal bir ilişki vardır. Kurşunun havadaki 1 µg /m³ derişiminin kanda 0,01–0,02 µg/mL'lik derişimi oluşturduğu tespit edilmiştir. İnsanlarda temel kan kurşun derişiminin 0,04–0,06 µg/mL, kentsel alanlarda yaşayanlarda ise 0,1 µg/mL olduğu belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü, sağlık üzerine olumsuz etkilerin gözlenmediği 0,1 µg/mL kan kurşun derişim limitinin aşılmaması amacı ile kent havasındaki kurşun derişiminin 0,5–1 µg/m³ olarak hedeflenmesini önermektedir [1].

2.2.2 Kadmiyum

Kadmiyum (Cd) gümüş beyazı renğinde bir metaldir. Havada hızla kadmiyum oksite dönüşür. Kadmiyum sülfat, kadmiyum nitrat, kadmiyum klorür gibi inorganik tuzları suda çözünür [1].

Oluşum kaynakları

Kadmiyum doğada çinko ile birlikte bulunur. Çinkonun rafinasyonu sırasında yan ürün olarak elde edilir. Kadmiyum bileşikleri; metallerin kaplanmasında, bakır gibi diğer metal alaşımlarında, alkali bataryalarında, plastiklerde stabilizer veya pigment olarak kullanılmaktadır. Kadmiyum içeren madde veya eşyaların çevreye atılması veya yakılması ve kadmiyumun kullanımı sırasında yapılan aktiviteler atmosferik kadmiyum kirliliğini meydana getirir [1].

Havada bulunuşu

Kadmiyum oksit, kadmiyum klorür, kadmiyum sülfat ve sülfid şekillerinde bulunabilen ve özel bir tat ve kokusu olmayan bir maddedir [22].

Genelde yıllık ortalama miktar, kırsal alanlarda 1–5 ng/m³, kentsel alanlarda 5–15 ng/m³, endüstriyel alanlarda 15–50 ng/m³ olarak belirlenmiştir. Avrupa ülkelerinde yapılan ölçümlerde, dünyanın çeşitli ülkelerinde tespit edilen miktarlar; kırsal alanlarda 0,1–1 ng/m³, kentsel alanlarda 1–50 ng/m³, endüstriyel bölgelerde 1–100 ng/m³ kadmiyum derişimi olarak tespit edilmiştir [1].

Maruziyet yolları

İç ortam derişiminin dış ortam derişimine eşit olduğu, dış ortam derişiminin 50 ng/m³, günlük olarak solunan hava miktarının 20 m³ olduğu varsayıldığı takdirde; havadan günlük olarak alınan kadmiyum miktarının 1 µg/m³'den fazla olmayacağı hesaplanabilir. Solunan kadmiyumun % 50'si akciğerler tarafından absorbe edilir. Tütünün 0,5–3 µg/g kadmiyum içerdiği göz önüne alınırsa, günde 20 sigara içen bir kişinin 1–6 µg/m³ derişiminde kadmiyumu soluyacağı bir gerçektir. İçme suyunda 0,1–2 µg/L değerleri arasında değişim gösteren kadmiyum derişimi, bazı bölgelerde 10 µg/L'ye kadar ulaşır. Günlük olarak 2 L su tüketimi sonucunda, sadece su ile meydana gelen kadmiyum maruziyetinin 1–10 µg/gün olabileceği hesaplanabilir. Beslenme alışkanlıklarına göre, besinler ile günlük olarak alınan kadmiyum miktarı 10–30 µg'dır. Havada normal derişim limitleri arasında bulunan kadmiyum; kuru ve yaş birikim prosesler sonucunda toprağa, buradan da bitkiler aracılığı ile besin zincirine dâhil olur [1].

Havaya karışan kadmiyum partikülleri yere ya da sulara düşmeden önce çok uzun mesafeler kat edebilir. Zehirli atık depo alanlarından gerçekleşen sızıntı ve taşmalar sonucunda suya ve toprağa karışabilir. Toprak partiküllerine güçlü bir şekilde bağlanır, bazı kadmiyum bileşikleri suda çözünebilir, ancak doğada parçalanmaz.

Çok uzun süre kalabilir ve düşük düzeyde maruz kalırsa bile yıllar içinde birikebilir [22].

Havadaki derişiminin artması sonucunda, topraktaki kadmiyum birikiminin artacağı ve bunun topraktaki asitliği artırmasıyla bitkiler tarafından alınan kadmiyum miktarının artacağı belirlenmiştir. Sigara (tütün) tüketimi nedeni ile iç ortam havasındaki kadmiyum derişimi, dış ortam derişiminden fazladır [1].

Kinetik ve metabolizma

Akciğerler veya sindirim sisteminden emilen kadmiyumun önemli bir miktarı karaciğerde birikir. Karaciğerden böbreklere geçiş daha yavaştır. Kadmiyum böbreklerde birikim yapar. Biyolojik yarılanma süresi; karaciğerde 10 yıl, böbreklerde ise daha uzundur. Kadmiyumun atılımının az olması ve vücutta birikim yapması nedeni ile yaşı ilerlemesi ile derişimde artış görülür. 50 yaş civarında bulunan insanların böbrekleri üzerinde yapılan araştırmalarda; böbrek korteksinin yaş ağırlığı üzerinden kadmiyum derişimi sigara içenlerde 100–150 mg/kg, sigara içmeyenlerde 10–20 mg/kg olarak tespit edilmiştir [1].

Sağlık etkileri

Havadaki kadmiyum derişimi 1 mg/m³ limitini aşması durumunda, solunumdaki akut etkileri gözlemek mümkündür. Kadmiyumun vücuttan atılımının az olması ve birikim yapması nedeni ile sağlık üzerine olumsuz etkileri zaman doğrultusunda gözlenir. Uzun süreli maruziyetten en fazla etkilenecek organ böbreklerdir. Yapılan araştırmalarda; böbrekte biriken kadmiyum derişiminin (yaş ağırlık üzerinden) 200 mg/kg'a ulaşması durumunda, böbrek fonksiyonlarında bozulma olduğu tespit edilmiştir. Böbrekte oluşan hasarın tekrar geriye dönüşü mümkün değildir. Akciğer ve prostat kanserlerinin oluşumunda kadmiyumun etkisi kesin olarak belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü insan sağlığının korunması için havadaki kadmiyum derişiminin; kırsal alanlarda 1–5 ng/m³, zirai faaliyetlerin bulunmadığı kentsel ve endüstriyel bölgelerde 10–20 ng/m³'ü aşılmasını tavsiye etmektedir [1].

2.2.3. Cıva

Cıva elementi oda sıcaklığında sıvı halde bulunan bir ağır metaldir [23]. Parlak, gümüş beyazı renkte, kokusuz bir sıvıdır [22]. Oda sıcaklığında buharlaşma özelliğine sahiptir [23]. Isıtıldığında kokusuz bir gaz halini alır. İnorganik tuzları oluşturmak üzere klor, sülfür ve oksijenle bileşik oluşturabilir [22]. Suda çözünmez, suya oranla 13,55 kat daha ağır, havaya oranla yedi kat daha yoğundur. Cıva doğada nadir olarak bulunan elementlerden birisidir. Doğada bulunan cıva maden cevheri ise Cinnabar, HgS'dir [23].

Oluşum kaynakları

Cıva sülfür ısıtıldığı zaman cıva okside dönüşür. Cıva oksit, 500 °C'nin üzerinde ısıtıldığı zaman elementel cıvaya dönüşür. Dimetil cıva, "(CH₃)₂Hg" ve mono metil cıva, "CH₃Hg⁺" diğer cıva bileşiklerine göre çok daha zehirli ve zararlıdır. Mono metil cıva suda çözünebilir yapıdadır. Dimetil cıva ise suda çözünmez fakat uçucu özelliğe sahiptir. Dimetil cıvaya dönüşümü mono metil cıvaya göre çok çok yavaştır. Düşük pH şartları su ortamlarında Hg²⁺'nin metil cıvaya dönüşümünü hızlandırır. Düşük pH şartlarında dimetil cıva yerine daha fazla mono metil cıva oluşur [23].

Havada bulunuşu

Cıvanın havada Hg¹⁺ ve Hg²⁺ halinde çeşitli bileşikleri vardır. Başlıca cıva bileşikleri, Hg₂Cl₂, HgCl₂, HgSO₄, (CH₃)₂Hg, Hg(NO₃)₂·2H₂O, HgO, HgS, Hg(CN)₂, Hg(SCN)₂'dir [23].

Maruziyet yolları

En önemi maruziyet yolu, oral yolla alınmasıdır. Cıva düzeyleri 24 saatlik idrar örneklerinde ölçülür. Kan ve idrar örnekleri elementel cıvaya ve cıvanın inorganik formlarına son günlerdeki maruziyeti gösterir. Saçlarda yapılan testler metilcıva

maruziyetini gösterir. Karaciğer ve böbrek fonksiyon testleri ciddi düzeyde maruziyetlerde önemlidir [23].

Kinetik ve metabolizma

Organo cıva, diğer cıva bileşiklerine göre organik solventlerde ve lipidlerde daha kolayca çözünür. Böylece biyolojik membranlar arasından kolayca geçer. Kan tarafından absorbe edilen cıva vücut içinde beyin dâhil tüm dokulara kolayca ulaşır. Cıvanın kanda yarılanma süresi ortalama 3 gündür. Dokularda yarılanma süresi ise 90 gündür. Dışkı ve idrar yolu ile vücuttan çok yavaş olarak atılır [23].

Sağlık etkileri

Cıva ve bileşikleri değişime ve kansere neden olmaktadır. Bazı cıva bileşikleri, insan sağlığı ve yaban hayatı üzerinde etkisini, daha uzun sürelerde göstermektedir. Nispeten daha az toksik olan bazı cıva bileşikleri biyolojik veya diğer proseslerle daha toksik olan forma dönüşmektedir. Cıva merkezi sinir sistemine, beyne, karaciğere, böbreklere ve ana rahmindeki cenine zarar veren bir maddedir. Cıva plasentaya geçer ve ana rahmindeki ceninde tedavisi mümkün olmayan nörolojik zarara neden olur. Kronik cıva maruziyeti santral sinir sistemi hasarı ve böbrekler üzerine zararlı etkilere neden olur. Fetüs gelişiminde hasar ve kadın ve erkeklerde kısırlık olarak de ortaya çıkar. Metil cıva insan için olası kanserojen olarak sınıflandırılmıştır. Elementel ve metalik cıva ise bu sınıflandırmaya alınmamıştır [23].

2.2.4. Bakır

Oluşum kaynakları

Bakır; doğada en çok oksit ve sülfürleri halinde bulunur. Bakır bitki içerisinde, çoğunlukla molekül ağırlığı düşük olan organik maddelerle ve vitaminlerle bileşik yapar. Bitkilerdeki işlevi daha tam olarak çözülmemiş bileşiklerde ve hayati önem

taşıyan enzimlerin yapısında rol oynar. Fotosentez, solunum, karbonhidrat parçalanması, azot kullanımı ve depolanması, hücre duvarı metabolizması gibi fizyolojik olaylarda önemli rol oynar. Ksilem damarlarının geçirirliğini düzenler. DNA ve RNA'nın üretimini kontrol eder. Eksikliği durumunda bitki üremesi durur, bakır eksikliğinde olduğu gibi fazlalığında da bitki zarar görür, hastalıklara karşı direnç mekanizmasında rol oynar.

Havada bulunuşu

Kırmızımsı bir metal olan bakır, doğal ortamda, kayalarda, toprakta, suda ve havada bulunur. Kolayca şekil alabilmesi ve bükülebilmesi nedeniyle bozuk paraların, elektrik tellerinin ve su borularının yapımında kullanılmaktadır. Bakır ayrıca tarımda fungusit (bakteri ve mantar öldürücü) olarak, göllerde ve depolarda algisit (alglerin gelişmesini önlemek) olarak kullanılmaktadır. Bakır ayrıca doğada bitkilerde ve hayvanların vücudunda bulunur. Hayvan ve insanda özellikle karaciğerde depolanır (1,5 g kadar). Tarımda çok fazla miktarda kullanılırsa bitkilerin büyümesini engeller, bunu demirin yerine geçerek yapar. Bilinen tüm canlılar için olmazsa olmaz bir elementtir. Ancak çok yüksek dozda uzun süre veya bir defada alındığında sağlık açısından zararlı olur [24].

Bakır doğada cevher olarak bulunur ve genelde diğer elementlerle birlikte bulunur. Bakırın sağlık açısından risk taşımasının nedeni, su tesisatında kullanılan çeşitli malzemelerde bakır kullanılması ve bakır veya bakır kaplı kapların bazı toplumlarda yemek pişirme amacıyla kullanılmasıdır [24].

Havada veya suda bulunan bakır veya bakır bileşikleri hemen daima toz parçacıklarına bağlı bulunur; dolayısıyla ile solunum yollarında veya sindirim sisteminde kolayca tutulurlar veya suda bulduklarında filtrasyon işlemiyle kolayca sudan uzaklaştırılabilirler. Toz veya zerreciklere bağlı olmayan bakır ise suda çözünmeyen formdur ve asıl olarak sağlığı etkileyen bakır budur [24].

Suda Maksimum Bakır Seviyesi: 1,3 ppm'in üzerinde olmamalıdır. Genel olarak doğada bulunan sulardaki bakır miktarı litrede 4 mikrogramı geçmez. Ancak bazı sularda daha yüksek oranlarda saptandığı da olmuştur [24].

Bazı önemli bakır mineralleri ve içerikleri: Mineral; Nabit Bakır, Sülfürler (Kalkozit; Cu_2S , Kovellin; CuS , Kalkopirit; CuFeS_2 Bornit; Cu_5FeS_4) Oksitler (Kuprit; Cu_2O Tenorit; CuO Malahit; $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ Azurit; $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ Krisokol; $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kalkantit; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Brokantit; $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ Atakamit; $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ Kronkit; $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ Diğerleri (Enargit; Cu_3AsS_4 Famatinit; Cu_3SbS_4 Tetrahedrit; Cu_3SbS_3 Tenantit; CuAs_3) [25].

Maruziyet yolları

Sağlıklı bir yaşam için her gün bakır almak gerekir. Normalde yetişkin bir insan günde 1000 μg bakır alabilir. İçtiğimiz sularla günde yaklaşık 150 μg bakır alırız. Bir kerede yüksek dozda bakır alınması durumunda; bulantı, ishal, mide krampları ve kusma meydana gelir. Alınan miktara bağlı olarak bu şikâyetlerin derecesi de artar. Bir yaştan altındaki bebekler bakıra daha duyarlıdırlar. 14 günden daha uzun süre yüksek dozda bakıra maruz kalmak, yenidoğanlarda böbrek ve karaciğer hasarına neden olabilmektedir [26].

Kinetik ve metabolizma

Bakırın bitki içindeki görevi hakkında oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda bakırın bitki fizyolojisindeki rolü ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bunlar şöyle özetlenebilir:

- Bakır, çoğunlukla, molekül ağırlığı düşük olan organik maddelerle ve vitaminlerle bileşik yapar.
- Bakıra, hem işlevi daha tam olarak çözülememiş bileşiklerde hem de hayati önem taşıyan enzimlerin yapısında rastlanmıştır.

- Bakır, fotosentez, solunum, karbonhidrat parçalanması, azot kullanımı ve depolanması, hücre duvarı metabolizması gibi fizyolojik olaylarda önemli rol oynar.
- Bakır, ksilem damarlarının geçirimsizliğini düzenler.
- Bakır, DNA ve RNA'nın üretimini kontrol eder. Eksikliği durumunda bitki üremesi durur.
- Bakırın, hastalıklara karşı, direnç mekanizmasında rolü vardır.

Bakırın, eksikliğinde olduğu gibi fazlalığında da bitki zarar görür. Tam olarak kanıtlanamamışsa da, bakır eksikliğinden kaynaklanan olaylarda, aslında bakırın dolaylı rolü vardır. Bazı fizyolojik olaylarda dolaylı etkisinin olması, bitkilerin ihtiyaç duyduğu ve bulunmasından fayda görecekları bakır miktarının belirlenmesini zorlaştırmaktadır.

Bitki türlerinin farklı miktarlarda ihtiyaç göstermelerine karşın, bakır, oldukça zehirli bir metaldir. Bakır zehirlenmesinin bazı etkilerini doku hasarı, köklerde bozulma ve bitki renginde koyulaşma olarak sayabiliriz. Diğer etkiler ise, membran geçirimsizliğinde bozulma sonucunda kök hücrelerinde iyon kaybı, DNA'nın hasar görmesi sonucu fotosentez işleminin bozulmasıdır [26].

Sağlık etkileri

Bakır, metabolizmanın normal çalışması için gerekli olan bir elementtir. Normal bir yetişkinin bedeninde yaklaşık olarak 60–110 mg bakır bulunmalıdır. Bazı bakırlı enzimlerin beyin metabolizması ile ilgili olduğu bilinir. Ayrıca enzim aktivatörü görevi de yapmaktadır. C vitamininin oksitlenmesinde de rol oynar. Beslenme yoluyla alınan bakırın yaklaşık % 10'luk kısmı emilir. Bakırın kan kolesterolünün düzenlenmesinde rolü olduğuna dair kanıtlar vardır. Ancak kısa süreli de olsa yukarıda belirtilen miktarın üzerinde alındığında çeşitli sağlık problemleri ortaya çıkabilmektedir. Bunlar: mide ve bağırsaklarda rahatsızlık hissi, karaciğer ve böbrek hasarı, kansızlıktır. Wilson hastalığı olan kişiler ve karaciğer rahatsızlığı olanlar 1,3 ppm'den daha düşük seviyelerdeki bakıra da duyarlıdırlar [27].

Cu, hayvanlar için gereklidir. Biyolojik sistemlerde 2+ ve 1+ değerlikli olan Cu, organizmalarda bağışıklık sisteminin düzenlenmesinde, omuriliğin miyelinleşmesinde, kalp fonksiyonlarında ve doku pigmentasyonunda etkin rol oynar [28, 29 ve 30]. Madeni kaplama işlemleri, endüstriyel atıklar ve bazı tarımsal ilaçlar ile bakırın sulu ortamlara bırakılması sonucu; su, sediment ve organizmalarda yüksek miktarlarda birikir. Bu da çok ciddi ekolojik değişikliklere neden olur. Yüksek derişimlerdeki birikimler toksik etki yaparak canlıların ölümüne neden olabilir [31]. Balıklar tarafından Cu'nun alınması büyük oranda solungaçlar ve alınan besinlerle olur [32,33]. Balıkların Cu'ya maruz kalma süresi arttıkça toksik etkiler meydana gelir ve Cu öldürücü olmayan derişimlerde aktif organ ve dokularda birikir [30, 34].

Cu, birçok enzimin yapısına girer. Bundan dolayı insan hayatında çok önemli görevlere sahiptir. Erişkinlerde ortalama 100-150 mg arasında olan Cu proteinlere bağlı olarak bulunur. Mevcut miktarlarda destek olarak günlük Cu alımı 3-5 mg'dır. Cu, demir metabolizmasında önemli rol oynar. Cu eksikliği insanlarda, demir miktarı yeterli olsa dahi kansızlığa neden olur. İnsanlarda Cu metabolizmasının en önemli bozukluğu; karaciğerde birikmesi sonucu oluşan Wilson hastalığı (Hepatolentiküler dejenerasyon)'dır. Bu hastalıkta; Cu, karaciğerde, beyinde, böbrekte ve korneada birikir. Bununla ilgili olarak nörolojik bozukluklar görülür [28,35 ve 36].

2.2.5.PM10 ve metaller

Hava kirliliği tayinlerinde şehir havası izlenirken havada bulunan tanecikler genellikle toplam olarak tayin edilirler. Havada bulunan 1-10 µm çaplı katı sıvı tanecikler PM10 olarak adlandırılırlar. PM10 içeriği bakımından çeşitli ağır metalleri de bünyesinde barındırır. Ayrıca PM10 için genel yerleşim yerlerinde ve endüstriyel bölgelerde günlük ve yıllık aşılması gereken değerler verilir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Kısa vadeli ve uzun vadeli hava kalitesi sınır değerleri [1]

TÜR	Birim	UVS Uzun Vadeli (1 yıllık) Sınır Değer	KVS (*) Kısa Vadeli (24 saatlik) Sınır Değer
Kükürt dioksit (SO ₂) ve (SO ₃) dahil			
a) Genel	µg/m ³	150	400 (900)
b) Endüstri Bölgeleri	µg/m ³	250	400 (900)
Karbon monoksit (CO)	µg/m ³	10000	30000
Azot dioksit (NO ₂)	µg/m ³	100	300
Azot monoksit (NO)	µg/m ³	200	600
Klor (Cl ₂)	µg/m ³	100	300
Klorlu hidrojen (HCl) ve gaz halde anorganik klorürler (Cl)	µg/m ³	-	(240)
Ozon (O ₃) ve fotokimyasal oksitleyiciler	µg/m ³	-	140 (280)
Hidrokarbonlar (HC)	µg/m ³	-	40 (100)
Hidrojen sülfür (H ₂ S)	µg/m ³		
Havada asılı partikül maddeler (PM) 10 mikron ve daha küçük partiküller			
a) Genel	µg/m ³	150	300
b) Endüstri Bölgeleri	µg/m ³	200	400
PM içinde kurşun (Pb) ve bileşikleri	µg/m ³	2	-
PM içinde kadmiyum (Cd) ve bileşikleri	µg/m ³	0,04	-
Çöken tozlarda kurşun(Pb) ve bileşikleri	µg/m ² gün	500	-
Çöken tozlarda kadmiyum(Cd) ve bileşikleri	µg/m ² gün	7,5	-

(*) Parantez içindeki değerler saatlik ortalama değerlerdir.

2.3 İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)

ICP-OES; birçok elementin aynı anda nicel tayininde kullanılan analitik metotlardan birisidir [37]. Düşük derişim seviyelerinin tayininde güçlü bir analitik metottur.

ICP kaynağı, argon gibi inert gazlardan yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşmış bir plazmayı üretir. Bir numune plazmanın merkezine enjekte edildiğinde, 10000 K sıcaklıktaki plazma, numunedeki elementlerin ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleşmesini sağlar. Bu olaylar, çalışılan elementlerin kendilerine özgü frekansta ışığı yayması ile sonuçlanır.

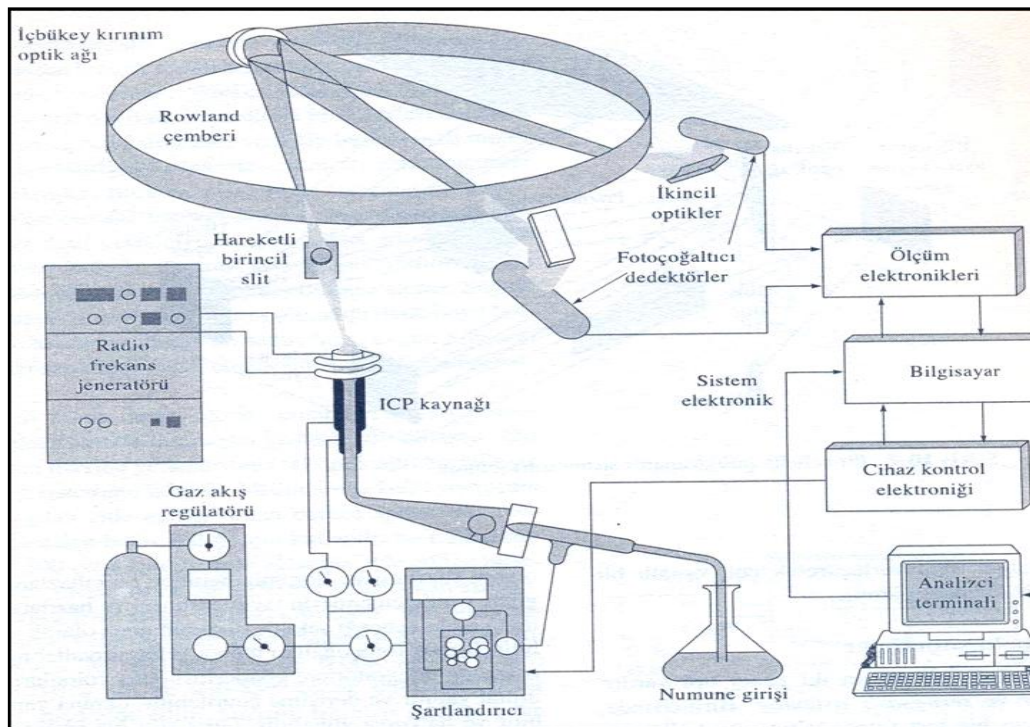
Bu ışık şiddeti, numune içerisindeki elementlerin derişimi ile doğru orantılıdır ve bir emisyon spektrometresi ile ölçülür. Spektrometre özgün frekansları farklı dalga boylarına ayırabilme ve nicel sonuç alabilmeyi sağlar.

ICP-OES'in bazı avantajları;

- Geniş doğrusal çalışma aralığı
- Düşük gözlenebilirlik sınırı
- Kimyasal girişimin olmaması
- Elementler arası en düşük etki
- Oldukça iyi kesinlik ve doğruluk

2.3.1. ICP-OES Cihazı

ICP-OES cihazı; ICP kaynağından oluşan serbest atom ya da iyonların oluşturduğu emisyon spektrumu temeline dayanan bir elementel analiz tekniğidir. ICP-OES cihazına ait şematik gösterim Şekil 2.3'de yer almaktadır.



Şekil 2.3. ICP-OES cihazı [37]

2.3.2. Kaynak

Kaynak; numunede mevcut olan elementlere özgü dalga boyunda ışın yayar. Uyarılmayı sağlayacak ideal bir kaynağın özellikleri;

- Çalışılan elementlerin hepsinin hatlarını uyarabilmeli
- Numuneden numuneye geçildiğinde tekrar edilebilir uyarılma koşulları sağlayabilmeli
- İstenilen tayin sınırlarına ulaşabilmek için yeterli hat hassasiyetini sağlayabilmeli
- Spektral zemin değeri düşük olmalı
- Numuneyi tekrar buharlaştırmalı ve yeterli atomlaşmayı sağlayabilmelidir.

AES için bazı uyarma kaynakları;

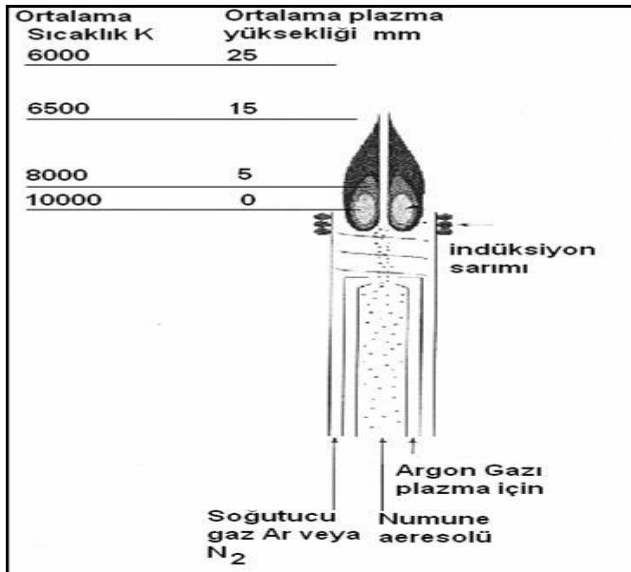
- Alev
- Elektriksel kıvılcım boşalımı, örnek: DC ark, yüksek voltlu kıvılcım
- Mikrodalga-indüktif plazma
- ICP
- DC plazmalar

ICP: İndüktif Eşleşmiş Plazma

Plazma, içinde iyonlaşan atomların oluşturduğu iletken bir gazdır. (Ar plazma Ar^+ ve e^- içerir) Plazma genellikle gaz olarak argonun kullanıldığı, bileşiklerin veya moleküllerin uyarılmış atom veya iyonlara dönüşmesini sağlayan yüksek enerjili bir gazdır. Plazma elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (RF) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir. Sıcak plazmanın gelen gazı iyonlaştırması ve işlemin sürekli olarak devam etmesiyle bu olay gerçekleşir.

Plazma oluşumu

Bir radyo frekansı yayıcısına bağlanan su soğutmalı indüksiyon bobini argon bulunan oldukça küçük bir hacim içerisinde güçlü ve yüksek frekanslı bir manyetik alan açığa çıkarır. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. 10000 K sıcaklık değerine ulaşılan hücrede, iç çeperlerin soğutulması için argon gaz akışı girdaplı olarak geçirilir (Şekil 2.4). Bu akış ayrıca plazmanın merkezi ve sabit çalışmasını sağlar. Yüksek sıcaklık ve numunenin uzun süreli muamelesi, numune çözücüsünün tamamen buharlaşmasını ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini sağlar ve serbest atomlar uyarılır. Bu işlem kimyasal olarak inert bir çevrede gerçekleşir.



Şekil 2.4. Plazma kaynağı [37]

2.3.3. Optik kısım

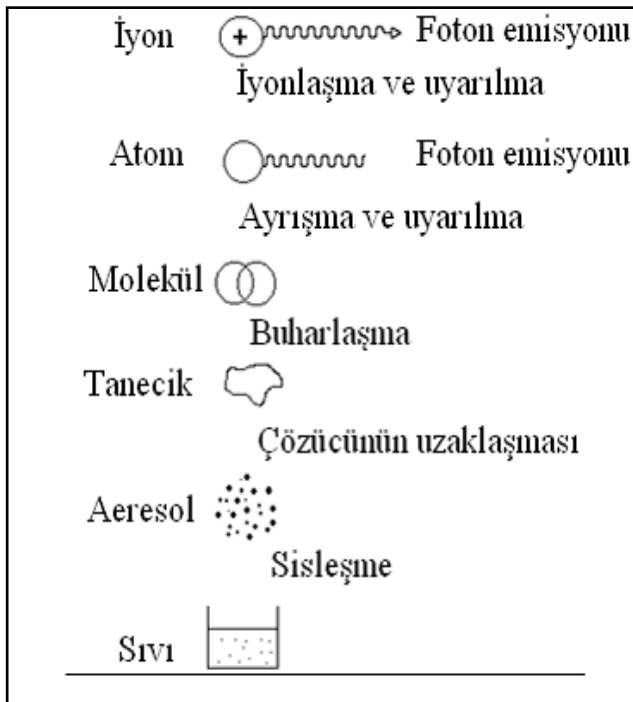
Bir spektrometre; analitin emisyon hatlarından kaynaklanan ışığı, numunedeki diğer türlerin dalga boylarından ve plazmanın zemin değer emisyonundan ayırır. Bir spektrometre iyi bir hassasiyet sağlamak için optik ağ, ince bir yarık ve bir

görüntüleme sistemi içerir. Birbirine oldukça yakın hatların üst üste çakışmasını engellemek için iyi düzeyde ayırma gücüne ihtiyaç vardır.

ICP’ de kullanılan başlıca iki temel spektrometre vardır. Birincisi, monokromatördür ve sadece bir tane ikincil yarığa sahiptir, böylece belirli bir sürede sadece bir dalga boyu ölçümü yapılabilir. Monokromatör kullanıldığında birçok element tayini ardışık olarak yapılır. İkinci spektrometre türü polikromatördür ve seçilen her bir analiz hattı için sabitlenen ikincil bir yarığa sahiptir. Eğer her bir yarığın kendine ait foto çoğaltıcı tüpü varsa, bir numunedeki elementlerin tamamı aynı anda tayin edilebilir.

2.3.4. ICP ile işlem

Sisleştirme sonunda numune sulu bir aerosol olarak plazma içerisine gelir. Aerosol plazma içerisinde yukarıya doğru hareket ettikçe birçok olay meydana gelir. Bu olaylar Şekil 2.5’de özetlenmiş ve aşağıda ayrıntılı olarak anlatılmıştır.



Şekil 2.5. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi [37]

İlk olarak; aerosol damlacıklarındaki çözücü buharlaşır ve katı bir tuz oluşur. Daha sonra, gaz fazındaki moleküler türlerin oluşumu için bu parçacıklar buharlaştırılır. Moleküler türler iyonlaşma için yeterli enerji ile atom veya iyonları oluştururlar. Atomlar ve iyonlar kararlı moleküler türlerin oluşumu için diğer serbest atomlarla bir araya gelebilirler.

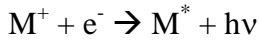
Enerjinin korunumu yasasına göre; bir atom ışıma yapacaksa, öncelikle bu atomun plazma gibi yüksek enerjili bir harici kaynak tarafından yayılan yüksek enerjiyi absorplaması gereklidir. Sonra, atomlara sağlanacak daha fazla enerji ile elektronlar uyarılmış seviyeye geçerler.

Analitin temel uyarılma işlemi aşağıdaki gibidir.

Elektron çarpmasıyla uyarılma



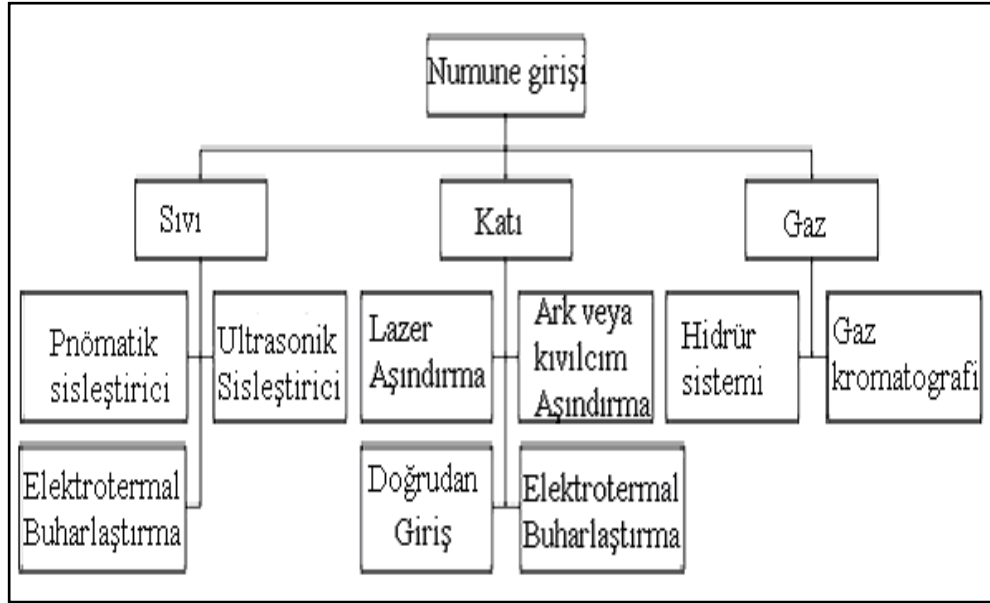
İyon-elektron birleşimi



Analitin hat emisyonu, uyarılmış atom veya iyonun daha düşük enerji seviyesine dönerken ışık yayması ile oluşur.

2.3.5. Numune girişi

ICP-OES cihazı; sıvı, gaz ve katı numunelerin cihaza girişi için gerekli olan birçok değişik aletle kullanılabilir bir cihazdır. ICP-OES için mevcut numune girişi teknikleri Şekil 2.6'da gösterilmekte olup, bu tekniklerden bazıları aşağıda anlatılmaktadır.



Şekil 2.6. Numune girişi [37]

Sıvı numune girişi

Sıvı örneklerin kullanımında çoğunlukla sisleştirme metodu kullanılır. Metotta sıvının girişi, uyarılma kaynağına aerosol halinde gönderilmesiyle sağlanır. Sisleştirme teknikleri basittir, güvenilir ve bağıl olarak ucuzdur. Dezavantajı ise yavaş oluşu, girişimlerin oluşması ve %99,5 oranına kadar numunenin atık olmasıdır. Sisleştirici seçimi aşağıda anlatılmıştır;

Pnömatik sisleştirciler

ICP-OES için birçok tipte pnömatik sisleştirici kullanılır. Bunlardan bazıları; Eş merkezli sisleştirici, çapraz akışlı sisleştirici ve babington sisleştircisidir.

Numuneler sisleştirici içersine bir pompa ya da aspirasyon ile beslenir. Sonrasında aerosol taşınmasını da sağlayan yüksek hızlı gaz akışı ile numune çözeltisi damlacıklar haline dönüştürülür. Girişi sağlanan numunenin sadece bir kesiti sisleştirilir, geri kalan kısmı atık kısmına gider. Aerosol içerisinde damlacık

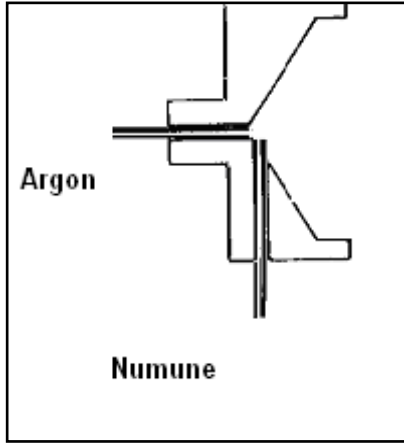
büyüklikleri farklı olan damlalar vardır ve büyük damlacıkların giderilmesi için aerosol bir sprej çemberi içerisine gönderilir.

Eş merkezli sisleştirciler

Bir eş merkezli sisleştirci içerisine, numune çözeltisi bir kapiler vasıtasıyla beslenir ki bu kapiler de sisleştirci gaz akışının gerçekleştiği ikinci bir kapiler ile çevrelenmiştir.

Eş merkezli sisleştirciler kendi kendilerine girişi sağlarlar ve dolayısıyla peristaltik pompaya gerek yoktur. Buna rağmen, en iyi analitik sonuçlar numunenin serbest numune alımı hızından biraz az değerindeki hızla pompalandığı durumlarda elde edilmiştir. Eş merkezli sisleştirciler yüksek çalışma kararlılığına sahiptir ancak tıkanma meydana gelebilir.

Çapraz akış sisleştirciler

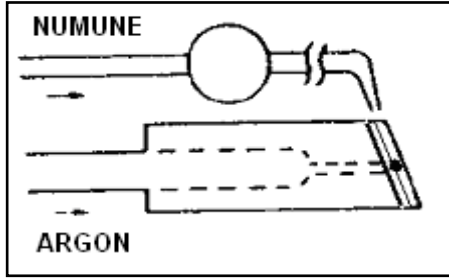


Şekil 2.7. Çapraz akış sisleştirciler [37]

Burada analit çözeltisi dikey bir kapilerden beslenir ve numune kapilerinin bittiği noktada yatay olarak uygulanan gaz ile sisleştirilir (Şekil 2.7).

Birçok çapraz akış sisleştirci numune çözeltisinin peristaltik pompa yardımıyla iletilmesini gerektirir. Ayrıca bu tip sisleştirciler kararlıdır ancak tıkanma riski vardır.

Babington sisleştirci



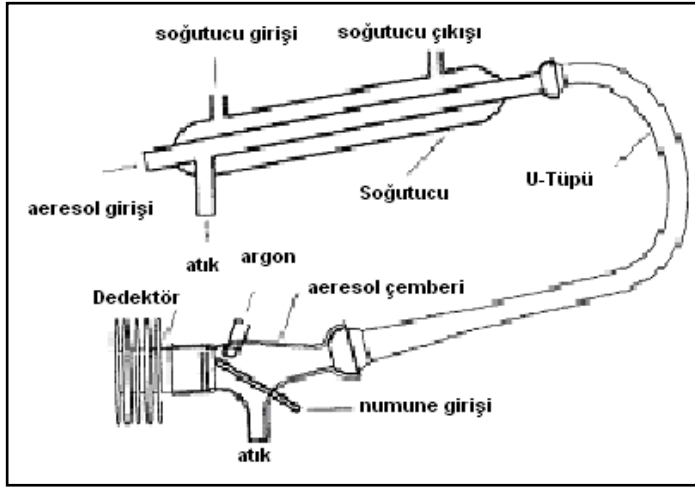
Şekil 2.8. Babington sisleştirci [37]

Burada aerosol oluşumu, sıvı bir filmin duvara karşı püskürtülmesi ile sağlanır (Şekil 2.8). Bu metodun faydası, numune ince bir kapiler içerisinden geçmediği için olası tıkanmalar önlenmiş olur.

ICP-OES için Babington sisleştircinin geliştirilmiş bir türü kullanılır. Bu tipte çözelti V-şekilli tüp içerisinden geçer ve numune deliğinin altından sürekli olarak geçen bir gaz yardımıyla darbe uygulayıcıya gönderilir.

Ultrasonik sisleştirciler

Burada numune çözeltileri dedektör bir tabaka üzerine gönderilir (Şekil 2.9). Piezoelektrik bir membran dedektör tabaka olarak görev yapar ve 1 MHz lik RF enerjisi uygulamasıyla yüksek enerjide titreşim yapar. Numune çözeltisi hızlıca titreşen dedektör üzerine geldiğinde parçacık büyüklüğü iyi olan damlacıklar haline geçer. Damlacıklar ICP' ye gitmeden önce, bir gaz buharı ile muamele edilir ve ısıtıcı/yoğunlaştırıcı yardımıyla çözücüsü uzaklaştırılır.



Şekil 2.9. Ultrasonik sisleştirciler [37]

Ultrasonik Sisleştirciler oldukça başarılı tayin edebilme gücüne sahiptir fakat özellikle yüksek tuz içeriği olan çözeltilerde gösterdikleri kararsızlıkları ve çözücünün uzaklaştırılma mecburiyeti dezavantajlarındandır.

Elektrotermal buharlaşma

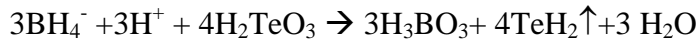
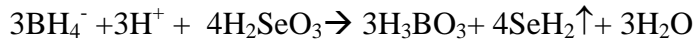
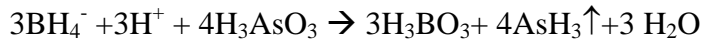
Elektrotermal buharlaşmada, katı ya da sıvı haldeki numunenin küçük bir miktarı bir iletken üzerine yerleştirilir (örneğin karbon çubuk ya da tantal tel). İletken buhar elde edebilmek için sürekli olarak ısıtılır, oluşan buhar ise ICP' ye enjektör gazı ile taşınır. Yeterli düzeyde ısıtma sağlanırsa, çözücü, ortam ve analitin ayrılması başarı ile sağlanmaktadır.

Gaz numunelerinin girişi

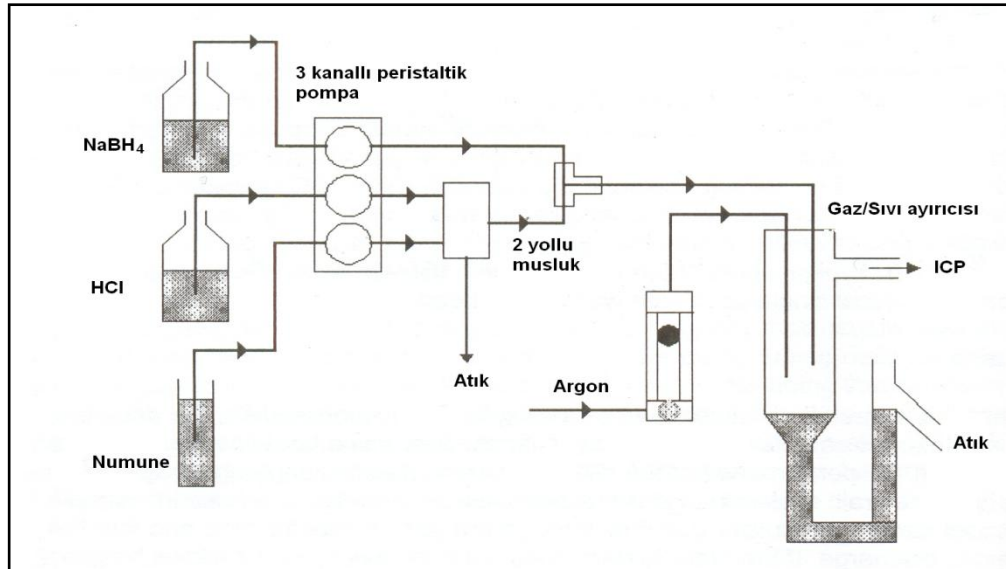
Gaz numuneleri herhangi bir işleme tabii tutulmadan doğrudan ICP' ye gönderilebilirler.

Hidrür oluşumu

Hidrür oluşumu, arsenik, antimon, selenyum ve bizmut gibi uçuculuğu düşük elementleri uçucu hidrürlerine dönüştürerek gaz halinde plazmaya göndermek suretiyle daha düşük gözlenebilirlik sınırlarına ulaşmayı amaçlayan bir tekniktir. Bu teknikte; analit buhar fazına hidrürü halinde gönderilir. Bu teknikte numune hazırlığı, asitlik ve kullanılan reaktif miktarı elementten elemente değişmektedir. Hidrür oluşumu ile aynı anda bir elementin analizi yapılabilmektedir.



Hidrür oluşumu yukarıdaki gibi tepkimelerle meydana gelmektedir.



Şekil 2.10. Hidrür oluşturma sistemi [37]

Soğuk buhar oluşumu

Cıva oda sıcaklığında bile buharlaşabilen tek metal olduğundan atomlaşması için atomlaştırıcıya dışarıdan ısı enerjisi verilmesi gerekmez. Bu nedenle özellikle cıva analizi için soğuk buhar yöntemi olarak bilinen bir atomlaştırma yöntemi geliştirilmiştir. Cıva analizi yapılacak çözeltiliye SnCl_2 veya NaBH_4 eklenerek metalik hale indirgenir. Cıva, inert gaz akımıyla atomlaşma odasına gönderilir.

Katı numune girişi

Katı numune girişi, sıvılara ait yapılan araştırmalar kadar ayrıntılı araştırılmamıştır. Kalibrasyon, numune ortamı ve analitik performans göz önüne alındığında bazı tekniklerin zorluğu vardır. Buna rağmen, doğrudan giriş, ark ya da kıvılcım kaynaklı aletler, elektrotermal buharlaştırma ve lazer aşındırma uygulamaları katı numune girişi için başarılı olarak uygulanmaktadır.

Lazer aşındırma

Bu teknikte, odaklanmış lazer demeti formundaki enerji numuneye uygulanır ve lazer maddenin buharlaşmasını ve yüzeyden uzaklaşmasını sağlar. Buhar ve yüzeyden ayrılan tanecikler plazmaya argon buharı ile taşınır. Bu teknik lazerin odaklanma özelliği ile oldukça küçük miktarların çalışılmasına ve mikro analizlerin gerçekleştirilmesi için kullanılan bir yöntemdir.

Ark ve kıvılcım aşındırma

Bu teknikte, boşalımın numune yüzeyi ile etkileşimi sonucu buhar oluşur ve madde ICP' ye buhar halinde taşınır. İki tip boşalım mevcuttur; ark ve kıvılcım. Boşalım kaynakları oksijen olmayan ortamda çalışırlar. Başarılı aşındırma için; numune iletken olmalıdır ve numune ile elektrot arasında tekrar oluşabilir bir boşalım olabildiği sürece numune herhangi bir fiziksel yapıda olabilir.

Doğrudan numune girişi

Bu teknik numunenin bir sonda üzerinden ICP' ye doğrudan gönderildiği metottur. Numunenin hızlıca ısıtılması, ICP içerisinde analit türlerinin buharlaşması ile sonuçlanır. Bu teknik ile yüksek hassasiyet sağlanır. Katı madde bir sonda içerisinde yerleştirilmeden önce, toz haline dönüştürülür ya da parçalar haline bölünür. Sondalar, grafit, tantal ya da tungsten gibi maddelerden yapılır. Veriler zamana bağlı şiddetler olarak toplanır.

2.3.6. Girişimler

Mevcut analitik tekniklerin hiçbiri için girişim tamamen yoktur denilemez. Belirli bir analiz için tercih edilen cihaz, o analize ait gerekliliklere sahip olmalıdır. ICP-OES tekniğine ait bazı temel girişimler aşağıda anlatılmaktadır.

Ortam girişimi

Numune giriş sisteminin etkinliği, yüzey gerilimi, viskozite ve numunedeki çözülmüş katı madde miktarı ile ilgilidir. Numune ve standart çözeltiler arasındaki bu farklılıklar sisleştirci alım hızı ve plazmaya transfer olan maddenin etkinliğinde farklılıklar meydana getirebilir. Bu etkiler analiz sonuçlarında dalgalanmalar meydana getirir. ICP analizlerinde en iyi sonuçlar için, numune içerisindeki toplam çözülmüş katı madde içeriği en fazla %0,5 seviyesinde olmalıdır. Bu seviyeden yüksek düzeylerde sisleştircide tıkanma meydana gelir ve düzenli temizlik gereklidir. Ortam girişimleri, ortam benzetilmesi ya da iç standart veya standart ekleme metotlarının kullanımı ile giderilebilir.

Kimyasal ve fiziksel girişimler

Argon plazmanın sahip olduğu yüksek sıcaklık nedeniyle (10000 K) ICP' deki kimyasal girişimler engellenmiş olur. Bu sıcaklık birçok kimyasal bağın

parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrışması için oldukça yeterlidir. Plazma oksijen içermemektedir.

Fiziksel girişimler; numune tüketimi, numune taşınma hızında değişimler ve damlacık oluşum işlemi nedeniyle oluşur. Tüketim hızı oldukça küçük olduğundan, bu işlemlerin ICP üzerinde belirgin bir etkileri yoktur.

ICP' de numune akış hızı peristaltik pompa ile kontrol edilir. Bu sayede fiziksel girişimler en aza düşürülür ve numune alım hızı numune viskozitesinden bağımsız hale gelir.

İyonlaşma girişimleri

İyonlaşma girişimleri, numune içerisinde analit haricindeki türlerin elektron alışverişinden ve bu yolla tayin edilecek türlerin atom ya da iyon değişimlerinin değişmesinden kaynaklanır. İyonlaşmış argon gazının sahip olduğu zengin elektron doğası, yüksek sıcaklık ortamının iyonlaştırma etkisini tamponlar. Böylece ICP' de oluşan iyonlaşma oranı sabit kalır.

Spektral ya da zemin değer girişimleri

Zemin değer girişimleri, uyarma kaynağının analitin dalga boyunda ışık yayması ile oluşur. Spektral girişimler ise, bir numunedeki herhangi bir elementin analitin dalga boyuna yakın seviyede emisyon hattına sahip olduğu durumlarda oluşur. Üç tip spektral girişim vardır; ışığın dağılması, kısmi üst üste binme, hat genişlemesi veya doğrudan üst üste binmedir.

Girişimler; ortam, çözücü, hava ve diğer gazlardan kaynaklanan istenmeyen emisyonlarından oluşabilir.

Spektral girişimler, doğru dalga boyu seçimi, zemin değer düzeltmesi ve girişim yapan elementin uzaklaştırılması ile en aza düşürülebilir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Cihaz ve Malzemeler

3.1.1 ICP-OES cihazı ve çalışma koşulları

ICP-OES Cihazı: Perkin Elmer Optima 5300 DV Model

Monokromatör: Yüksek enerjili eşel bazlı optima polikromatör (200 nm' de 0,006 nm çözünürlük ölçülmüştür)

Optik ağ: 79 hat/mm

Dedektör: SCD

Sisleştirici: Eş merkezli

Sprey bölmesi: Siklonik

RF jeneratörü: 40 MHz

RF 1300 W – (Soğuk buhar sisteminde 1400 W)

Plazma gaz akışı(Ar): 15 L/min – (Soğuk buhar sisteminde : 17 L/min)

Yardımcı gaz akışı(Ar): 0,2 L/ min – (Soğuk buhar sisteminde : 0,2 L/min)

Sisleştirici gaz akışı(N₂): 0,80 L/ min – (Soğuk buhar sisteminde : 0,45 L/min)

Pompa hızı: 2,0 mL/min – (Soğuk buhar sisteminde : 1,50 mL/min)

3.1.2. Ultra saf su cihazı

Innovation marka ultra saf su sistemi (18,3 MΩ.cm=0,055 µS/cm).

3.1.3. Mikrodalga fırın

Biyolojik türlerin çözünürleştirilmesinde, Berghoff Speedwave MWS-3+ model mikro dalga parçalama sistemi ve DAP-60 teflon çözme kabı kullanıldı.



Resim 3.1. Mikrodalga fırın [37]

3.1.4. Numuneler

Çalışmada iki farklı istasyon seçildi. Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens L.*) yaprağı ve toprak, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi ön bahçesinden ve Gazi Üniversitesi Rektörlük binası arka bahçesinden temin edildi. Ankara Üniversitesi ön bahçesinden alınan örnekler Tandoğan- Beşevler arasında olup trafik yoğunluğu yüksektir. Gazi Üniversitesi bahçesinden alınan örnekler ise trafiğin yoğun olduğu Konya yolu civarındadır.

Örnekler 2007 Ocak- 2007 Aralık boyunca aylık periyotlar halinde her ayın 15'inde toplandı ve bu istasyonlardan alınan örnekler üzeri etiketli kilitli poşetlere kondu. Örneklerin alındığı tarihler not edildi.

3.2. Reaktifler, Çözeltiler ve Hazırlanmaları

Deneyleerde, analitik saflıkta kimyasal maddeler, çözücüler (BDH ve Merck) ve ultra saf su kullanılmıştır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler cam (amber) balon jöjelerde saklandı.

3.2.1. Sodyum borhidrür (NaBH_4) çözeltisinin hazırlanması; %2 (m/v)' lik

2 g NaBH_4 (Merck) ve 10 g NaOH (Sigma) tartılır, suda çözülerek hacim 1 L' ye tamamlandı.

3.2.2. Hidroklorik asit (HCl) çözeltisinin hazırlanması; %5 (v/v)' lik

50 mL derişik HCl (Riedel) alınır ve ultra saf su ile hacim 1 L' ye tamamlandı.

3.2.3. Potasyum permanganat (KMnO_4) çözeltisinin hazırlanması; %5 (m/v)' lik

5 g potasyum permanganat (Merck) alınır ve ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

3.2.4. Standart referans madde

Standart referans madde olarak GBW 07605 çay yaprağı ve NIST 2711 Montana toprağı kullanıldı.

3.2.5. Kalibrasyon çözeltileri

Kalibrasyon çözeltileri, ICP-OES için 1000 ppm lik (Merck) çözeltilerden seyreltilerek hazırlandı. Numunedeki derişimlerine göre elementler gruplara ayrılarak Çizelge 3.1'deki standart çözeltiler kullanıldı.

Çizelge 3.1. Elementlerin derişimlerine göre sınıflandırılması

Standart	Cd (Yaprak) ($\mu\text{g/L}$)	Cd (Toprak) ($\mu\text{g/L}$)	Cu ($\mu\text{g/L}$)	Pb ($\mu\text{g/L}$)	Hg ($\mu\text{g/L}$)
ST1	2	20	50	250	5
ST2	4	40	100	500	10
ST3	6	60	150	750	15
ST4	8	80	200	1000	20

1000 ppm'lik (Merck) çözeltilerden seyreltilerek 100 ppm'lik standart çözeltiler hazırlandı. Daha sonra 100 ppm'lik standart çözeltiler seyreltilerek Cd için 200 ppb, ve Hg için 500 ppb'lik ara stok çözeltiler hazırlandı. Kalibrasyon çözeltileri bu ara stok çözeltilerin belirli oranlarda seyreltilmesiyle hazırlandı. Cu ve Pb için ara stok çözelti kullanılmadı.

3.3. Uygulanan İşlemler

3.3.1. Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens L.*) yaprağı ve toprağın çözünürleştirilmesi

Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens L.*) yaprağı ve toprak agat havanında iyice ezildi. Etüvde kurutmak üzere saat camına konuldu (24 saat 120 °C' de kurutuldu). Daha sonra kurutulmuş yaprak ve topraklar sabit tartıma getirilerek 3'er tane yaklaşık 0,2000 ($\pm 0,0001$) g tartıldı.

3.3.2. Mikrodalga fırında numuneleri çözünürleştirme metodunun optimizasyonu

Yaprak için önerilen çözme metodu

Mikrodalga fırında yaprak numunesini çözünürleştirmenin optimizasyonu için Standart çay yaprağına bitkisel ürünlerin çözünürleştirilme metotları kullanıldı ve yeni bir metot önerildi.

Çizelge 3.2. Standart çay yaprağı için kullanılan sıcaklık programları

YÖNTEM	I. [38] (10 mL HNO ₃)				II. (2 mL HNO ₃ + 3mL H ₂ O ₂)				III. (2 mL HNO ₃ +3 mL H ₂ SO ₄)			
	150	160	190	100	145	170	190	100	140	200	190	100
Sıcaklık(°C)	150	160	190	100	145	170	190	100	140	200	190	100
Çıkış Süresi (min)	5	5	5	1	2	5	2	1	2	5	2	2
Kalma Süresi (min)	10	10	10	10	5	10	15	10	5	10	10	5

Çizelge 3.3. Standart çay yaprağının farklı yöntemlerle elde edilen element derişimleri

-SRM- (GBW 07605-Çay Yaprağı)					
YÖNTEM	ELEMENT	BULUNAN DEĞER (µg/g)	VERİLEN DEĞER (µg/g)	$ \bar{X}-X_t $	$\frac{ts}{\sqrt{N}}$
I. YÖNTEM	Cd	0,034±0,008	0,057±0,008	0,023	0,020
	Cu	9,25±3,12	17,3±1,0	8,05	7,75
	Pb	3,24±0,4	4,4±0,2	1,16	0,99
	Hg	0,009±0,002	0,013±0,001	0,004	0,005
II. YÖNTEM	Cd	0,066±0,011	0,057±0,008	0,009	0,027
	Cu	19,50±4,31	17,3±1,0	2,2	10,7
	Pb	5,14±0,65	4,4±0,2	0,74	1,61
	Hg	0,017±0,003	0,013±0,001	0,004	0,0074
III. YÖNTEM	Cd	0,033±0,007	0,057±0,008	0,024	0,017
	Cu	28,41±4,07	17,3±1,0	11,11	10,10
	Pb	2,79±0,6	4,4±0,2	1,61	1,49
	Hg	0,029±0,005	0,013±0,001	0,016	0,012

Sonuçlar, 3 paralel deney ortalamasına göre, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir. Ortalamaların karşılaştırılmaları %95 güven seviyesinde, S.D. = 2 için t=4,3 alınarak yapılmıştır.

Çizelge 3.3'den görüldüğü gibi yöntem II de Hg, Cd, Cu ve Pb için elde edilen değerlere ait $|\bar{X}-X_t| < ts/\sqrt{N}$ ve diğer yöntemlerde ise $|\bar{X}-X_t| > ts/\sqrt{N}$ olduğundan yaprak çözmek için II. yöntem seçildi.

Yaklaşık 0,2000 (±0,0001) g yaprak numunesine 2 mL HNO₃ ve 3 mL H₂O₂ eklenerek teflon kaplara konuldu. Karışım çalkalandı ve 20 dakika bekletildi. Mikrodalga fırında yukarıdaki sıcaklık programında çözüldü. Çözünürleştirme sonunda teflon kaplar soğumaya bırakıldı. Daha sonra yaprak çözeltileri, ultra saf su ile 50 mL'ye tamamlandı.

Toprak için önerilen çözme metodu

Mikrodalga fırında toprak çözünürleştirmenin optimizasyonu için Standart referans madde (NIST 2711-Montana toprağı) için verilen çözünürleştirilme metotları kullanıldı ve yeni bir metot önerildi.

Çizelge 3.4. Standart toprak için kullanılan sıcaklık programları

YÖNTEM	I. [38] (10 MI; HNO ₃ :HCl=1:3)				II. (2,4 MI HNO ₃ + 7 MI HCl)				III. (10 MI HNO ₃ + 3 MI HCl)			
	180	100	100	100	140	170	190	200	175	185	195	200
Sıcaklık(°C)	180	100	100	100	140	170	190	200	175	185	195	200
Çıkış Süresi (min)	1	1	1	1	5	2	2	2	1	1	1	1
Kalma Süresi (min)	25	10	10	10	15	10	10	10	10	10	10	10

Çizelge 3.5. Standart toprak numunesinde farklı yöntemlerle elde edilen element derişimleri

-SRM- (NIST 2711-Montana Toprağı)					
YÖNTEM	ELEMENT	BULUNAN DEĞER (µg/g)	VERİLEN DEĞER (µg/g)	$ \bar{X}-X_t $	$\frac{ts}{\sqrt{N}}$
I. YÖNTEM	Cd	32,41±2,92	41,70±0,25	9,29	7,25
	Cu	93±7	114±2	21,00	17,38
	Pb	917±84	1162±31	245,00	208,54
	Hg	3,02±1,15	6,25±0,19	3,23	2,86
II. YÖNTEM	Cd	32,43±3,49	41,70±0,25	9,27	8,66
	Cu	88±6	114±2	26,00	14,90
	Pb	834±118	1162±31	328,00	292,95
	Hg	2,29±0,93	6,25±0,19	3,96	2,31
III. YÖNTEM	Cd	43,89±1,45	41,70±0,25	2,19	3,60
	Cu	121±7	114±2	7,00	17,38
	Pb	1276±147	1162±31	114,00	364,94
	Hg	6,58±3,60	6,25±0,19	0,33	8,94

Sonuçlar, 3 paralel deney ortalamasına göre, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir. Ortalamaların karşılaştırılmaları %95 güven seviyesinde, S.D. = 2 için t=4,3 alınarak yapılmıştır.

Çizelge 3.5’de görüldüğü gibi yöntem III de Hg, Cd, Cu ve Pb için elde edilen değerlere ait $|\bar{X}-X_t| < ts/\sqrt{N}$ ve diğer yöntemlerde ise ait $|\bar{X}-X_t| > ts/\sqrt{N}$ olduğundan toprak çözmek için III. yöntem seçildi.

Kurutulup tartılan yaklaşık 0,2000 (±0,0001) g toprak numunesi üzerine 10 mL HNO₃ ve 3mL HF eklendi. Karışım çalkalandı ve 20 dakika bekletildi. Mikrodalga fırında yukarıdaki sıcaklık programında çözüldü.

Çözünürleştirme sonunda teflon kaplar soğumaya bırakıldı. Daha sonra toprak çözeltileri, ultra saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

3.3.3. ICP-OES ile element tayini

Nicel tayin

Numunede emisyon piki veren elementlere ait en uygun dalga boyları seçilerek o dalga boyunda nicel analiz yapıldı. Dalga boyunun seçiminde aynı elemente ait emisyonların gözlenebilme sınırı düşük olanı, sinyal / gürültü oranı veya pik şiddeti yüksek olanı tercih edildi. Bu elementlerden Hg, ICP-OES soğuk buhar sistemiyle tayin edildi.

3.3.4. ICP-OES soğuk buhar sistemiyle cıva tayini

Standartların Hazırlanması: 5-10-15-20 µg/L cıva standartları hazırlandı. Standartlar hazırlanırken seyreltmeler % 5'lik HCl çözeltisi ile yapıldı. Hepsine 2-3 damla KMnO₄ çözeltisi damlatıldı.

Numunelerin Hazırlanması: Numuneler % 5'lik HCl içerecek şekilde hazırlandı. Seyreltmeler % 3'lük HCl çözeltisi ile yapılır. Hepsine 2-3 damla KMnO₄ çözeltisi damlatılır. Hg derişimi soğuk buhar tekniğiyle ölçüldü.

Çizelge 3.6. ICP-OES için cihaz üreticisi tarafından verilen elementlere ait dalga boyları ve gözlenebilme sınırları [39].

ELEMENTLER	ICP-OES ile gözlenebilme sınırı (µg/L)	Seçilen dalga boyları (nm)
Cd	1	228,802
Cu	0,4	327,393
Hg	1	253,652
Pb	10	220,353

3.3.5. Standart referans madde ile ICP-OES'le ölçümün doğruluğunun belirlenmesi

0,2 g civarında standart referans çay (GBW 07605) ve standart referans toprak (NIST 2711) alındı. Standart referans çay ve standart referans toprak için önerilen metotlar kullanılarak ayrı ayrı çözünürleştirme işlemi yapıldı. Standart referans çay ve standart referans toprakta Cd, Hg, Cu ve Pb tayini ICP-OES ile yapıldı (Hg, soğuk buhar sistemiyle ölçüldü). Kalibrasyon standartları hazırlandı.

Standart referans çay yaprağı (GBW 07605) çözeltileri 50 mL'ye, standart referans toprak (NIST 2711-Montana toprağı) çözeltileri ise 100 mL'ye tamamlandı.

4.SONUÇLAR

4.1. Yaprak Örneklerinde 12 Aylık Cd, Cu, Pb ve Hg Derişimleri

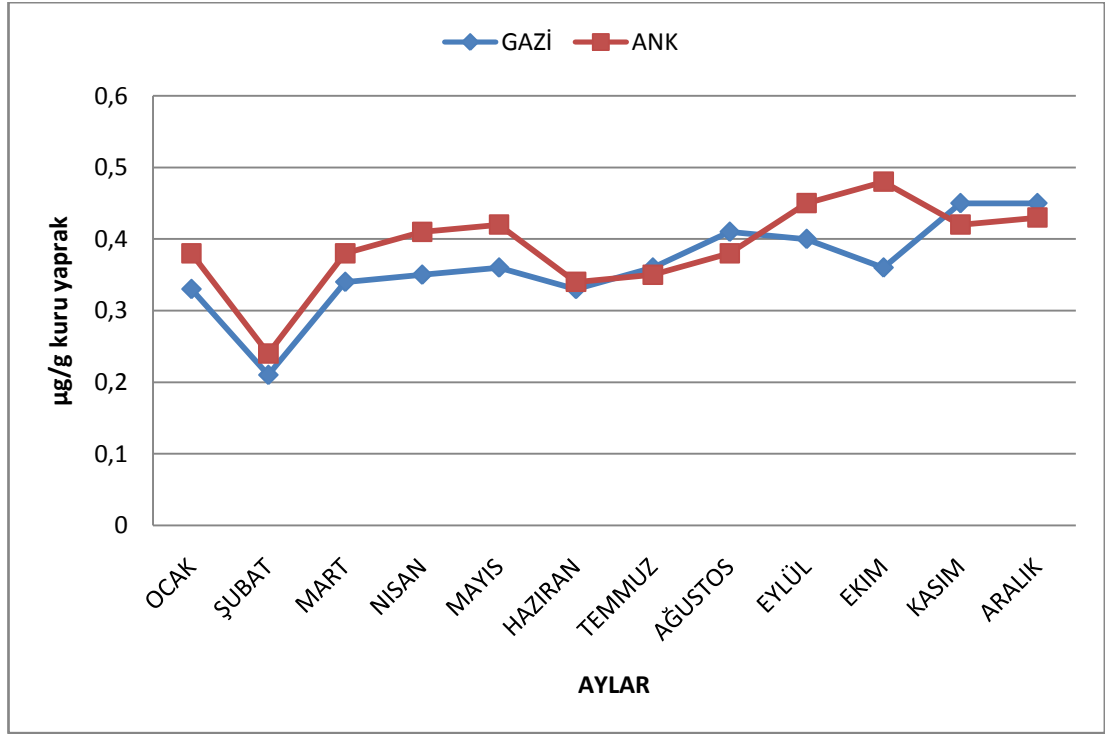
Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yaprağındaki Cd derişimleri 12 aylık olarak, Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yapraklarına ait Cd değerleri

AYLAR	NUMUNE İSTASYONU	Cd (µg/g kuru yaprak)	%BSS	$ \bar{X}_{gazi} - \bar{X}_{ank} $	$t_{S_b} \sqrt{(N1 + N2)/N1 \times N2}$
OCAK	Gazi Ünv.	0,33±0,04	12,12	0,03	0,04
	Ank.Ünv.	0,38±0,04	10,52		
ŞUBAT	Gazi Ünv.	0,21±0,03	14,29		
	Ank.Ünv.	0,24±0,03	12,50		
MART	Gazi Ünv.	0,34±0,03	8,82		
	Ank.Ünv.	0,38±0,05	13,16		
NİSAN	Gazi Ünv.	0,35±0,03	8,57		
	Ank.Ünv.	0,41±0,06	14,63		
MAYIS	Gazi Ünv.	0,36±0,04	11,11		
	Ank.Ünv.	0,42±0,05	11,91		
HAZİRAN	Gazi Ünv.	0,33±0,04	12,12		
	Ank.Ünv.	0,34±0,05	14,71		
TEMMUZ	Gazi Ünv.	0,36±0,03	8,33		
	Ank.Ünv.	0,35±0,03	8,57		
AĞUSTOS	Gazi Ünv.	0,41±0,05	12,20		
	Ank.Ünv.	0,38±0,04	10,53		
EYLÜL	Gazi Ünv.	0,40±0,06	15,00		
	Ank.Ünv.	0,45±0,04	8,89		
EKİM	Gazi Ünv.	0,36±0,03	8,33		
	Ank.Ünv.	0,48±0,06	12,50		
KASIM	Gazi Ünv.	0,45±0,07	15,56		
	Ank.Ünv.	0,42±0,01	2,38		
ARALIK	Gazi Ünv.	0,45±0,03	6,67		
	Ank.Ünv.	0,43±0,02	4,65		

Sonuçlar, 3 paralel deney ortalamasına göre, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir. Ortalamaların karşılaştırılmaları %95 güven seviyesinde, S.D. = 22 için t=1,717 alınarak yapılmıştır.

Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yaprağındaki Cd derişimleri 12 aylık olarak, Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yapraklarına ait yıllık Cd değerleri

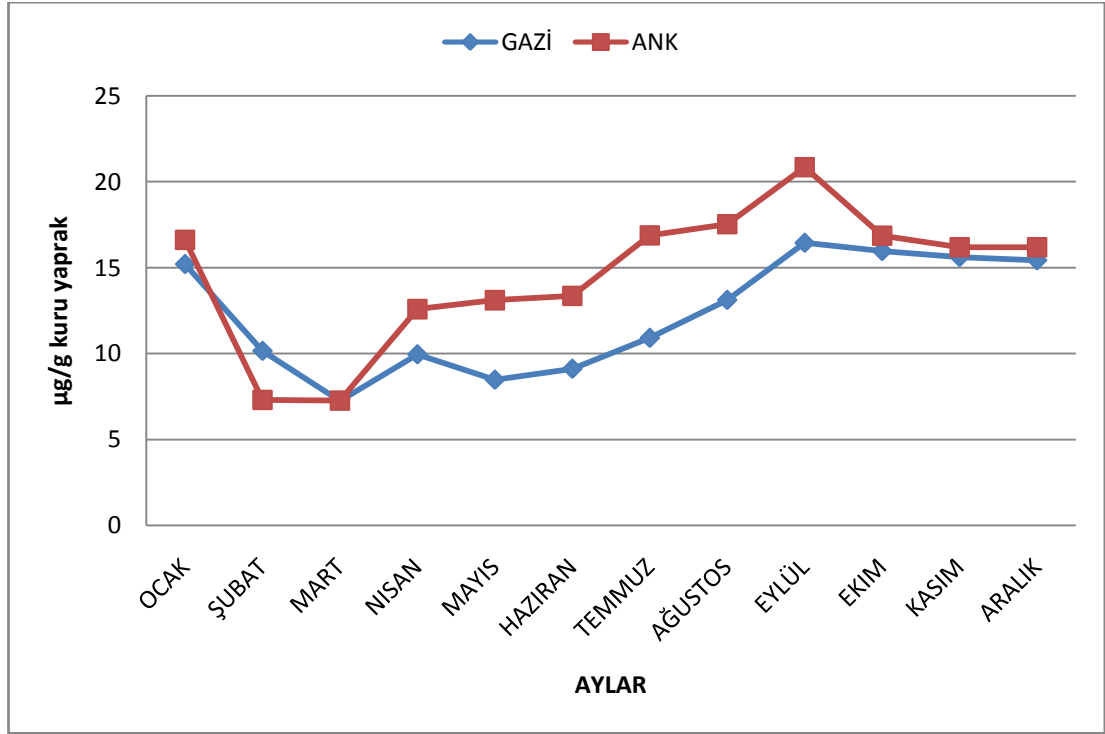
Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yaprağındaki Cu derişimleri 12 aylık olarak, Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yapraklarına ait Cu değerleri

AYLAR	NUMUNE İSTASYONU	Cu (µg/g kuru yaprak)	%BSS	$ \bar{X}_{gazi} - \bar{X}_{ank} $	$t_{S_b} \sqrt{(N1 + N2)/N1 \times N2}$
OCAK	Gazi Ünv.	15±2	13,33	2,19	2,54
	Ank.Ünv.	17±3	17,65		
ŞUBAT	Gazi Ünv.	10,2±0,6	5,88		
	Ank.Ünv.	7,3±0,8	10,96		
MART	Gazi Ünv.	7,3±0,9	12,33		
	Ank.Ünv.	7,3±0,2	2,74		
NİSAN	Gazi Ünv.	10,5±1,5	14,29		
	Ank.Ünv.	13±2	15,39		
MAYIS	Gazi Ünv.	9±1	11,11		
	Ank.Ünv.	13±2	15,39		
HAZİRAN	Gazi Ünv.	9,1±0,2	2,20		
	Ank.Ünv.	13,4±0,4	2,99		
TEMMUZ	Gazi Ünv.	10,9±0,2	1,84		
	Ank.Ünv.	16,9±0,2	1,18		
AĞUSTOS	Gazi Ünv.	13±0,3	2,31		
	Ank.Ünv.	18±2	11,11		
EYLÜL	Gazi Ünv.	16,5±0,8	4,85		
	Ank.Ünv.	20±1	5,00		
EKİM	Gazi Ünv.	16±0,6	3,75		
	Ank.Ünv.	16,9±0,7	4,14		
KASIM	Gazi Ünv.	16±2	12,50		
	Ank.Ünv.	16±1	6,25		
ARALIK	Gazi Ünv.	15±1	6,67		
	Ank.Ünv.	16±2	12,50		

Sonuçlar, 3 paralel deney ortalamasına göre, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir. Ortalamaların karşılaştırılmaları %95 güven seviyesinde, S.D. = 22 için t=1,717 alınarak yapılmıştır.

Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yaprağındaki Cu derişimleri 12 aylık olarak, Şekil 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yapraklarına ait yıllık Cu değerleri

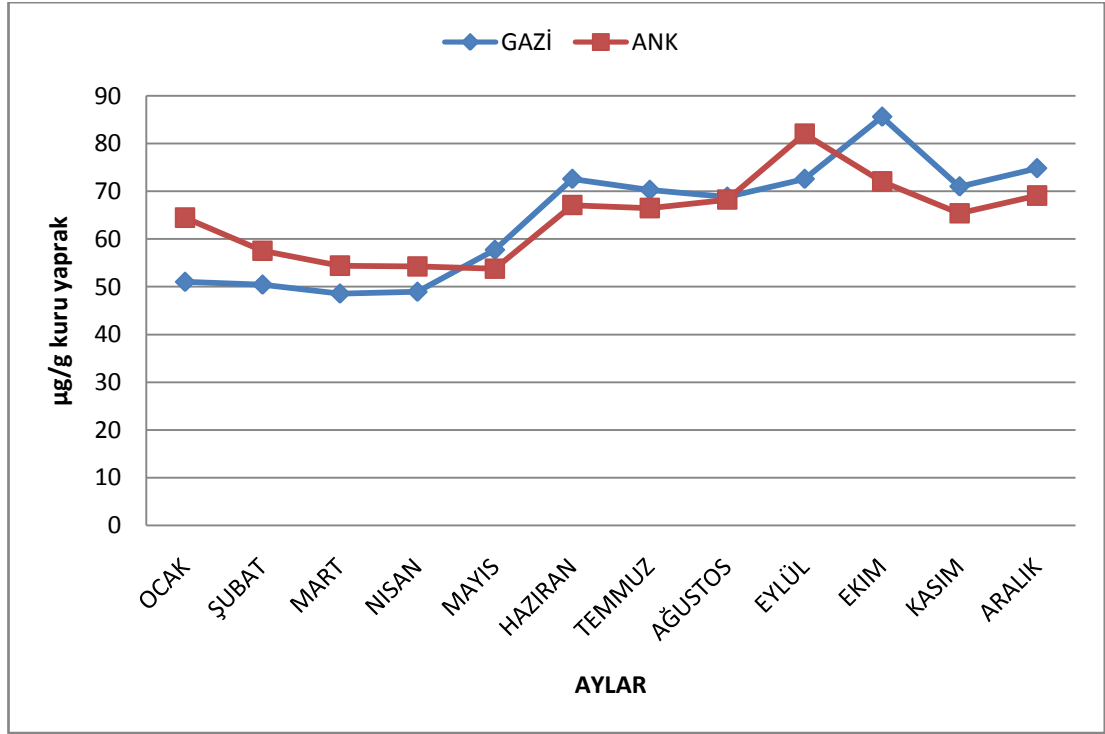
Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yaprağındaki Pb derişimleri 12 aylık olarak, Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yapraklarına ait Pb değerleri

AYLAR	NUMUNE İSTASYONU	Pb (µg/g kuru yaprak)	%BSS	$ \bar{X}_{gazi} - \bar{X}_{ank} $	$t_{S_b} \sqrt{(N1 + N2)/N1 \times N2}$
OCAK	Gazi Üniv.	51±5	9,80	0,27	5,89
	Ank.Ünv.	65±7	10,77		
ŞUBAT	Gazi Üniv.	50±1	2,00		
	Ank.Ünv.	58±2	3,45		
MART	Gazi Üniv.	48,5±0,8	1,65		
	Ank.Ünv.	54,5±0,3	0,55		
NİSAN	Gazi Üniv.	49±7	14,29		
	Ank.Ünv.	54±8	14,82		
MAYIS	Gazi Üniv.	58±4	6,90		
	Ank.Ünv.	54±4	7,41		
HAZİRAN	Gazi Üniv.	73±4	5,48		
	Ank.Ünv.	67±2	2,99		
TEMMUZ	Gazi Üniv.	70±4	5,71		
	Ank.Ünv.	67±3	4,48		
AĞUSTOS	Gazi Üniv.	69±7	10,15		
	Ank.Ünv.	69±3	4,35		
EYLÜL	Gazi Üniv.	73±3	4,11		
	Ank.Ünv.	82±5	6,10		
EKİM	Gazi Üniv.	86±3	3,49		
	Ank.Ünv.	72±5	6,94		
KASIM	Gazi Üniv.	71±6	8,45		
	Ank.Ünv.	65±1	1,54		
ARALIK	Gazi Üniv.	74,8±0,4	0,54		
	Ank.Ünv.	69±6	8,70		

Sonuçlar, 3 paralel deney ortalamasına göre, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir. Ortalamaların karşılaştırılmaları %95 güven seviyesinde, S.D. = 22 için t=1,717 alınarak yapılmıştır.

Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yaprağındaki Pb derişimleri 12 aylık olarak, Şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yapraklarına ait yıllık Pb değerleri

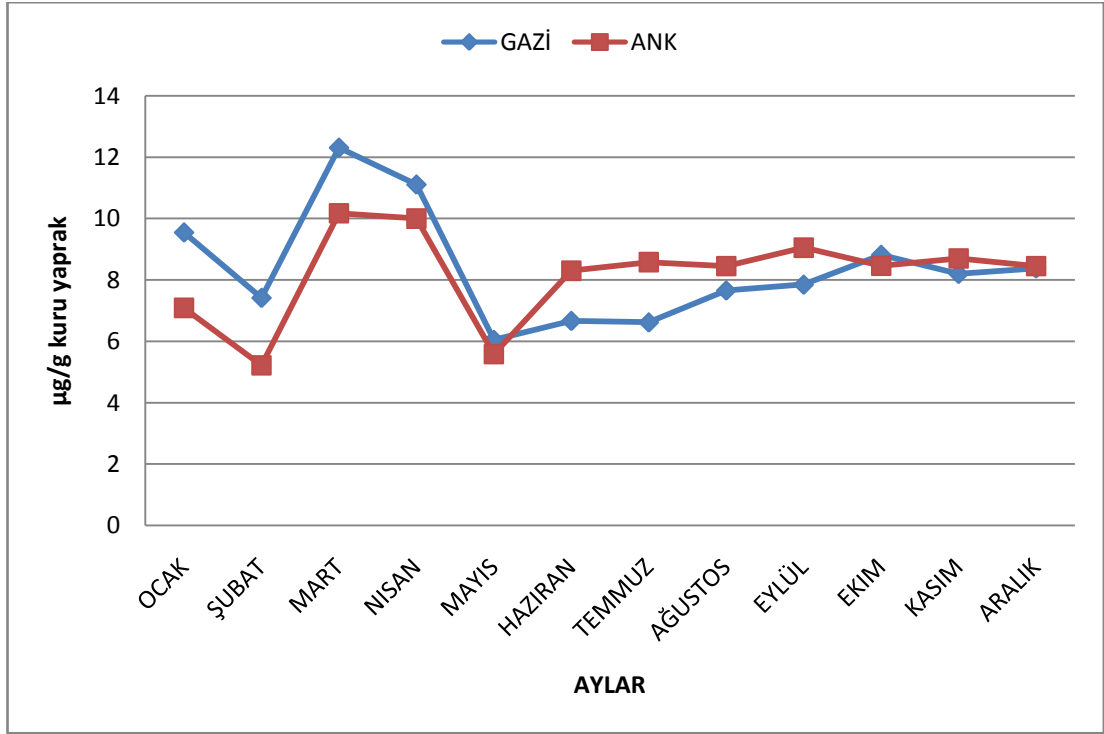
Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yaprağındaki Hg derişimleri 12 aylık olarak, Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yapraklarına ait Hg değerleri

AYLAR	NUMUNE İSTASYONU	Hg (µg/g kuru yaprak)	%BSS	$ \bar{X}_{gazi} - \bar{X}_{ank} $	$t_{S_b, \sqrt{(N1 + N2)/N1 \times N2}}$
OCAK	Gazi Ünv.	10±1	10,00	0,07	0,28
	Ank.Ünv.	7±1	14,29		
ŞUBAT	Gazi Ünv.	7,4±0,5	6,76		
	Ank.Ünv.	5,2±0,7	13,46		
MART	Gazi Ünv.	12,3±0,7	5,69		
	Ank.Ünv.	10,2±0,4	3,92		
NİSAN	Gazi Ünv.	11,1±0,6	5,41		
	Ank.Ünv.	10±1	10,00		
MAYIS	Gazi Ünv.	6,1±0,4	6,56		
	Ank.Ünv.	5,6±0,2	3,57		
HAZİRAN	Gazi Ünv.	6,7±0,6	8,96		
	Ank.Ünv.	8,3±0,2	2,41		
TEMMUZ	Gazi Ünv.	6,6±0,4	6,07		
	Ank.Ünv.	8,6±0,4	4,65		
AĞUSTOS	Gazi Ünv.	7,66±0,05	0,65		
	Ank.Ünv.	8,5±0,4	4,71		
EYLÜL	Gazi Ünv.	7,9±0,4	5,06		
	Ank.Ünv.	9,1±0,4	4,40		
EKİM	Gazi Ünv.	8,8±0,5	5,68		
	Ank.Ünv.	8,5±0,5	5,88		
KASIM	Gazi Ünv.	8,2±0,9	10,98		
	Ank.Ünv.	8,7±0,5	5,75		
ARALIK	Gazi Ünv.	8,4±0,5	5,95		
	Ank.Ünv.	9±1	11,11		

Sonuçlar, 3 paralel deney ortalamasına göre, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir. Ortalamaların karşılaştırılmaları %95 güven seviyesinde, S.D. = 22 için t=1,717 alınarak yapılmıştır.

Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yaprağındaki Hg derişimleri 12 aylık olarak Şekil 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Anadolu Şimşiri (*Buxus Sempervirens*) yapraklarına ait yıllık Hg değerleri

4.2. Toprak Örneklerinde 12 Aylık Cd, Cu, Pb ve Hg Derişimleri

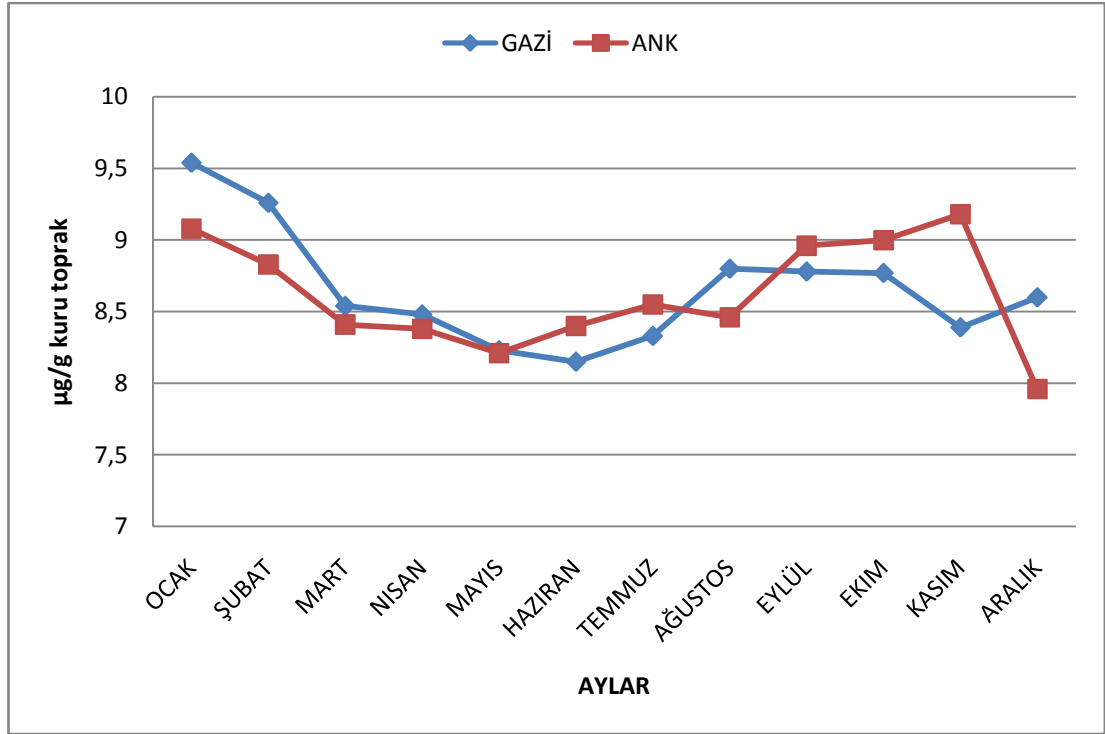
Toprak örneklerine ait Cd derişimleri 12 aylık olarak, Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Toprak örneklerine ait Cd değerleri

AYLAR	NUMUNE İSTASYONU	Cd (µg/g kuru toprak)	%BSS	$ \bar{X}_{gazi} - \bar{X}_{ank} $	$t_{s_b} \sqrt{(N1 + N2)/N1 \times N2}$
OCAK	Gazi Ünv.	9,5±0,7	7,37	0,07	0,28
	Ank.Ünv.	9,1±0,5	5,50		
ŞUBAT	Gazi Ünv.	9,3±0,5	5,38		
	Ank.Ünv.	8,8±0,4	4,55		
MART	Gazi Ünv.	8,5±0,9	10,59		
	Ank.Ünv.	8,4±0,9	10,71		
NİSAN	Gazi Ünv.	9±1	11,11		
	Ank.Ünv.	8,4±0,8	9,52		
MAYIS	Gazi Ünv.	8,2±0,6	7,32		
	Ank.Ünv.	8,2±0,9	10,98		
HAZİRAN	Gazi Ünv.	8,2±0,6	7,32		
	Ank.Ünv.	8,4±0,4	4,76		
TEMMUZ	Gazi Ünv.	8,3±0,2	2,41		
	Ank.Ünv.	8,6±0,2	2,33		
AĞUSTOS	Gazi Ünv.	8,8±0,5	5,68		
	Ank.Ünv.	8,5±0,3	3,53		
EYLÜL	Gazi Ünv.	8,8±0,4	4,55		
	Ank.Ünv.	9±1	11,11		
EKİM	Gazi Ünv.	8,8±0,3	3,41		
	Ank.Ünv.	9±0,2	2,22		
KASIM	Gazi Ünv.	8,4±0,3	3,57		
	Ank.Ünv.	9,2±0,9	9,78		
ARALIK	Gazi Ünv.	8,6±0,3	3,49		
	Ank.Ünv.	7,96±0,07	0,88		

Sonuçlar, 3 paralel deney ortalamasına göre, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir. Ortalamaların karşılaştırılmaları %95 güven seviyesinde, S.D. = 22 için t=1,717 alınarak yapılmıştır.

Toprak örneklerine ait Cd derişimleri 12 aylık olarak, Şekil 4.5.'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Toprak örneklerine ait yıllık Cd değerleri

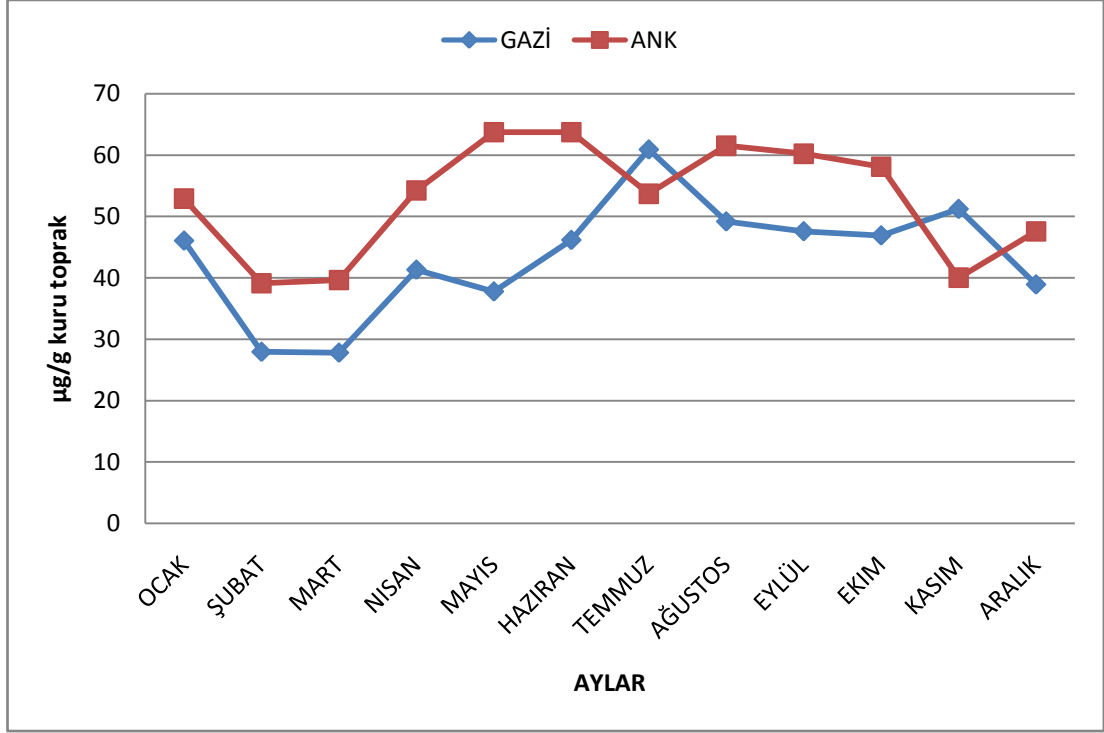
Toprak örneklerine ait Cu derişimleri 12 aylık olarak, Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Toprak örneklerine ait Cu değerleri

AYLAR	NUMUNE İSTASYONU	Cu (µg/g kuru toprak)	%BSS	$ \bar{X}_{gazi} - \bar{X}_{ank} $	$t_{s_b} \sqrt{(N1 + N2)/N1 \times N2}$
OCAK	Gazi Üniv.	46±2	4,35	9,50	6,57
	Ank. Üniv.	53±1	1,89		
ŞUBAT	Gazi Üniv.	28±2	7,14		
	Ank. Üniv.	39±1	2,56		
MART	Gazi Üniv.	28±1	3,57		
	Ank. Üniv.	40±2	5,00		
NİSAN	Gazi Üniv.	41±3	7,32		
	Ank. Üniv.	54±3	5,56		
MAYIS	Gazi Üniv.	38±2	5,26		
	Ank. Üniv.	64±4	6,25		
HAZİRAN	Gazi Üniv.	46±1	2,17		
	Ank. Üniv.	64±4	6,25		
TEMMUZ	Gazi Üniv.	61±4	6,56		
	Ank. Üniv.	54±2	3,70		
AĞUSTOS	Gazi Üniv.	49±2	4,08		
	Ank. Üniv.	62±2	3,23		
EYLÜL	Gazi Üniv.	48±1	2,08		
	Ank. Üniv.	60±2	3,33		
EKİM	Gazi Üniv.	47±3	6,38		
	Ank. Üniv.	58±2	3,45		
KASIM	Gazi Üniv.	51±2	3,92		
	Ank. Üniv.	40±3	7,50		
ARALIK	Gazi Üniv.	39±3	7,69		
	Ank. Üniv.	48±2	4,17		

Sonuçlar, 3 paralel deney ortalamasına göre, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir. Ortalamaların karşılaştırılmaları %95 güven seviyesinde, S.D. = 22 için $t=1,717$ alınarak yapılmıştır.

Toprak örneklerine ait Cu derişimleri 12 aylık olarak, Şekil 4.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Toprak örneklerine ait yıllık Cu değerleri

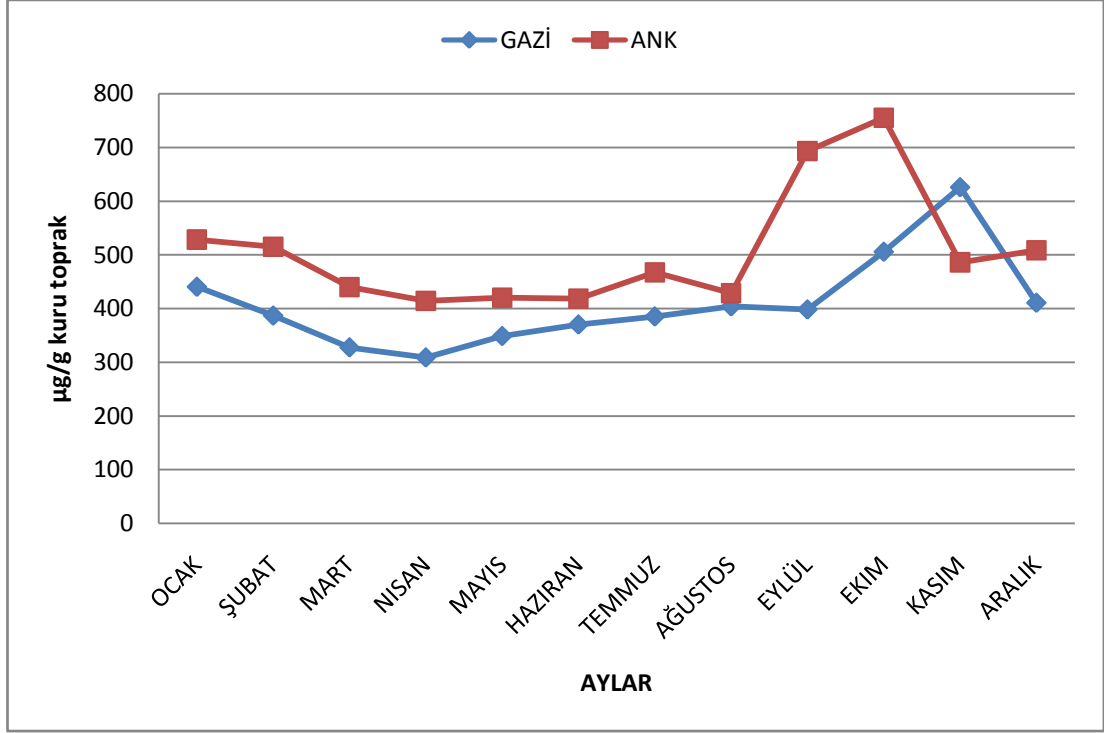
Toprak örneklerine ait Pb derişimleri 12 aylık olarak, Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Toprak örneklerine ait Pb değerleri

AYLAR	NUMUNE İSTASYONU	Pb (µg/g kuru toprak)	%BSS	$ \bar{X}_{gazi} - \bar{X}_{ank} $	$t_{s_b} \sqrt{(N1 + N2)/N1 \times N2}$
OCAK	Gazi Üniv.	441±15	3,40	96,58	69,07
	Ank.Ünv.	528±30	5,68		
ŞUBAT	Gazi Üniv.	387±23	5,94		
	Ank.Ünv.	515±16	3,11		
MART	Gazi Üniv.	329±24	7,30		
	Ank.Ünv.	440±16	3,64		
NİSAN	Gazi Üniv.	309±12	3,88		
	Ank.Ünv.	414±26	6,28		
MAYIS	Gazi Üniv.	349±17	4,87		
	Ank.Ünv.	420±29	6,91		
HAZİRAN	Gazi Üniv.	371±16	4,31		
	Ank.Ünv.	419±17	4,06		
TEMMUZ	Gazi Üniv.	385±31	8,05		
	Ank.Ünv.	468±23	4,92		
AĞUSTOS	Gazi Üniv.	404±19	4,70		
	Ank.Ünv.	429±15	3,50		
EYLÜL	Gazi Üniv.	399±21	5,26		
	Ank.Ünv.	694±14	2,02		
EKİM	Gazi Üniv.	506±20	3,95		
	Ank.Ünv.	755±35	4,64		
KASIM	Gazi Üniv.	626±35	5,59		
	Ank.Ünv.	486±13	2,68		
ARALIK	Gazi Üniv.	411±17	4,14		
	Ank.Ünv.	508±15	2,95		

Sonuçlar, 3 paralel deney ortalamasına göre, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir. Ortalamaların karşılaştırılmaları %95 güven seviyesinde, S.D. = 22 için $t=1,717$ alınarak yapılmıştır.

Toprak örneklerine ait Pb derişimleri 12 aylık olarak, Şekil 4.7.'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Toprak örneklerine ait 12 aylık Pb değerleri

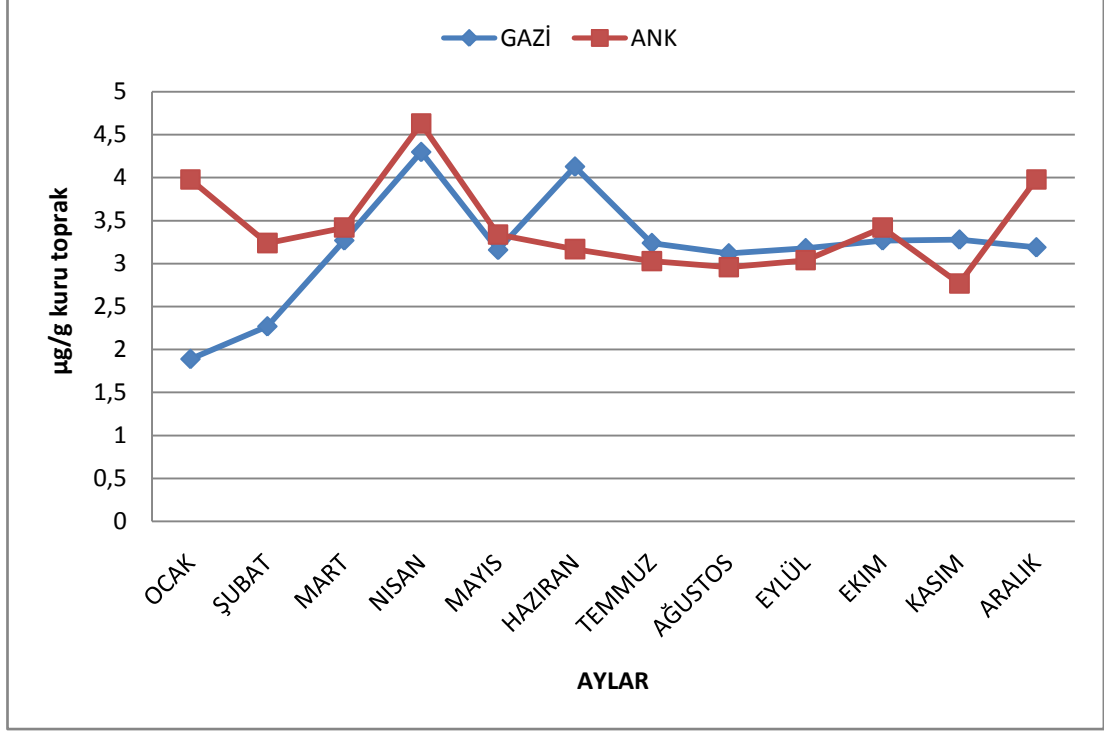
Toprak örneklerine ait Hg derişimleri 12 aylık olarak, Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Toprak örneklerine ait Hg değerleri

AYLAR	NUMUNE İSTASYONU	Hg (µg/g kuru toprak)	%BSS	$ \bar{X}_{gazi} - \bar{X}_{ank} $	$t_{s_b} \sqrt{(N1 + N2)/N1 \times N2}$
OCAK	Gazi Üniv.	1,89±0,07	3,70	0,21	0,42
	Ank.Ünv.	4,0±0,9	22,50		
ŞUBAT	Gazi Üniv.	2,27±0,09	3,97		
	Ank.Ünv.	3,24±0,08	2,47		
MART	Gazi Üniv.	3,3±0,2	6,06		
	Ank.Ünv.	3,42±0,08	2,34		
NİSAN	Gazi Üniv.	4,3±0,2	4,65		
	Ank.Ünv.	4,6±0,2	4,35		
MAYIS	Gazi Üniv.	3,2±0,4	12,50		
	Ank.Ünv.	3,3±0,2	6,06		
HAZİRAN	Gazi Üniv.	4,1±0,3	7,32		
	Ank.Ünv.	3,2±0,1	3,13		
TEMMUZ	Gazi Üniv.	3,24±0,08	2,47		
	Ank.Ünv.	3,0±0,2	6,67		
AĞUSTOS	Gazi Üniv.	3,12±0,09	2,89		
	Ank.Ünv.	3,0±0,1	3,33		
EYLÜL	Gazi Üniv.	3,18±0,09	2,83		
	Ank.Ünv.	3,0±0,2	6,67		
EKİM	Gazi Üniv.	3,3±0,2	6,06		
	Ank.Ünv.	3,42±0,08	2,34		
KASIM	Gazi Üniv.	3,3±0,5	15,15		
	Ank.Ünv.	2,8±0,2	7,14		
ARALIK	Gazi Üniv.	3,2±0,4	12,50		
	Ank.Ünv.	4,0±0,4	10,00		

Sonuçlar, 3 paralel deney ortalamasına göre, ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir. Ortalamaların karşılaştırılmaları %95 güven seviyesinde, S.D. = 22 için $t=1,717$ alınarak yapılmıştır.

Toprak örneklerine ait Hg derişimleri 12 aylık olarak, Şekil 4.8.'de verilmiştir.



Şekil 4.8. Toprak örneklerine ait 12 aylık Hg değerleri

4.3. Metallerin ICP-OES ile Ölçümünün Standart Referans Madde ile Kontrolü

ICP-OES ile ölçümün doğruluğu için standart çay numunesinde ve standart toprak numunesinde elde edilen eser elementlerin nicel tayin sonuçları Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Standart referans madde (GBW 07605 çay numunesi) ile doğruluk analizi

Elementler	SRM de bulunan değerler ($\mu\text{g/g}$)	SRM de verilen değerler ($\mu\text{g/g}$)	% Hata
Cd	0.066 \pm 0,011	0,057 \pm 0,008	+15,79
Cu	19,50 \pm 4,31	17,3 \pm 1,0	+12,72
Pb	5,14 \pm 0,65	4,40 \pm 0,2	+16,82
Hg	0,017 \pm 0,003	0,013 \pm 0,001	+30,77

Sonuçlar, 3 paralel deneyin ortalamasına göre elde edilmiş ve standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

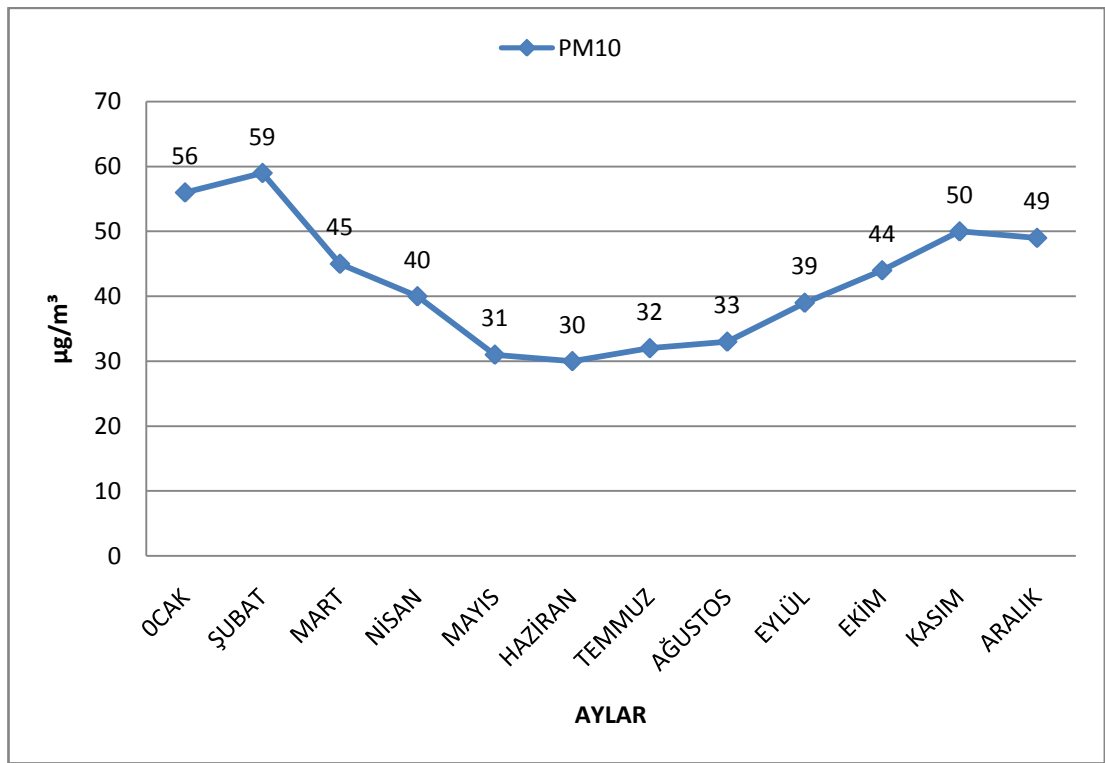
Çizelge 4.10. Standart referans madde (NIST 2711-Montana toprağı) ile doğruluk analizi

Elementler	SRM de bulunan değerler ($\mu\text{g/g}$)	SRM de verilen değerler ($\mu\text{g/g}$)	% Hata
Cd	43,89 \pm 1,45	41,70 \pm 0,25	+5,25
Cu	121 \pm 7	114 \pm 2	+6,14
Pb	1276 \pm 147	1162 \pm 31	+9,81
Hg	6,58 \pm 3,60	6,25 \pm 0,19	+5,28

Sonuçlar, 3 paralel deneyin ortalamasına göre elde edilmiş ve standart sapmaları ile birlikte verilmiştir.

4.4. Ankara Sıhhiye Bölgesinden Alınan PM10 Değerleri

Çalışılan bölgelere yakınlığı nedeniyle havadaki partiküler maddelerin 2007 yılı verileri kullanarak Şekil 4.9 oluşturulmuştur. PM, 10 μm 'den küçük çaplı bütün katı ve sıvı tanecikleri içermektedir. PM10'un bileşiminde ağır metaller de toplam olarak bulunduğundan, deneysel sonuçlarla karşılaştırılmak üzere bu şekil elde edilmiştir.



Şekil 4.9. Ankara Sıhhiye bölgesinden alınan yıllık PM10 ölçümleri
(Bu şekil Refik Saydam Hıfzıssıhha Enstitüsünün 2007 yılı verilerinden elde edilmiştir.)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Şimşir yapraklarının 12 aylık ölçüm sonuçlarına bakıldığında, Cd derişimlerinin her iki farklı yerden alınan örneklerde genelde birbirine benzer sonuçlar olduğu gözlenmektedir. Her iki numune için Cd derişimlerinin yıl içinde 0,21- 0,48 µg/g kuru yaprak aralığında olduğu gözlenmektedir (Çizelge 4.1, Şekil 4.1) Ayrıca, Cd derişimlerinin Ankara Üniversitesi bahçesinden alınan örneklerle, Gazi Üniversitesi bahçesinden alınan örneklerle yapılan istatistiki analizden numunedeki ortalamaların %95 olasılıkla aynı olduğu görülmektedir (Çizelge 4.1). Bu durum her iki bölgedeki şimşir yapraklarının Cd kirliliğinden eşit miktarda etkilendiği şeklinde açıklanabilir. Yıl içindeki Cd derişimleri ise Mart - Mayıs ve Eylül - Ekim dönemlerinde her iki yaprakta diğer zamanlara göre nispeten bir artış göstermektedir.

Şimşir yapraklarında, 12 aylık ölçüm sonuçlarına bakıldığında Cu derişimlerinin her iki bölgeden alınan numunelerde birbirine yakın sonuçlarda olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.2). Her iki bölgeden alınan yapraklardaki Cu derişimlerine ilişkin ortalamaların istatistiksel karşılaştırmalarında ortalamaların %95 olasılıkla aynı olduğu hesaplanmıştır. Her iki numune için Cu derişimleri 7,3–20,0 µg/g kuru yaprak aralığındadır (Çizelge 4.2) Yıl içindeki derişim değişimlerinde ise Eylül-Ekim aylarında daha fazla Cu derişimi olduğu görülmektedir.

Şimşir yapraklarında Pb derişimlerinin 12 aylık değişimi incelendiğinde, her iki bölgeden alınan örneklerdeki derişimler birbirine yakın olduğu görülmektedir(Şekil 4.3). Farklı iki bölgeden alınan numunelerde Pb derişimlerine ilişkin ortalamaların istatistiksel karşılaştırılmasında ortalamaların %95 olasılıkla aynı olduğu hesaplanmıştır. Her iki bölgedeki şimşir bitkisinin Pb kirliliğinden benzer miktarda etkilendiği anlaşılmaktadır. Her iki bölgeden alınan örneklerde Pb derişimleri 48,5–86,0 µg/g kuru yaprak aralığındadır (Çizelge 4.3). Yıl içindeki Pb derişimlerindeki değişimlere bakıldığında, Eylül–Ekim aylarında daha fazla Pb derişimleri gözlenmektedir.

Şimşir yapraklarında Hg derişimlerinin 12 aylık dönem için incelendiğinde, Hg derişimlerinin, her iki bölgeden alınan yapraklarda bir birine yakın sonuçlar gösterdiği gözlenmektedir (Şekil 4.4). Her iki örnekte de Hg derişimlerinin 5,2–12,3 µg/g kuru yaprak aralığında olduğu görülmektedir. Her iki bölgeden alınan yapraklarda Hg derişimlerinin istatistiksel karşılaştırılmalarından %95 olasılıkla ortalamaların aynı olduğu söylenebilir (Çizelge 4.4). Hg derişimlerinin yıl içindeki değişimleri incelendiğinde her iki numune için de Mart–Nisan aylarında diğer aylara göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Toprak numunelerinde Cd derişimlerinin 12 aylık değişimleri incelendiğinde Cd derişimlerinin her iki bölgeden alınan topraklarda yakın derişimlerde olduğu görülmektedir (Şekil 4.5). Her iki örnekte Cd derişimleri 7,96–9,50 µg/g kuru toprak aralığındadır. Her iki bölgeden alınan numunelerde Cd derişimlerinin istatistiksel karşılaştırılmalarında ortalamaların %95 olasılıkla aynı olduğu söylenebilir (Çizelge 4.5). Yıl içindeki derişimlere bakıldığında, Ocak, Şubat aylarında ve Kasım ayında diğer zamanlara göre daha fazla Cd derişimleri gözlenmektedir.

Toprak numunelerinde Cu derişimlerine 12 aylık dönem için her iki bölgeden alınan örneklere bakıldığında, Cu derişimlerinin birbirinden diğer metallere göre farklı olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.6) Her iki örnekte Cu derişimleri, 28–64 µg/g kuru toprak aralığındadır. Her iki bölgeden alınan numunelerde Cu derişimlerinin istatistiksel karşılaştırılmalarında ortalamaların %95 olasılıkla aynı olmadığı söylenebilir (Çizelge 4.6). Yıl içindeki derişimlerin değişimi incelendiğinde Mayıs–Temmuz döneminde toprak örneklerindeki Cu derişimlerinin en fazla olduğu gözlenmektedir.

Toprak numunelerinde Pb derişimlerinin 12 aylık değişimleri incelendiğinde, her iki numune için Pb derişimlerinin yakın olduğu ancak Ankara Üniversitesi bahçesinden alınan numunelerde nispeten daha fazla Pb derişimleri gözlenmiştir (Şekil 4.7). Her iki bölgeden alınan numunelerde Pb derişimlerinin istatistiksel karşılaştırılmalarında ortalamaların %95 olasılıkla aynı olmadığı söylenebilir. Pb derişimleri toprak

örneklerinde 309–755 µg/g kuru toprak aralığındadır (Çizelge 4.7). Yıl içindeki derişim değişimleri incelendiğinde, Eylül, Ekim aylarında Pb derişimleri diğer aylara göre daha fazladır.

Toprak numunelerinde Hg derişimleri 12 aylık süre için incelendiğinde her iki bölgeden alınan örneklerde birbirine yakın derişimlerde Hg olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.8). Hg derişimleri toprak örneklerinde, 1,89–4,60 µg/g kuru toprak aralığındadır. Her iki bölgeden alınan numunelerde Hg derişimlerinin istatistiksel karşılaştırılmalarında ortalamaların %95 olasılıkla aynı olduğu söylenebilir (Çizelge 4.8). Yıl içinde Hg derişimlerinin değişimi incelendiğinde Nisan ve Haziran aylarında Hg derişimlerinin diğer aylara göre daha fazla olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre trafik kaynaklı kirlikten etkilenmeler açısından yapılan karşılaştırmalarda her iki bölgeden alınan örneklerde yaprakların Cd, Cu, Pb ve Hg açısından kirlilikten %95 olasılıkla aynı şekilde etkilendiği söylenebilir. Toprak numunelerinde ise % 95 olasılıkla Cd ve Hg kirliliğinden aynı oranda etkilenirken, Cu ve Pb kirliliğinden Ankara Üniversitesi bahçesinden alınan örnekler Gazi Üniversitesinden alınan örneklerden daha fazla etkilenmiştir.

Bütün metal tayinlerinin hem yaprakta hem de topraktaki örneklerine bakıldığında, havadaki partiküler madde derişiminin en fazla olduğu Şubat ve Kasım aylarına yakın zamanlarda (Şekil 4.9) bazı metal derişimlerinin daha fazla olduğu görülmektedir. PM10 bileşiminin tamamının ağır metallerden oluşmadığı bilinmesine rağmen bazı metal derişimlerinin PM10 ile yakın zamanlarda artışı havadaki derişimlerle bitkilerdeki derişimlerin hatta topraktaki derişimlerin ilgili olduğunu göstermektedir.

Elementler bitkilere çeşitli yollarla girerler. Bitki, kökleri vasıtasıyla topraktan aldığı elementleri yapraklara kadar taşıır. Ayrıca havadaki elementler yağışla veya doğrudan

yapraklardan bitki bünyesine geçebilir. Yağışla yapraklara geçen elementler yapraklar vasıtasıyla bitki bünyesine ulaşabilirler.

Bitkilerde ve topraklarda elementlerin ortalama derişimlerinden bahsetmek zordur. Ancak çeşitli bölgelerde yapılan çok sayıda çalışmaya dayanarak elementlerin bulunma aralığından bahsetmek mümkündür.

Çeşitli çalışmaların karşılaştırılmasıyla kirlenmiş toprakta Cd, Cu, Pb, ve Hg için sırasıyla 0,01–2; 2–250; 2–300; 0,01–0,5 µg/g aralığı verilmiştir. Ayrıca kirlenmiş bitkilerde yapılan çeşitli karşılaştırmalar sonucunda Cd, Cu, Pb ve Hg için sırasıyla 0,1–2,4; 5–20; 0,2–20; 0,005–0,17 µg/g aralıkları verilmiştir [40].

Alınan toprak numunelerindeki Cd, Cu, Pb ve Hg tayinlerine bakıldığında; Cd derişiminin verilen aralığın üst sınırından 2,5 kat, Hg'nin ise verilen aralığın üst sınırından 9 kat fazla olduğu gözlenmektedir. Bu da toprak numunelerinin Cd, Pb ve Hg bakımından kirli olduğu anlamına gelir. Cu ise aralık değerleri içinde kalmıştır.

Şimşir yapraklarında yapılan Cd, Cu, Pb ve Hg tayinlerinden; bitkiler için verilen aralık değerlerinin üst sınırıyla karşılaştırıldığında, Pb'nin üst sınırının yaklaşık 4 katı, Hg'nin ise yaklaşık 70 kat fazla olduğu gözlenmektedir. Cd ve Cu ise normal aralıkta görülmektedir. Bu da şimşir bitkisinin Pb ve Hg bakımından kirli olduğu anlamına gelmektedir.

KAYNAKLAR

1. İnternet: Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü, "Hava Kirliliğine Genel Bakış" <http://www.rshm.gov.tr/hki/pdf/hava.pdf> (2007).
2. Minczewski, J., Chwatowska, J., Dybezynski, R., "Seperation and preconcentration methods in inorganic trace anallsis", *Ellis Horwood*, New York, 12:453-455 (1982).
3. Balcerzak, M., "Sample Digestion Methods fort he Determination of Traces of Precious Metals by Spectrometric Techniques", *Anal. Sci.*, 18: 737-750 (2002)
4. Türkyılmaz, E., "Şimşir (*Buxus sempervirens* L.) Odununun Bazı Morfolojik ve Fiziksel Özellikleri" *V.Ulusal Orman Fakülteleri Öğrenci Kongresi Bildiriler Kitabı*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Trabzon, 18-22 (2004)
5. Kayacık, H., "Orman ve Park Ağaçlarımızın Özel Sistematiği", II. Cilt Angiospermae, II. Baskı *İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları*, İstanbul, 145-148 (1981)
6. Gökmen, H., "Kapalı Tohumlular (Angiospermae)" I. Cilt., *Orman Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü Yayınları*, Sıra No:564, Seri No:53, Ankara, 259-264 (1974)
7. İnternet: "Anadolu Şimşiri" <http://www.helmerts.de/pflanzen/laubgehoeelze/buxus sempervirens blauer heinz.jpg&imgrefurl> (2007)*
8. İnternet: "Anadolu Şimşiri ve Bonsai" <http://www.giardinaggio.it/bonsai/cercailtuobonsai/Bosso/buxus.jpg&imgrefurl> (2007)*
9. İnternet: "Anadolu Şimşiri" <http://www.ruhr-uni-bochum.de/boga/html/Buxus.sempervirens.ja1.jpg&imgrefurl> (2007)*
10. Symne, H., "Mail Box, the Amerikan Boxwood society", *The Boxwood Bultein*, April, No:4, Boyce 24 (1984)
11. Türkyılmaz, E., Vurdu, H., "Şimşirin (*Buxus spp*) Genel Özellikleri" *Gazi Üniversitesi Kastamonu Orman Fakültesi Dergisi*, (3): 165-172 (2003)
12. Baytop, T., "Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi", *Nobel Tıp Kitabevleri*, İstanbul, 393-394 (1999).

13. Roth, L., Daunderer, M., Kormann, K., “Giftpflanzen-Pflanzengifte” **4.uberarbeitete und wesentlich erweiterte Auflage**, Ecomed, Almanya, 101-102 (1994)
14. Li , F., R., Kang, L.,F., Gao, X., Q., Hua, W., Yang,F.,W.ve Hei, W.,L., “Traffic-Related Heavy Metal Accumulation in Soils and Plants in Northwest China”, **Soil & Sediment Contamination**, 16:473–484 (2007).
15. Helena, P., Franc, B., Cvetka, R., C., “Monitoring of Short-Term Metal Deposition by Accumilation in Epiphytic Lichens (*Hypogymnia Physodes* (L.) Nyl.), **Journal of Atmospheric Chemistry**, 49:223-230 (2004).
16. Wannaz, E., D., Carreas, H., A., Pérez, C., A., Pignata, M., L., “Assesmet of heavy metal accumilation in two species of *Tillandsia* in relation to atmospheric emission sources in Argentina”, **Science of the Total Environment**, 361:267-278 (2006).
17. Onder, S., Dursun, S., “Air borne heavy metal pollution of *Cedrus libani* (A. Rich.) in the city centre of Konya (Turkey)”, **Atmospheric Environment**, 40:1122-1133 (2006).
18. Bako, S., P., Funtua, I., I., Ijachi M., “Heavy Metal Content of Some Savana Plant Spesies in Relation to Air Pollution”, **Water, Air, and Soil Pollution** 161: 125-136 (2005).
19. Lu, S., G., Bai, S.,G., Cai, J., B., Xu, C., “ Magnetic properties and heavy metal contents of automobile emission particulates” **J Zhejiang Univ SCI** 6B(8):731-735 (2005).
20. Brandaoa, G., P., de Camposa, R., C., Luna,A., S., “Determination of mercury in gasoline by cold vapor atomic absorption spectrometry with direct reduction in microemulsion media” **B Spectrochimica Acta Part B** 60:625 – 631 (2005).
21. Sharma, K., Singh, R., Barman, S., C., Mishra, D., Kumar, R., Negi, M., P., S., Mandal, S., K., Kisku, G., C., Khan, A., H., Kidwai, M., M., Bhargava, S., K., “Comparison of Trace Metals Concentration in PM10 of Different Locations of Lucknow City, India” **Bull. Environ. Contam. Toxicol.** 77: 419–426 (2006).
22. O’Neill, Peter., “Environmental Chemistry (second edition)”, **Chapman & Hall**, London, 97–98 (1993)
23. İnternet: Çevre Ve Orman Bakanlığı “Cıva Kirliliğinin Çevre Ve Sağlık Üzerine Etkileri” <http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler4/hava.pdf> (2008)
24. İnternet:(Bakır) www.hekimce.com/index.php?kiid=64 (2008)*
25. İnternet: (Bakır) <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r> (2008)*

26. Adriano, D., C., Chen Z., S., Yang S.,S., “Biochemistry of Trace Elements”. *Science and Technology Letters*, Northwood, New York 521-522 (1994)
27. P., C., Onianva, O., Adeyamo, E., Idowu, ve E., Ogabiela, ”Copper and Zinc contents of the Nigerian foods and estimate of adult dietary intakes”, *Food Chemistry*, 72:89-95 (2001).
28. Çetinbaş, A., “İzmit Körfezi’nde avlanan İstavrit (*Trachurus Trachurus* L., 1758) balıklarının dokularında Cu ve Zn birikiminin incelenmesi”, Yüksek Lisans tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı*, 67 (2003).
29. Kalay, M. ve Erdem, C., “Bakır’ın *Tlapia Nilotica* (L)’da karaciğer, böbrek, solungaç, kas, beyin ve kan dokularındaki birikimi ile bazı kan parametreleri üzerine etkileri”, *Tr. J. of Zoology* 19, 27–33 (1995).
30. Cıçık, B., “Bakır-Çinko Etkileşiminin Sazan (*Cyprinus Carpio* L.)’nın karaciğer, solungaç, ve kas dokularındaki metal birikimi üzerine etkileri”, *Çevre ve Ekoloji Dergisi*, 12, 48, 32-36 (2003).
31. Ünlü, E., Balcı, K., Cengiz, İ. E., “Bakır’ın *Achantobrama marmid* Heckel, 1843 (cyprinidae)’in bazı dokularındaki toksiditesinin araştırılması”, *XIII. Ulusal Biyoloji Kongresi*, 341-350 (1996).
32. Karadere, H., “Atatürk Baraj Gölü’nde su, sediment ve balık türlerinde ağır metal birikiminin araştırılması”, Yüksek lisans tezi, *T.C. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı*, 47 (1997).
33. Kargın, F., ve Erdem, C., “Bakır ve Çinko etkileşimde *Tlapia nilotica*’nın karaciğer, solungaç ve kas dokularındaki metal birikimi”, *Doğa-Tr. J. of Zoology*, 16: 343–348 (1992).
34. Cıçık, B., Ay, Ö., ve Karayakar, F., “*Cyprinus Carpio* L.’da bakırın kas ve karaciğer dokularındaki total protein derişimi üzerine etkileri”, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Eğridir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 2(12), 26-31 (2004)
35. Öztürk, İ., “Midyelerde (*Mytilus galloprovincialis*, Lamark, 1819) Bakteriyel kontaminasyon ve bazı ağır metal (Cu, Pb, Zn) biyoakümülyasyonu”, Yüksek lisans tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Balıkçılık Teknolojisi Mühendisliği Programı*, 72 (1994).
36. Uğurlu, G., “Fenton reaktif ve demir sülfat/dikromat yükseltgenleriyle demir kolonunda sulardan arsenik ve krom giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 9-19 (2006).
37. İnternet: “Mikrowave Digestion System” MSW-3+”http://www.zundel-holding.de/MWS3_Description_Info-lang-en.html (2007).*

38. İnternet:MWS3 aplications, “Microwave digestion of soap, olive oil, olive oil leaves and tea” http://www.zundel.de/Food_pharmaceuticals_cosmetics_lang-en.html, (2007).*
39. Charles, B., Boos and Kenneth, J. F., “General Characterics of ICP-OES”, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 3 rd ed. Perkin Emler, USA,19 (2004).
40. Alloway, B., S., “Heavy metals in soils” *Chapman and Hall*, London,133-138 (1993).

* Burada verilen bilgileri basılı kaynaklarda bulamadığımdan dolayı bu internet kaynaklarını kullanmak zorunda kaldım.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : DAŞDEMİR, Fatih
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 03.02.1979 Kars
Medeni hali : Evli
Telefon (GSM) : 0 (505) 549 39 49
e-mail : fatih.dasdemir@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2008
Lisans	Atatürk Üniv. / Kimya Öğretmenliği Bölümü	2000
Lise	Selim Lisesi	1995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2000–2008	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap Okuma, Futbol, Yüzme