

**KARADENİZ'DE AVLANAN
BAZI BALIK TÜRLERİNDE
ESER ELEMENTLERİN TAYİNİ**

Zafer DEMİRCİ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Doç. Dr. Durali MENDİL

2010

Her hakkı saklıdır

T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARADENİZ'DE AVLANAN BAZI BALIK TÜRLERİNDE
ESER ELEMENTLERİN TAYİNİ

Zafer DEMİRCİ

TOKAT
2010

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Durali MENDİL danışmanlığında Zafer DEMİRCİ tarafından hazırlanan bu çalışma/...../2010 tarihinde aşağıdaki juri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Mustafa TÜZEN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Durali MENDİL

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. İsa KARAMAN

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

.....
Enstitü Müdürü

...../...../2010

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Zafer DEMİRCİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARADENİZ'DE AVLANAN BAZI BALIK TÜRLERİNDE ESER ELEMENTLERİN TAYİNİ

Zafer DEMİRCİ

Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Durali MENDİL

Bu çalışmada, Doğu Karadeniz'den (Samsun, Ordu, Trabzon, Rize) toplanan balık (*Mullus barbatus ponticus*, *Sarda sarda*, *Trachurus trachurus*, *Merlangius merlangus*) örneklerinde atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile Fe, Zn, Pb, Cr, Mn, Cu, Cd, Co tayini yapıldı. Çalışmada balık numunelerinin çözünürleştirilmesinde yaş yakma, kuru yakma ve migrodalga teknikleri kullanıldı. Yöntemin doğruluğu NRCC-DORM-2 Dogfish Muscle standart referans madde ile kontrol edildi.

2010, 52 sayfa

Anahtar Kelimeler: Karadeniz, balık, atomik absorpsiyon spektrofotometresi, eser elementler.

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN SOME FISH SPECIES

CAUGHT FROM BLACKSEA

Zafer DEMİRCİ

Gaziosmanpasa University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Durali MENDİL

In this study, concentration of Fe, Zn, Pb, Cr, Mn, Cu, Cd, Co were determined by AAS in fish (*Mullus barbatus ponticus*, *Sarda sarda*, *Trachurus trachurus*, *Merlangius merlangus*) samples collected from Eastern Black Sea. Wet ashing method, dry ashing method and microwave digestion method were used in this study. The accuracy of procedure was confirmed by NRCC-DORM-2 Dogfish Muscle certified references material.

2010, 52 pages

Key Words: The Black Sea, fish, atomic absorption spectrometry, trace elements.

TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın her aőamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemeden beni yönlendiren danışman hocam Do. Dr. Durali MENDİL'e, balıkların teőhis ve adlandırılmasını yapan Yrd. Do. Dr. Savaş YILMAZ'a, hayatımın her aőamasında olduğu gibi, alıőmamın baőından sonuna kadar maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve arkadaőlarıma teşekkür eder saygılar sunarım.

Zafer DEMİRCİ

Tokat, 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Karadeniz	3
2.1.1. Mezgıt (<i>Merlangius merlangus</i>)	3
2.1.2. İstavrit (<i>Trachurus trachurus</i>)	4
2.1.3. Barbun (<i>Mullus barbatus ponticus</i>)	4
2.1.4. Palamut (<i>Sarda sarda</i>)	4
2.2. Ağır Metaller.....	4
2.2.1. Bakır.....	5
2.2.2. Çinko.....	5
2.2.3. Demir	6
2.2.4. Kadmiyum	6
2.2.5. Kobalt.....	7
2.2.6. Krom	8
2.2.7. Kurşun.....	9
2.2.8. Mangan	10
2.3. Ağır Metal Kirliliği.....	11
2.3.1. Ağır Metal Kirliliğinin Etkileri.....	11
2.3.2. Karadeniz’de Ağır Metal Kirliliği ve Nedenleri.....	13
2.3.2.1. Endüstriyel Atıklar.....	14
2.3.2.2. Çöp ve Katı Atıklar	14
2.3.2.3. Kanalizasyon Atıkları	15
2.3.2.4. Zırai Mücadele İlaçları ve Bilinçsiz Suni Gübreleme	15

2.4. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi (AAS)	15
2.4.1. Işık Kaynakları.....	16
2.4.1.1. Oyuk Katot Lambalar	16
2.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambalar.....	18
2.4.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar	18
2.4.1.4. Sürekli Işın Kaynakları	19
2.4.2. Atomlaştırıcılar	19
2.4.3. Monokromatörler	20
2.4.4. Detektörler	21
2.4.5. Sinyal İşlemci ve Gösterge	21
2.5. AAS'de Girişimler ve Zemin Düzeltme Teknikleri	21
2.5.1. Kimyasal Girişim.....	21
2.5.2. Spektral Girişimler.....	22
2.5.3. Zemin Girişimi.....	22
2.5.3.1. Zemin Düzeltme Teknikleri.....	23
2.6. Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile Elementlerin Kantitatif Tayini.....	26
2.6.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi	26
2.6.2. Standart Ekleme Yöntemi.....	26
2.7. Analitik Performans Terimleri.....	27
2.7.1. Duyarlılık.....	27
2.7.2. Gözlenebilme ve Tayin Sınırı	27
2.7.4. Doğruluk	28
2.7.5. Tekrarlanabilirlik	28
2.7.6. Güven Sınırı.....	28
2.7.7. Sinyal/Gürültü Oranı.....	29
2.8. Örneklerin Hazırlanması.....	29
2.8.1. Yaş Yakma Yöntemi.....	29
2.8.2. Kuru Yakma Yöntemi.....	29
2.8.3. Mikrodalga Yöntemi.....	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	32
3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	32
3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	33

3.3. Örneklerin Toplanması ve Analize Hazırlanması.....	33
3.3.1. Katı Numunelerin Çözülmesi	34
3.4. Ölçümlerin Yapılması.....	35
4. BULGULAR.....	36
5. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	44
5. KAYNAKLAR	47
6. ÖZGEÇMİŞ	52

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Fe	Demir
Zn	Çinko
Cu	Bakır
Pb	Kurşun
Cr	Krom
Co	Kobalt
Mn	Mangan
Cd	Kadmiyum
Hg	Civa
Li	Lityum
Ni	Nikel
As	Arsenik
mm	Milimetre
mmHg	Milimetreciva
%	Yüzde
oC	Derece santigrat
nm	Nanometre
cm	Santimetre
km	Kilometre
mL	Mililitre
mg	Miligram
mgkg ⁻¹	1 Kilogram Çözelti İçersinde Çözünmüş Maddenin Miligram Cinsinden Miktarı
g/mL	1 Mililitre Çözelti İçersinde Çözünmüş Maddenin Gram Cinsinden Miktarı
g/mol	1 Mol Maddenin Gram Cinsinden Miktarı
gcm ⁻³	1 Santimetreküp Maddenin Gram Cinsinden Miktarı

Kısaltmalar**Açıklama**

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi
ICP	İndüktif eşleşmiş plazma
HDPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen Kap
UV	Ultraviyole
CCD	Charge Coupled Device
GS	Güven Sınırı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. AAS Blok Diyagramı	16
Şekil 2.2. Bir Oyuk Katot Lambasının Şematik Yan Kesiti	17
Şekil 2.3. Elektrotsuz Boşalım Lambasının Yapısı	18
Şekil 2.4. Manyetik Alanda Spektral Bir Hattın Normal Zeeman Etkisi Yarılması..	25
Şekil 3.1. Çalışma İstasyonları	34
Şekil 4.1. Balık Numunelerindeki Fe Konsantrasyonu.....	40
Şekil 4.2. Balık Numunelerindeki Zn Konsantrasyonu	40
Şekil 4.3. Balık Numunelerindeki Pb Konsantrasyonu	41
Şekil 4.4. Balık Numunelerindeki Cr Konsantrasyonu.....	41
Şekil 4.5. Balık Numunelerindeki Mn Konsantrasyonu	42
Şekil 4.6. Balık Numunelerindeki Cu Konsantrasyonu	42
Şekil 4.7. Balık Numunelerindeki Cd Konsantrasyonu	43
Şekil 4.8. Balık Numunelerindeki Co Konsantrasyonu	43

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Ağır Metal İyonlarının İnsan Sağlığına Etkileri	12
Tablo 3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	32
Tablo 3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	33
Tablo 3.3. Çalışma parametreleri.....	35
Tablo 4.1. Standart referans maddedeki (NRCC - DORM-2 Dogfish muscle) eser element konsantrasyonu.....	35 .
Tablo 4.2. Balık Türlerindeki Eser Element Konsantrasyonları.....	37

1. GİRİŞ

Dünya ve ülkemizin nüfusu gittikçe artmakta ve buna paralel olarak beslenme ihtiyacı da artış göstermektedir. Artan beslenme ihtiyacının karşılanması için teknolojik imkanlardan daha fazla yararlanılmaya başlanmıştır. Teknoloji alanındaki hızlı gelişme ve üretimdeki hızlı artış çevre sorunlarını arttırarak zamanla insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmasına neden olmaktadır. Ayrıca enerji santralleri ve maden ocağı atıklarının bilinçsizce çevreye bırakılması da insanları ve diğer canlıları tehdit eden ciddi bir çevre sorunu olmuştur. Bu atıklar direkt ya da dolaylı olarak akarsu, göl, denizlere karışarak yeraltı sularını, akarsuları, gölleri ve denizleri kirletmektedir

Su kirliliği, günümüz çevre sorunlarının en önemlilerinden birini oluşturur. Su kaynaklarının gittikçe kirlenmesi ve tükenmesi; besin maddelerinin azalmasına, ekosistemlerde ekolojik dengenin bozulmasına, sosyal ve politik istikrarın sarsılmasına, hastalıkların artmasına, ekonomik ve sosyolojik bakımdan ciddi olumsuzlukların ortaya çıkmasına neden olur.

Doğal dengeyi bozan kirlenici unsurlar; organik maddeler, ağır metaller, petrol türevleri, yapay tarımsal gübreler, deterjanlar, radyoaktivite, pestisitler, inorganik tuzlar, yapay organik kimyasal maddeler olarak sıralanabilir. Özellikle endüstriyel atıklar ve bazı pestisitler içerisinde bulunan ağır metaller, bırakıldıkları ortamda uzun süre kalabilmeleri nedeniyle canlılarda birikerek besin zinciri ile insanlara geçerler ve toksik etki gösterirler. Biyolojik çevrimin bir halkasını oluşturan ve ayrıca önemli bir protein kaynağı olarak tüketilen balıklarda ağır metal kirliliğinin etkilerinin araştırılması; kirlenici miktarının belirlenmesi, ekolojik dengenin korunması ve tüketici açısından önemlidir (Köse, 2007).

Ağır metal derişimleri kıyı ve kapalı bölgelerde açık bölgelere göre daha fazladır. Toksik özelliğe sahip ağır metallerin, çevre sularında bulunması birçok yaşam türleri için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Bu sularda bulunan organik kirleniciler biyolojik olarak parçalanabilir; fakat ağır metallerin biyolojik bozunma ile zararsız

ürünlere dönüşmesi söz konusu değildir. Ağır metallerin ya çıktıkları kaynakta kontrol edilmesi ya da çevre sularından uzaklaştırılması gerekmektedir (Ciminli, 2005).

Ağır metal kirliliğinin nedenleri ve canlılardaki birikimi ile ilgili ülkemizde birçok çalışma yapılmıştır ve yapılmaya da devam etmektedir. Ünsal ve arkadaşları 1992 yılında yaptıkları çalışmada Orta ve Doğu Karadeniz’de ekonomik önemi olan deniz balıklarından hamsi, istavrit ve mezgit, midye ve fitoplankton türlerinde Hg, Cu, Pb konsantrasyonlarını, Bat ve arkadaşları 1998 yılında, Karadeniz kıyılarında metal kirliliğini saptamak amacıyla, *P. caerulea* türünde Zn, Cu, Cd, Ni, Pb, Mn ve Fe konsantrasyonlarını, Radjaei 2006’da yaptığı çalışmada Kuzey Marmara Denizi’ndeki Karagöz İstavrit balığında belirli aylarda (Kasım, Aralık, Ocak, Şubat, Mart, Nisan, Mayıs) bazı ağır metal birikimlerini incelemişlerdir.

Bu çalışmada, Doğu Karadeniz Bölgesinde avlanan ve ekonomik değeri bulunan balık türlerindeki eser element birikiminin mevsimlere göre değişimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Karadeniz

Avrupa ile Asya arasında bir iç deniz olan Karadeniz doğuda Gürcistan, kuzeyde Rusya, güneyde Türkiye, batıda Bulgaristan ve Romanya arasında kalır. İstanbul ve Çanakkale boğazlarıyla, Marmara Denizi üzerinden Ege Denizi'ne ve Akdeniz'e bağlanır. Karadeniz kıyılarının uzunluğu 1600 km olup yüzölçümü yaklaşık olarak 460.000 km²'dir. En derin kısmı Kırım-Kerempe Burnu arasında olup 2243 metredir. Karadeniz'e sahili bulunan illerimiz; Artvin, Rize, Trabzon, Giresun, Ordu, Samsun, Sinop, Kastamonu, Bartın, Zonguldak, Sakarya, Kocaeli, İstanbul ve Kırklareli'dir. Yağışlı ve yazları serin bir bölgede bulunması, çok sayıda akarsuyla beslenmesi Karadeniz'in tuzluluk derecesinin düşmesine neden olur (binde 10-20 arası). Tuna, Dinyeper, Dinyester, Don, Kuban Nehri ile Sakarya Nehri, Kızılırmak, Yeşilirmak ve Çoruh ırmakları Karadeniz'de sonlanır.

Karadeniz'de dağlar kıyıya paralel uzandığı için boyuna kıyı tipine sahiptir. Karadeniz'in ilginç bir özelliği, 150-200 metrenin altındaki suların Hidrojen sülfür ile kaplı olup oksijenden yoksun olmasıdır. Bu nedenle, derin sularında hayata rastlanmaz. Bütün canlılar, 150-200 metre derinlikteki yüzey sularda toplanmıştır. Buna rağmen, Karadeniz balık bakımından zengindir. Çok çeşitli balıkları barındırır. Karadeniz balıkları denince akla ilk olarak hamsi, mezgıt, istavrit, palamut, barbun, kalkan, çinekop, tirsi, kefal gelir.

2.1.1. Mezgıt (*Merlangius merlangus* (L., 1758))

Marmara ve Karadeniz'de bol, diğer denizlerimizde az rastlanır. Boyları 20–40 santimetre olabilir. 30–40 metrenin altındaki derin sularda yaşar. Gündüzleri yüzeylere çıkarak, hamsi, sardalya gibi sürü halindeki küçük balıkları avlayarak beslenir. Lezzetli eti ve her mevsimde bolca avlanıyor olmasıyla ekonomik değeri yüksektir (Anonim, 2009a).

2.1.2. İstavrit (*Trachurus trachurus L., 1758*)

Denizlerimizde sarıkanat istavrit (Akdeniz) ve karagöz istavrit (Karadeniz-Marmara) olarak iki türü yaşar. Boyları karagözde 15–25 santimetre, en çok 30 santimetre, sarıkanatta ise 30–50 santimetre olur. Küçüklerine kraça denir. Gezici balıklardır. Hamsi, çaça, çamuka gibi küçük balıkların yavrularıyla beslenir. Lezzetli eti, çeşitli yemekleri ve bol avlanmasıyla ekonomik değeri en yüksek balıklardandır (Anonim, 2009a).

2.1.3. Barbun (*Mullus barbatus ponticus Essipou, 1927*)

Sıcak ve ılık denizlerin kumlu, çamurlu sahillerinde 300 metreye varan derinliklerinde sürüler halinde yaşar. Ortalama 12–15 santimetreden en çok 40 santimetreye kadar büyür. Suyun ısı şartlarına göre derinlerden sahile mevsimsel göçler yapar. On yıl yaşayabilir. Eti lezzetli olup bol avlanması nedeniyle ekonomik değeri yüksektir (Anonim, 2009a).

2.1.4. Palamut (*Sarda sarda Bloch, 1793*)

Karadeniz ve Marmara'nın en ünlü balığıdır. Bahar aylarında beslenmek için Karadeniz'e çıkıp sonbahardan itibaren kışlamak için Marmara'ya, Çanakkale'ye kadar iner. Küçüklerine Vanoz-Gaco, 10-25 cm çingene palamudu, 30-35 cm palamut, 40-45 cm kestane palamudu, 50-55 cm zindandelen, 55-60 cm torik, 60-65 cm sivri, 65-70 cm altıparmak, 70 cm ve üstü peçuta olarak adlandırılır. (Anonim, 2009a).

2.2. Ağır Metaller

“Ağır metal” deyimini, periyodik cetvelin “geçiş elementleri” adı verilen geniş bir bölümünde yer alan, atom kütlesi nispeten büyük, kendine özgü fiziksel yapıları olan ve özgül ağırlıkları 5 gcm^{-3} 'ten daha fazla olan elementleri ifade etmektedir. Fakat bu gruba atom ağırlığı 24 olan krom ile metal olmayan arsenik ve selenyum da dâhil edilir

(Tuna ve ark., 2005). Ağır metaller yer kabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler. Ağır metaller vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Bazı ağır metaller insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidir. Örneğin, demir kansızlığı önler, çinko ise 100'den fazla enzim reaksiyonunda yer alır. Metallerin vücutta bulunma oranı çok düşüktür. Bu oran yükseldiğinde vücutta toksik etki yapmaya başlarlar (Radjaei, 2006).

2.2.1. Bakır

Bakır, çok yaygın bir madde olup doğada doğal bulunur. Bakır endüstride ve tarımda yaygın olarak kullanılır. Bakır, gıda, su ve havada bulunabilir. Her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli miktarda vücudumuza bakır alırız. Bakır insan sağlığı için gerekli olan bir elementtir. Bakır konsantrasyonunun vücutta artması önemli sağlık problemlerinin oluşmasına neden olur. Bakıra uzun süreli maruz kalma burun, ağız ve göz tahrişlerine, baş ağrılarına, karın ağrılarına, baş dönmesine, kusmaya ve ishale neden olmaktadır. Bakırın kasten yüksek miktarda alımı karaciğerde hasara ve hatta ölüme bile neden olur. Kronik bakır zehirlenmesi Wilson Hastalığı ile karaciğer sirozu, beyin hasarı, demiyelinizasyon ve böbrek hasarıyla sonuçlanmaktadır (Anonim, 2009b).

2.2.2. Çinko

Atom numarası 30 ve atom ağırlığı 65,39 olan bir II B grubu elementidir. Mavimsi beyaz bir metal olan çinkonun yoğunluğu $7,14 \text{ gcm}^{-3}$, erime derecesi ise; $419 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Doğada genelde kalamın $(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ türü oksitli cevherler ve sülfürlü cevherler (kurşun sülfürle karışık çinko sülfür) şeklinde bulunur ve bunların işlenmesi sonucu elde edilir (Akgüç, 2007). Çinko, bitki metabolizması için çok gerekli bir eser elementtir. Çinko, insanlar, tüm bitki formları ile hayvan yaşamları için önemli ve yaşamsal elementlerden biridir (günlük doz 10 – 20 mg). Gelişme, deri bütünlüğü ve fonksiyonu, yumurta olgunlaşması, bağışıklık gücü, yara iyileşmesi ve karbonhidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi ya da degradasyon gibi çeşitli metabolik süreçler için gereklidir. Bu nedenle, gıda ile yeterli çinko alınması, özellikle cerrahi girişim sonrası

olgularda önem taşır (Akgüç, 2007). Çinkonun insan vücuduna fazla alımında ise bulantı, kusma, ishal, huzursuzluk, terleme ve titreme gibi sorunlara ve kolesterol dengesizliğine neden olabilir. Ayrıca, bağışıklık sisteminin zayıflamasına ve aşırı kullanımlarda tümör oluşumuna neden olur (Anonim, 2009c).

2.2.3. Demir

Demir; periyodik cetvelin VIII B grubunda bulunan, atom numarası 26 ve atom ağırlığı 55,85 olan bir geçiş elementidir. Toprakta oksit ve hidroksit formunda bulunur (Anonim, 2009d).

Demir, insanlar için gerekli bir elementtir. Sağlıklı bir insanın vücudunda 5–7 gram civarında demir bulunur. Yetişkin bir insanın günde yaklaşık 18 mg demir alması gerekir. Demirden yoksun bir beslenme alışkanlığı, kişide çevreye kayıtsızlık ve bitkinlik, bağışıklık sisteminin zayıflaması ile kalp atışı ve solunum hızında yükselme gibi etkilere yol açar. Çocuklardaki demir eksikliği de büyüme sürecinin yavaşlamasına neden olmaktadır. Öte yandan, demirin gereğinden yüksek olması da sağlığa zararlıdır. Anormal ölçüde yüksek düzeylerdeki demir, karaciğerde siroza, pankreasta fibrozise yol açabilmekte, şeker hastalığına ve kalp rahatsızlıklarına neden olabilmektedir (Anonim, 2009e).

2.2.4. Kadmiyum

Kadmiyum en çok yer kabuğunda bulunur. Her zaman çinko ile kombinasyon halinde bulunur. Kadmiyumun insanlar tarafından yüksek alımı başlıca gıdalar yoluyla olmaktadır. Kadmiyum bakımından zengin gıdalar insan vücudunda kadmiyum konsantrasyonunu oldukça arttırabilir. Karaciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, midye, kakao tozu ve deniz yosunu bu gıdalara bazı örneklerdendir (Radjaei, 2006).

İnsanlar sigara içtiklerinde, yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere taşır. Kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Vücudun bu

kısımlarında toksik etkiye neden olabilir. İnsanlar kadmiyumu soluduklarında, ciddi olarak akciğerlere zarar verebilir. Hatta bu ölüme bile neden olabilir (Anonim, 2009b). Taze balıklar için kabul edilebilir maksimum değer 0.05 mg/kg'dır (Anonim, 1997).

Kadmiyum ilk olarak karaciğere kan yolu ile taşınır. Orada, kompleks oluşturmak için proteinlerle birleşerek, böbreklere taşınır. Kadmiyum böbreklerde birikir ve burada filtreleme mekanizmasına zarar verir. Bu da elzem proteinlerin ve sekerin vücuttan atılmasına ve sonuçta da böbrek rahatsızlığına neden olur. Kadmiyumun böbreklerde birikmesinden önce insan vücudundan atılması çok uzun bir süre almaktadır.

Kadmiyumun neden olduğu diğer sağlık sorunları:

- İshal, karın ağrıları ve ciddi kusma
- Kemik kırılması
- Üreme bozuklukları ve hatta kısırlık ihtimali
- Merkezi sinir sistemine hasar
- Bağışıklık sistemine hasar
- Psikolojik bozukluklar
- DNA hasarı veya kanser gelişimi ihtimali

2.2.5. Kobalt

Atom numarası 27 ve atom ağırlığı 58,93 olan bir VIII B grubu elementidir. Oda sıcaklığında katı olan kobaltın yoğunluğu 8,9 g/cc, erime derecesi ise; 1495 °C'dir. Çoğu demir, nikel, bakır, gümüş, mangan, çinko ve arsenik cevherlerinde eser miktarda bulunan kobalt bu cevherlerden bir yan ürün olarak elde edilir. Kobalt, sığır ve koyun gibi geviş getiren hayvanların beslenmesinde ve insandaki alyuvarların olgunlaşmasında gerekli olan B12 vitamininde yer alır (Anonim, 2009f). Kobaltın deriye teması alerjik hastalıklara, ağız yoluyla alınması sindirim ve hematolojik bozukluklara sebep olur (Dökmeci, 1988).

2.2.6. Krom

Atom numarası 24 ve atom ağırlığı 51,99 olan bir VI B grubu elementidir. Oda sıcaklığında katı olan çinkonun yoğunluğu 7,19 g/cc, erime sıcaklığı ise; 1857 °C'dir. İnsanlar, soluma yolu, yeme, içme, derinin krom veya krom bileşikleri ile temasıyla krom'a maruz kalmaktadırlar. Krom miktarı hava ve suda genellikle düşüktür. Çoğu insan için krom(III) içeren gıdayı yemek kromu yüksek miktarda alma yoludur, ayrıca krom(III) birçok sebze, meyve, ette, mayada ve tahılda doğal olarak bulunmaktadır (Radjaei, 2006).

Krom(III) insanlar için elzem bir besin ögesidir ve eksikliğinde kalp sorunları, metabolizma aksaklıkları ve diyabete sebep olabilir; fakat çok fazla krom(III) alımı sağlık sorunlarına sebep olabilir. Deri döküntüleri buna bir örnektir.

Krom(VI)'nın çeşitli sağlık etkilerine neden olduğu bilinmektedir. Deri dökülmesi gibi alerjik reaksiyonlara, krom(VI)'nın solunması ile burun tahrişlerine ve burun kanamalarına neden olabilir. Krom(VI)'nın neden olduğu diğer sağlık problemleri şöyle sıralanabilir:

- Deri dökülmeleri
- Mide sorunları ve ülser
- Solunum problemleri
- Zayıflamış bağışıklık sistemi
- Böbrek ve karaciğer hasarları
- Genetik materyalde değişiklik
- Akciğer kanseri
- Ölüm

Krom(VI) özellikle çelik ve tekstil endüstrisinde çalışan insanların sağlığı için bir tehlikedir. Ayrıca sigara içen kişilerde de kroma maruz kalma ihtimali daha da artmaktadır.

2.2.7. Kurşun

Atom numarası 82 ve atom ağırlığı 207,2 olan kurşun periyotlar cetvelinde bir IV A grubu elementidir. Yoğunluğu $11,3 \text{ gcm}^{-3}$, erime derecesi 327°C 'dir. Havayla etkileşiminden, yüzeyi karbonatla kaplanarak kendiliğinden kararır. Yağmur suyunda bu karbonat eridiği için zehirli bir eriyik ortaya çıkar. Başlıca kurşun oksitleri: PbO, Pb₃O₄, PbO₃; başlıca kurşun tuzları ise: PbCl₂, PbS (galen), PbCO₃ (serüzit)'dir. Kurşun, doğada bulunan başlıca iki filizinin (galen ve serüzit) işlenmesi ile elde edilir.

Ekolojik olarak kurşun, katı olarak çökme eğilimindedir ve özel durumlar dışında kompleks oluşturmaz. Genellikle doğaya salınan kurşun zor çözünür bileşikler [(Pb₃(PO₄)₂, Pb₄O(PO₄)₂, Pb₅(PO₄)₃OH, (PbCO₃), (PbS)] oluşturur. Bu nedenle, beslenme zincirinde yer alan bitkilerden kurşun alınımı söz konusu değildir. Yaprak ve dallarda kurşun birikimi hava yoluyla gerçekleşir. Havadaki kurşunun %95'i alkili kurşun bileşiklerinin bulunduğu motorlu taşıtların yakıtı olan benzinden kaynaklanır (Akgüç, 2007).

Kurşun, insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en önemli zararı veren ilk metal olma özelliğini taşımaktadır. Kurşun, atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde % 5 gibi düşük bir oranda gerçekleşmektedir. Bu oran dahi kalsiyum ve demir gibi vücut için gerekli birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Kurşun anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü tespit edilmiştir. İnsanlarda böbrek yetmezliği genelde kandaki kurşun miktarı $2,89 \mu\text{mol}^{-1}$ ($598,8 \mu\text{gg}^{-1}$) civarında iken görülmeye başlamaktadır (Akgüç, 2007).

2.2.8. Manganez

Manganez; periyodik cetvelin VII B grubunda bulunan bir geçiş elementidir. Atom numarası 25 ve atom ağırlığı 54,94'tür. Litosferde en çok bulunan eser elementlerden biridir (Anonim, 2009g). Kuru pillerde depolarizatör olarak elik ve pil üretiminde, demiryolu makaslarının ve kasaların yapımında, seramik sanayinde ayrıca eczacılık çalışmalarında nicel analizlerde kullanılır (Anonim, 2009d).

Manganez insan sağlığı için gerekli bir element olduğundan, manganez yokluğu da sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu etkiler aşağıdadır:

- Őiřmanlık
- Glikoz intoleransı
- Kan pıhtılaşması
- Deri problemleri
- Düşük kolesterol seviyeleri
- İskelet bozuklukları
- Doğum hataları
- Sa rengine değişiklikler
- Nörolojik semptomlar

Kronik manganez zehirlenmesi uzun süreli toz ve dumanın solunmasından kaynaklanır. Hastalıktan hasar gören başlıca bölge merkezi sinir sistemidir ve kalıcı sakatlık ile sonuçlanabilir. Belirtiler bitkinlik, uykusuzluk, güçsüzlük, duygusal bozukluk, spastik yürüyüş, tekrarlı bacak krampları ve felçtir. Manganez bileşikleri tozu veya dumanyla çalışan işçilerde zatürree ve diğer üst solunum yolu enfeksiyonları sıklıkla gözlenmiştir. Manganez bileşikleri deneysel belirsiz tümörjenik ajanlardır (Anonim, 2009b).

Manganez insanlar için büyüme, üreme, yaraların iyileşmesi, beyin fonksiyonları, tiroit ve böbrek üstü bezlerinin sağlığı ile seker, insülin ve kolesterol metabolizmasında önemli rol oynayan bir eser mineraldir. Bu mineralin eksikliğini taşıyan anneler genellikle çocuklarını ihmal etmektedirler. Gıdalarla alınan yüksek oranlardaki manganez, sağlıklı gelişmiş çocuklar ve yetişkinlerde vücuttan bir şekilde atılabilmektedirler; ancak

bebekler ve yeni büyüyen çocuklarda bu büyük bir sorundur; çünkü bu küçük bedenlerde ince bağırsak çok daha geçirgen bir yapıya sahiptir ve fazlalık manganı parçalayacak karaciğer henüz tam gelişmemiştir. Büyümekte olan beyin ve diğer sinir sistemi dokuları, toksik düzeylerdeki mangandan en çok zarar gören yapılardır (Akgüç, 2007).

2.3. Ağır Metal Kirliliği

Ağır metal bir kimyasal kirliliktir. Ağır metallerin çevre koşullarına dayanıklı olmaları ve kolaylıkla besin zincirine girerek canlı organizmalarında birikmeleri nedeni ile diğer kimyasal kirleticiler arasında ilk sırada yer alır (Çalışkan, 2005). Maden cevherlerinin işlenmesi sırasında meydana gelen atıklar, jeolojik olaylar, kanalizasyon ile sanayi atıklarının hiçbir arıtma işlemine tabi tutulmadan doğal su kaynaklarına verilmesi, tarımsal mücadelede kullanılan ağır metal içeren kimyasal ilaçların çeşitli yollarla sulara karışması ağır metal kirliliğinin başlıca nedenleri arasındadır. Ayrıca, eksoz gazları, piller ve plastikler de ağır metal kirliliğini oluşturan kaynaklardır.

Çinko, bakır, kadmiyum gibi ağır metallerin elektrik, kâğıt, boya, plastik, metal kaplama ve cam sanayi gibi çeşitli endüstri alanlarında kullanımı, tarımda verimi arttırmak amacı ile yaygın olarak kullanılan pestisit ve yapay gübrelerin bileşimine girmeleri ağır metal kirliliğine neden olmaktadır.

2.3.1. Ağır Metal Kirliliğinin Etkileri

Ekosistemlerde ağır metal kirliliği, toksik etkilerinden ve organizmalarda akümüle olmalarından dolayı önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir. Ağır metallere bazıları (Kadmiyum, kurşun, arsenik, civa v.s.) canlı dokularda çok düşük konsantrasyonlarda olsalar bile hayli yüksek toksik etkiler meydana getirirler. Bununla birlikte bazı metallere (Bakır, çinko, demir v.s.) biyolojik öneme sahiptirler ve sucül ekosistemin tabi bileşenleridir. Bu metallere yüksek konsantrasyonlarda toksik etki gösterirler (Köse, 2007).

Balıklarda ağır metaller yüzme hareketlerinde koordinasyon bozukluğu, besin almaya karşı duyarsızlık, operkulum hareketlerinde artış gibi çeşitli davranış değişikliklerine neden olurken, metal konsantrasyonunun artması ile davranışlarda gözlenen değişimler ortadan kalkar. Ağır metaller balıkların solunum yollarına da etki ederler. Solungaçların operküllerinin ağır metal ile dolarak kan dolaşımını yavaşlatması ve kalpte sıkışma meydana getirmesinden kaynaklanabilir. Ayrıca ağır metaller solungaçlar üzerine çökerek solungaçların salgıladığı salgıyı pıhtılaştırıp oksijen alınmasını zorlaştırırlar. Metal birikimi balıklarda hemoglobin, hematokrit, kan hücreleri sayısı ve yapısı, kandaki glukoz, kolesterol ve serbest yağ asidi düzeyleri gibi hematolojik parametrelerinde önemli değişikliklere neden olabilir.

Elementlerin birçoğu insanlar ve hayvanlar için gereklidir. Bunlardan kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyum metalleri ile klor, kükürt, silisyum ve fosfor insanlar için hayati öneme sahiptirler. İnsan vücudunda miktarları %0,02'den az, çeşitli fonksiyonlar için gerekli 54 kadar eser element bulunmaktadır. Bunlar arasında vanadyum, krom, manganez, demir, kobalt, molibden ve çinko gerekli eser elementlerdir. İnsan vücudunda bulunan diğer eser elementlerden çoğunun biyolojik fonksiyonları bilinmemektedir. İnsan vücudu için gerekli olan ve olmayan metaller, besinler, su ve hava ile alınır. Vücuda giren bu metallerin bazıları doku ve organlarda birikerek derişimleri artar (Güray, 1999). İnsan vücudu için zararlı olan ağır metallerden bazılarının etkileri aşağıdaki Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Ağır metal iyonlarının insan sağlığına etkileri (Aydın ve Yıldız, 2004)

Lityum (Li)	Nörolojik yan etkiler, yorgunluk, kas güçsüzlüğü, konsantrasyon güçlüğü, entelektüel yetersizlik.
Kurşun (Pb)	Diş eti mavileşmesi, kansızlık, kas kilitlenmesi, inme, akıl bozukluğu, beyin kanaması, sinir sistemi hastalıkları.
Bakır (Cu)	Karın ağrısı, kusma, kanama, bitkinlik, kansızlık, sarılık, soluma zorluğu, akyuvar çoğalması.
Kadmiyum (Cd)	Böbrek üstü bezi etkileri, kansızlık, indirgenmiş hemoglobin düzeyleri.

Tablo2.1.'in devamı

Nikel (Ni)	Aşırı dozları kansere sebep olabilir.
Krom (Cr)	Deri lezyonları, ülser, kanser, sindirim yaraları, solunum yolları zedelenmesi.
Arsenik (As)	Arsenik solunum, sindirim ve deri yoluyla alınır. Saç, tırnak, karaciğer ve böbreklerde birikim gösterir. Kanserojen etkiye sahiptir.
Demir (Fe)	Özellikle sanayi bölgelerinin çevresinde yaşayan insanlarda zaman zaman demir toksitesine rastlanır.
Kobalt (Co)	Buharlarının solunması ile solunum güçlüğü, adale ve eklem ağrıları, mide tahrişi ve çeşitli karaciğer etkileri kobaltın kötü etkileridir.
Çinko (Zn)	Buharlarının solunması ile akut metal duman humması, boğaz tahrişi ve çeşitli karaciğer etkileri çinkonun kötü etkileridir.

2.3.2. Karadeniz'de Ağır Metal Kirliliği ve Nedenleri

Doğu Karadeniz, ülkemizin en temiz tatlı ve tuzlu su kaynaklarına sahip bölgelerinden biridir. Buna rağmen çeşitli faktörler bu sularında kirlenmesine neden olmaktadır. Yaşamlarının her dönemlerinde suya bağımlı olan balıklar bu kirlenmeden gerekli payı almıştır. Doğu Karadeniz'de balık popülasyonları son 30-40 yıl içerisinde %80 civarında bir azalmanın olduğu gözlenmiştir (Nuhoglu ve Öymen, 1993).

Doğu Karadeniz'deki metal kirlenmesinin nedeni; endüstri atıkları, çöp ve katı atıkları, kanalizasyon atıkları ile zirai mücadelede bilinçsizce kullanılan kimyasal ilaçlar ile suni gübrelerdir.

2.3.2.1. Endüstriyel Atıklar

Endüstriyel atıkların en önemli zararları denizde görülmekte olup ülkemiz kaynaklı atıklar yanında Gürcistan ve Rusya'dan taşınan atıklarda önemli yer tutmaktadır. Doğu Karadeniz'de görülen endüstriyel atıklar şu şekilde sıralanabilir:

- Çay sanayii atıkları,
- Sunta (yonga levha) sanayii atıkları,
- Salyongoz işleme tesisi atıkları,
- Bakır izabe ve flotasyon atıkları,
- Tütün fabrikası atıkları,
- Su ürünleri işleme tesisi atıkları,
- Çimento fabrikası atıkları,
- Fındık işleme tesis atıkları,
- Kazan ve ısı sanayii atıkları,
- Döküm sanayii atıkları,
- Meşrubat sanayii atıkları,
- Et işleme tesis atıkları,
- Oto sanayii atıkları,
- Kağıt fabrikası atıkları,
- Süt ürünleri işleme tesis atıkları,
- Rusya'dan petrokimya tesisi atıkları,
- Rusya'dan ağır metal atıkları,
- Rusya'dan radyoaktif atıklar.

2.3.2.2. Çöp ve Katı Atıklar

Birçok yerde olduğu gibi Karadeniz'de de çöp ve katı atıkları en ucuz ve en kolay yok etme denize dökmedir. Bu atıkların içinde 300 yılda biyolojik olarak zor ayrışan veya ayrışamayan sentetik maddeler bulunduğu gibi organik ve inşaat kökenli atıklar da bulunmaktadır.

2.3.2.3. Kanalizasyon Atıkları

Karadeniz'deki yerleşim yerlerinin büyük bir kısmı sahillerde bir kısmı da nehir kenarlarındadır. Bu yerleşim alanlarındaki evsel atıkların çoğu ve bunların yanında birçok sanayi atığı da nehir ve denizlere verilmektedir.

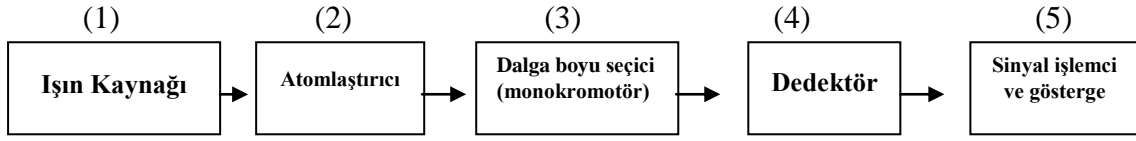
2.3.2.4. Zirai Mücadele İlaçları ve Bilinçsiz Suni Gübreleme

Yörede yaygın olarak yetiştirilen çay, fındık, tütün ve mısırın yanında bahçecilik de önemli yer tutmaktadır. Bahçelerde; fasulye, kabak, biber, soğan gibi sebzeler ile hemen her çeşit meyve yetiştirilmektedir. Sınırlı alanlardan maksimum verim almak için yapılan gübreleme, zararlı böcek ve mikroorganizmalar ile savaşta kullanılan zirai mücadele ilaçları aynı zamanda önemli çevre kirletici özelliği taşımaktadır. Bu ilaç ve gübrelerin bilinçsizce kullanımı kirliliği daha da artırmaktadır.

2.4. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)

Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS), element atomlarının kendilerine özgü dalga boylarındaki ışınları absorplamaları prensibine dayanır. Atomların ışını absorplamaları, ilk kez 1814 yılında gözlenmiştir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinin temel prensipleri ise, 1860'da Kirchhoff tarafından kurulmuştur. Bununla birlikte, 1953'te Alan Walsh, AAS'nin Ni elementinin analizinde kullanılabileceğini göstermiştir. Bugün AAS, analitik kimyada en yaygın kullanılan metotlardan birisidir.

AAS, örnekteki analite ait serbest atomların elde edilmesi ve oluşan bu atomların elektromanyetik ışını absorplamaları olmak üzere iki ana bölüme ayrılabilir. Örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarının oluşturması, atomlaştırıcıda gerçekleştirilir. Temel düzeyde bulunan atomların elektromanyetik ışını absorplamalarıyla atomlar, uyarılmış elektronik düzeye geçerler (Özkan, 2007). Buradaki absorpsiyon miktarı temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Günümüzde 70'den fazla elementin duyarlı olarak tayini AAS ile yapılabilir.



Şekil 2.1. AAS Blok Diyagramı

2.4.1. Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayin edilen elementlerin absorpsiyon hat genişliğinden daha dar emisyon spektrumu veren ışın kaynakları kullanılmalıdır. Aksi halde hassasiyeti düşüren düşük absorpsiyon değerleri elde edilir. AAS’de kullanılan ışın kaynakları şu şekilde sınıflandırılabilir:

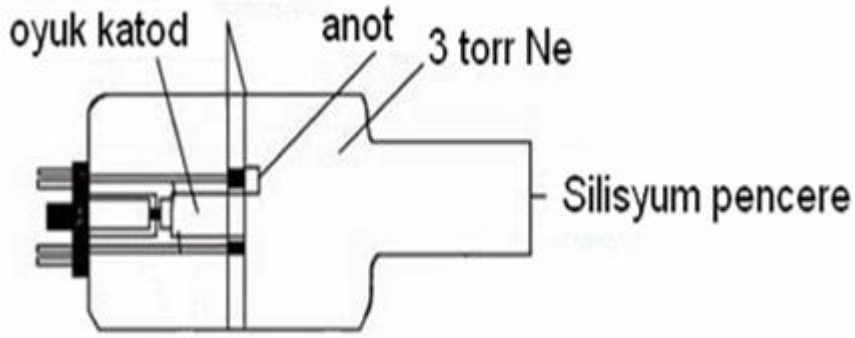
- Oyuk katot lambalar
- Elektrotsuz boşalım lambalar
- Yüksek ışımalı lambalar
- Sürekli ışın kaynakları

2.4.1.1. Oyuk Katot Lambalar

Oyuk katot lambalar Atomik absorpsiyon spektrofotometresinde en çok kullanılan ışın kaynağıdır. Oyuk katot lambaları ilk kez 1916 yılında Paschen tarafından dizayn edilmiştir. Atomik absorpsiyonda kullanılmaya başlandıktan sonra Walsh ve arkadaşları tarafından geliştirilerek basitleştirilmiştir (Gündüz, 1990).

Oyuk katot lambalar birkaç torr basınç altında inert bir gaz (neon veya argon) ile doldurulmuş 3-4 cm çapında 8-10 cm boyunda anot ve katot içeren bir cam silindirden oluşmaktadır. Katot genellikle oyuk bir silindir şeklinde olup ya analiz elementinden yapılır ya da analiz elementi ile kaplanır. Katodun çapı 3-5 mm’dir. Anot ise tungsten, nikel, tantal veya zirkonyumdan yapılır. Katodun tam karşısında UV ve görünür bölge ışınlarını geçiren kuartz veya camdan yapılmış bir pencere bulunur.

Eğer lambadaki anot ile katot arasında 100-400 voltluk bir gerilim uygulanırsa lamba içindeki inert gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz iyonları hızla katoda çekilirler ve yeterli enerjiye sahiplerse katottaki atomları yerlerinden kopararak bir atom bulutu oluştururlar. Bu atomların bir kısmı uyarılmış seviyededir ve temel hale dönerken katottaki elementin karakteristik spektrumunu yayarlar. Oyuk katot lambalarda gereğinden daha yüksek potansiyel uygulanmamalıdır. Aksi takdirde gaz halinde çok fazla metal oluşturur ki bu metallere de pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ışığı adsorbe ederler (self absorpsiyon) ve ışın demetinin şiddetini düşürürler.

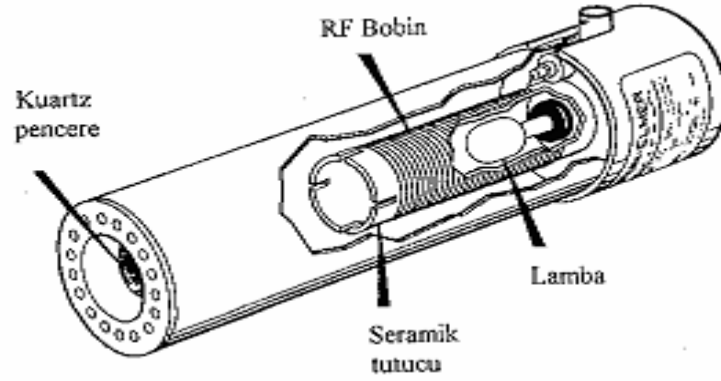


Şekil 2.2. Bir Oyuk Katot Lambasının Şematik Yan Kesiti

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde her element için o elemente özgü bir oyuk katot lambasının spektrofotometreye yerleştirilmesi gerekir. Bu atomik absorpsiyon analizlerindeki en önemli dezavantajdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları düşünülmüştür. Bu amaçla kullanılacak metallere göre, katot alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metallere karışımlarından yapılır. Çok elementli lambalar pratik olmasına rağmen her bir elementin emisyon şiddeti tekli lambanınkinden daha zayıftır. Bunun sonucunda da sinyal/gürültü oranı artar ve bu da kesinliği ve gözlenebilme sınırını etkiler (Özkan, 2007; Tokman, 2007).

2.4.1.2. Elektrotsuz Boşalım Lambalar

Elektrotsuz boşalım lambalar hem atomik absorpsiyon hem de atomik floresans spektrometresinde kullanılır. Elektrotsuz boşalım lambalarının ışın şiddeti oyuk katot lambasınınkinden daha fazladır. Ayrıca çok ucuza mâl edilebilirler. Elektrotsuz boşalım lambalar 8–10 cm uzunluğunda, 0,5–1 cm çapında, birkaç mg tayin elementini içeren (saf metal veya metal bileşiği) ve birkaç mmHg basıncında argonla doldurulmuş kapalı kuartz tüplerden oluşmuşlardır. Tüp yüksek frekanslı bir jenaratörün sarımları arasına yerleştirilmiştir ve birkaç wattan 200 watt'a kadar bir güçle uyarılır. Bu tür lambaların en büyük dezavantajı ise ömürlerinin kısa olmasıdır (Tokman, 2007).



Şekil 2.3. Elektrotsuz Boşalım Lambasının Yapısı

2.4.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar

Sullivan ve Walsh tarafından geliştirilen yüksek ışmalı lambalarda standart oyuk katottan başka bir çift yardımcı elektrot bulunmaktadır. Normal oyuk katot lambalarında katotta oluşan bütün atomlar uyarılmaz. Sadece uyarılan atomlar ışımaya yapabileceklerinden yardımcı elektrotların amacı geriye kalan temel seviyedeki atomları uyararak için gerekli ikinci akımı geçirmektir. Böylece ışın şiddetinde oyuk katot lambasına göre 50-100 kat bir artış görülür. Buna rağmen yüksek ışmalı lambalar yapısının karmaşıklığı ve ikinci bir güç kaynağı gereksinimi nedeniyle bazı özel çalışmalar dışında pek kullanılmaz (Tokman, 2007).

2.4.1.4. Sürekli Işın Kaynakları

Sürekli ışın kaynaklarının absorpsiyon hatlarının dar olması, yüksek kalitede bir monokromatörle bile analitik doğrusalıktan sapma gözleendiğinden ve yüksek absorpsiyonlarla çalışılmak mümkün olmadığından dolayı çok kısa bir zamana kadar bu lambalar atomik absorpsiyon spektrofotometresinde kullanılmıyordu. Son yıllarda CCD (charge coupled device) dedektörlerinden yararlanarak sürekli ışın kaynaklarının kullanıldığı atomik absorpsiyon spektrofotometreleri geliştirilmiştir. Bu sayede çok sayıda element hemen hemen aynı anda tayin edilerek AAS'deki her element için lamba değiştirme dezavantajı ortadan kaldırılmaktadır (Tokman, 2007).

2.4.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının temel fonksiyonu, örnekteki analite ait molekül veya iyonlardan tayin edilecek elementin temel haldeki atomlarını oluşturmaktır. Bu, tüm atomik spektroskopik tekniklerde en güç ve en kritik işlemdir. Çünkü tayinin duyarlılığı atomlaştırıcının etkinliğine bağlıdır. AAS' de üzerinde en çok çalışılan ve en yaygın kullanılan atomlaşma tekniği örneğin çözelti halinde alev püskürtülmesidir. Bunun yanı sıra özellikle ultraeser konsantrasyonlarda metallerin tayini için “yarı alev” teknikleri kadar, elektrotermal teknikler, hidrür oluşturma, soğuk buhar tekniği de çok önemli atomlaştırma teknikleri arasındadır.

Bir alev atomlaştırıcıda ilk işlem, analit çözeltisinin alev püskürtülmesidir. Analit çözeltisi alev püskürtüldüğünde çözücünün buharlaşması ile çözelti damlacıkları kurur. Buharlaşma hızı damlacıkların boyutuna ve çözücü cinsine bağlıdır. Oluşan katı tanecikler, alev sıcaklığının etkisi ile çeşitli değişikliklere uğrayabilirler. Organik maddeler yanar, inorganik bileşenler ayrışır, birbirleriyle veya alev gazları ile tepkimeye girerler. Çözücünün buharlaşması ile oluşan gaz halindeki moleküller atomlarına ayrışmaya başlar. Bu bir denge tepkimesidir ve buna paralel olarak yürüten birçok tepkimede söz konusu olduğundan alevdeki olaylar genellikle çok karmaşıktır. AAS' de kullanılacak bir alev, optik olarak geçirgen olmalıdır. Yani alevin kendisi herhangi bir absorpsiyon yapmamalı ve eğer mümkünse atomlaşma nicel olmalıdır.

Tam olmayan atomlaşma, yalnızca daha az atom oluşmasına yol açmaz, aynı zamanda katı ve sıvı taneciklerin oluşmasına yol açarak alevde ve dolayısıyla ışık yolunda ışık saçılmasına sebep olur. Ayrıca ayrışmamış moleküller geniş bir spektral aralıkta absorpsiyon yaptıklarından spesifik olmayan ışık kayıplarına neden olurlar. Her iki oluşum da analiz sonucuna olumsuz etki eder (Demirel, 2005).

Atomik absorpsiyon spektrometresinde ucuzluğu ve kullanım kolaylığı sebebiyle atomlaştırıcı olarak alev yaygın kullanılır; ancak daha iyi bir duyarlık ve gözlenebilme sınırı elde etme gereği, örneklerin daha ekonomik olarak kullanılabilmesi ve alev tekniğinin temel sınırlamaları alev karşı çeşitli elektrotermal atomlaştırıcıların geliştirilmesine yol açmıştır. Elektrotermal atomlaştırma için grafit fırınlar, karbon çubuk ve filamanlar, örnek kayıkçıkları ve metal filamanlar kullanılmaktadır. Elektrotermal atomlaştırıcılar arasında en çok grafit fırın kullanılır.

Grafit fırın, bir tür grafit tüp olup, 5-10 cm x 3 mm boyutundadır. İlk kez L'vov tarafından önerilen ve bu nedenle L'vov grafit fırını adı verilen bu düzende örnek çözeltisinin fırına yerleştirilmesinden sonra fırın elektriksel dirençle ısıtılarak atomlaşma sağlanır. Tüm düzenek argon gazı atmosferinde tutularak grafitin yüksek sıcaklıklarda yanmasının önüne geçilir (Demirel, 2005).

2.4.3. Monokromatörler

Spektroskopik yöntemlerin çoğunda aletin üstünlüğü doğrudan monokromatörün ayırıcılığına bağlı olduğu halde, atomik absorpsiyon spektroskopisi için bu o kadar önemli değildir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan monokromatörde ayırıcılık ve ışın miktarı ilişkisi göz önünde bulundurulmalıdır (Tokman, 2007).

Monokromatörün görevi, çalışılan elementin analiz hattını ışın kaynağının yaydığı diğer emisyon hatlarından ayırmaktır. Genel olarak ışının girdiği bir yarık, toplayıcı mercekle, aynalar ve bir çıkış yarığından oluşur. AAS'de prizma ve ya optik ağlar monokromatör olarak kullanılır.

2.4.4. Detektörler

Detektörler ışın kaynağından gelen ışının şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan bileşenlerdir. Işığı elektrik sinyaline dönüştürürler. Bir detektörün, ışığa karşı duyarlı olması, ışın şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi, sinyal üretme süresinin kısa olması, kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi gibi özelliklere sahip olması istenir. AAS'de ışın sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcılar kullanılır (Tokman, 2007).

2.4.5. Sinyal İşlemci ve Gösterge

Sinyallerin görülebilir ve yorumlanabilir hale getirildiği yerdir.

2.5. AAS'de Girişimler ve Zemin Düzeltme Teknikleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel tayinler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, örneğin referans maddesine göre, herhangi bir farklı davranışı girişimlere yol açmaktadır. Girişim kelimesi ile analizde hataya neden olan etmenlerin tümü kastedilmektedir. Girişimler nedenlerine bağlı olarak kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, spektral ve zemin olarak sınıflandırılabilir (Özkan, 2007).

2.5.1. Kimyasal Girişim

Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır: Bunlardan birisi, zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz. Diğer bir neden; serbest atomlar ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler. Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden başlıcası, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle kendiliğinden tepkimesidir. Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimlerde söz konusudur.

Birçok kimyasal girişim, alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Bu pratik değilse, kimyasal girişimler, kimyasal olarak giderilebilir. Bunun için en çok kullanılan yöntemler şunlardır:

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir veya daha genel olarak örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon, örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
3. Tayin edilecek katyon kompleks içinde tutulur (Özkan, 2007).

Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler görülmez.

2.5.2. Spektral Girişimler

Spektral girişim, tayini istenen elementin rezonans çizgisinin ışık kaynağında veya alevde oluşan çizgilerle etkilenmesi sonucu ortaya çıkar (Özkan, 2007). Spektral girişimin başka bir nedeni ise; ışınların saçılmasına neden olan katı tanecikli ürünler veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünleridir. Bu girişimler, gelen ışının gücünü azaltarak pozitif hataya neden olmaktadır. Bu sorunu giderebilmek için sürekli spektrum veren hidrojen ve döteryum lambaları kullanılmaktadır (Başgel, 2005).

2.5.3. Zemin Girişimi

Bir atomik buhar kuvvetli manyetik alana tutulduğu zaman, atomların elektronik enerji seviyelerinde her bir elektronik geçişte birçok absorpsiyon çizgisinin oluşumuna yol açan bir yarıлма gözlenir. Oluşan yeni çizgilerin absorbansları toplamı, onların oluştuğu orijinal çizginin absorbansına tam olarak eşit olmak üzere, bu çizgiler biri diğerinden 0,01 mm'ye kadar ayrılır. Bu durum genel olarak bütün atomik spektrumlarda Zeeman etkisi olarak tanımlanır. 1975'li yıllardan sonra Zeeman etkisinden yararlanmada gelişme olmuş ve ilk defa ticari aletlere uygulanmıştır (Özkan, 2007).

2.5.3.1. Zemin Düzeltme Teknikleri

Zemin düzeltme teknikleri vasıtasıyla analite ait olmayan ışın kayıpları ve bu ışın kayıpları dışında analite ait absorbanlar toplamı ayrı ayrı ölçülür. Burada zemin absorbanı geniş bir dalga boyu aralığında etkilidir. Zamana, sıcaklığa, dalga boyuna ve örnek ortamına bağlı olarak değişir. AAS'de eş zamanlı zemin düzeltme en doğru zemin düzeltme işlemidir. Başlıca zemin düzeltme teknikleri aşağıda açıklanmıştır:

Çift Hat Yöntemi: Çift hat metodunda ilk ölçüm analiz elementinin atomik absorpsiyon tayinin için kullanılan dalga boyunda ölçüm yapılır. Bu ölçüm analiz elementi absorbanı ile zemin sinyalini oluşturan türlerin absorbanlarının toplamını oluşturur. İkinci ölçüm analiz elementinin absorpsiyon yapmadığı ama absorpsiyon dalga boyuna en yakın dalga boyunda absorpsiyon yapan aynı veya başka bir oyuk katot lamba ile yapılır. İkinci ölçüm sadece zemin absorpsiyonunu verir. Çift hat metodunun otomatik veya hızlı bir şekilde uygulanması için iki kanallı atomik absorpsiyon spektrofotometre kullanılır. Birinci kanala yerleştirilen monokromatörle analiz elementinin absorpsiyon dalga boyu seçilir, ikinci kanala yerleştirilen monokromatörle zemin sinyali düzeltilmesi için dalga boyu seçilir (Bakırcıoğlu, 2005).

Self Absorpsiyonla Zemin Düzeltme Yöntemi: Self absorpsiyonla zemin düzeltme yöntemi, yüksek akım uygulaması ile katot lambasından yayılan ışının self absorpsiyon veya self reversal yapması prensibine dayanır. Oyuk katot lambasına yüksek akım uygulandığında büyük miktarda uyarılmamış atom üretilir ve bunlar uyarılmış atomlardan gelen ve yüksek akım nedeniyle genişlemiş emisyonun bandının merkezinin absorplanmasını (self reversal) sağlar. Ayrıca yüksek akım uyarılmamış türlerin emisyon bandı belirgin bir şekilde genişletmektedir. Sonuçta absorpsiyonun meydana geldiği orta kısmın minimum olduğu bir bant oluşur.

Düzeltilmiş absorbanı ölçmek için lambanın birkaç milisaniye düşük akımda çalışması için program yapılır ve daha sonra yaklaşık 300µs yüksek akım uygulanır. Düşük akım uygulandığında toplam absorbanı yüksek akım uygulandığında ise zemin absorpsiyonu

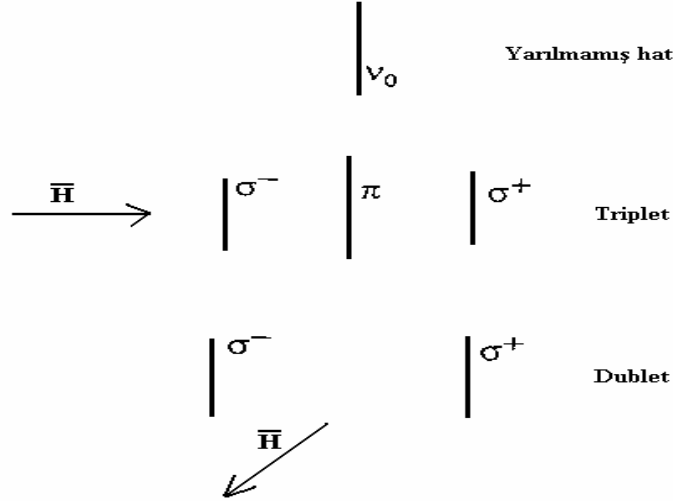
ölçülür. Elektronik aletler ile toplam absorpsiyondan zemin absorpsiyonu çıkartılır ve düzeltilmiş değer elde edilir (Tokman, 2007).

Sürekli Işın Kaynaklı Zemin Düzeltme Yöntemi: Sürekli ışın kaynağı, bugün kullanılan en yaygın zemin düzeltme tekniklerinden birisidir. Bu teknikte, spektrometreye oyuk katot lambasına ek olarak döteryum lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ışına yapabilen bir ışın kaynağı yerleştirilir. Döteryum ark ve oyuk katot lambasının yaydığı ışın, bir dilici yardımıyla atomlaştırıcıya art arda ulaştırılır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışın, atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışın kaynağının yaydığı ışının analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece sürekli ışın kaynağının yaydığı ışımının sadece zemin girişimine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilir. Aradaki fark analit sinyalıdır (Demirel, 2005).

Zeeman Etkili Zemin Düzeltme Yöntemi: Bir atomik spektrum hattı kuvvetli bir manyetik alana maruz bırakıldığında birbirinden az farklı dalga boylarındaki bileşenlerine yarılr. Bu olaya Zeeman etkisi denilir.

Normal Zeeman etkisinde atomun yayılan veya absorplanan hattı bir manyetik alan etkisiyle üç bileşene yarılr (Şekil 2.4.). Merkez bileşen " π " manyetik alana paralel polarize ve orijinal absorpsiyon hattı ile aynı dalga boyundadır. Diğer iki bileşen " σ^+ " ve " σ^- " merkez bileşenin her iki tarafında eşit dalga boyunda uzaklıkta ve manyetik alana dik düzlemde polarizedir. Kaymanın derecesi uygulanan manyetik alanın kuvvetine bağlıdır. Bu üç bileşenin şiddetinin toplamı daima orijinal şiddete (etkilenmemiş hat) eşittir. Normal Zeeman etkiye göre spektral hatların üç bileşene yarılrması sadece singlet hatlı atomlarda ($s=0$ olan terimler) gerçekleşir. Singlet hatlar toprak alkali metallerin (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) ve çinko grubu metallerin (Zn, Cd, Hg) esas rezonans hatlarıdır (Bakırcıoğlu, 2005).

Anormal Zeeman etkisinde ise bileşen sayısı üçten fazladır yani “ π ve σ ” bileşenleri çok sayıda bileşene yarılr. “ σ ” bileşenlerinin dalga boyundaki kaymaları, hem normal hem de anormal Zeeman etkisinde uygulanan manyetik alan ile orantılı olarak değişmektedir (Tokman, 2007).



Şekil 2.4. Manyetik Alanda Spektral Bir Hattın Normal Zeeman Etkisi Yarılması

Işın kaynağına yeterince güçlü bir manyetik alan uygulanırsa “ σ ” bileşenleri bir elektrotermal atomlaştırıcı veya alevli atomlaştırıcıda oluşmuş olan atomik buharların absorpsiyon profilinin dışına kaymaktadır. Böylece rezonans hattın oluşan “ π ” bileşenleri hem atomik hem de atomik olmayan türler tarafından absorplanırken “ σ ” bileşenleri sadece atomik olmayan türler tarafından azaltılmaktadır. Atomlaştırıcıdan sonra yer alan döner bir polarizör sırası ile “ π ve σ ” bileşenlerini monokromatörden geçirir. “ π ve σ ” bileşenlerinin absorpsiyonlarının birbirinden çıkarılması ile düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyalleri elde edilir (Bakırcıoğlu, 2005).

Diğer bir Zeeman düzeltme yönteminde ise manyetik alan ışın kaynağına dikey yönde elektrotermal atomlaştırıcı veya alev ile oluşturulmuş atomik buhara uygulanır. Atomik absorpsiyon hattının “ σ ” bileşenleri kaynaktan gelen rezonans ışığı absorplamayacak kadar kaydırılır. Uygun bir optik polarizörün kullanılması ile oyuk katot lambadan gelen ışın sırasıyla manyetik alana paralel veya dik düzlemde polarize olabilmektedir. Manyetik alana paralel polarize rezonans ışın absorpsiyon hatlarının “ π ” bileşeni

tarafından absorplanır. Buna karşılık manyetik alana dikey polarize olmuş rezonans ışın atomik absorpsiyon hattının σ bileşenleri ile çalışmamaktadır ve σ bileşenlerinin absorpsiyonu söz konusu değildir. Absorpsiyon ortamdaki atomik olmayan türler tarafından ışının saçılması ve moleküler absorpsiyon rezonans ışın kaynağının her iki polarizasyonu için eşit olacaktır. Düzeltilmiş atomik absorpsiyon sinyali her iki polarizasyon için ayrı ayrı absorbanların ölçülüp birbirinden çıkarılması ile elde edilir (Tokman, 2007).

2.6. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Elementlerin Kantitatif Tayini

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme metodu kullanılır.

2.6.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

Atomik absorpsiyon spektrometrisinde elementlerin kantitatif analizi, absorbanın derişimle doğru orantılı olduğu Beer yasasına dayanır. Analizlerde doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılır ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon spektrometrisi ile analiz yapmak zordur. Bundan dolayı analize başlamadan önce analitteki derişim aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır. Ayrıca atomlaşma ve absorban ölçümlerinde kontrol edilemeyen birçok değişken bulunduğu için bir analiz gerçekleştirilirken en az bir standart çözeltinin absorbanı ölçülmelidir.

2.6.2. Standart Ekleme Yöntemi

Lineer kalibrasyon yöntemi ile yapılan analizlerde standartlar tayin elementinin tuzundan hazırlanmış olup içinde örnekteki matriks bileşenleri yer almaz. Dolayısıyla matriks varlığında analitin hassasiyetinin değişmesi halinde örnekteki ve standartlardaki analit absorbanlarının karşılaştırılması hatalı sonuçlara neden olur. Bu

nedenle standartların örnek ile aynı matrikste hazırlanması ve analitlerin aynı bileşimde olması istenir; ancak bu her zaman mümkün ve pratik değildir. Bu nedenle standart ekleme yöntemi uygulanır. Bu yöntemde, analiz çözeltisi uygun oranda seyreltikten sonra balon jöjelere eşit hacimlerde alınır. Birinci kısım balon jöjenin hacmine seyreltilip absorbansı ölçülür. Diğer kısımlara ise değişen miktarlarda (ya farklı konsantrasyonlarda eşit hacimde veya eşit konsantrasyonda farklı hacimlerde) standart analit çözeltisi ilave edilir ve balon jöje hacmine tamamlanarak absorbanslar ölçülür. İlave edilen standart konsantrasyonları “x” ekseninde, absorbans değerleri “y” ekseninde olmak üzere bir grafik çizilir. Çizilen grafikte elde edilen doğrunun konsantrasyon eksenini kestiği noktanın absorbans eksenine olan uzaklığı örnek içindeki analit konsantrasyonunu verir. Bu yöntemin başarısı analitin örnekte bulunan ve standart olarak ilave edilen formlarının aynı davranışı gösterip göstermediğine (yani hassasiyetlerinin farklı olup olmadığına) bağlıdır (Tokman, 2007).

2.7. Analitik Performans Terimleri

2.7.1. Duyarlılık

Duyarlılık en düşük analit derişimini algılayabilme kabiliyetidir. Analitik duyarlılık, tayin edilen elementin cinsine, cihaza ve tayindeki bazı fiziksel ve kimyasal etkenlere bağlıdır. Sisleştirme verimi, molekülün atoma dönüşme oranı ve temel seviyedeki atom sayısı duyarlılığı belirleyen en önemli etkenlerdendir (Uluözlü, 2005).

2.7.2. Gözlenebilme ve Tayin Sınırı

Genel olarak gözlenebilme sınırı %95 ihtimalle belirlenebilen element derişimi veya miktarıdır. Tanık veya buna yakın bir derişimdeki bir çözelti için bulunan değerlerin standart sapmasının iki veya üç katıdır. “DL” ile gösterilir (Uluözlü, 2005).

$$X = X_{k\ddot{o}r} + 3S_{k\ddot{o}r} \quad (1)$$

Genel olarak gözlenebilme sınırı yakınında tayin yapılmaz. Tayinin yapılabileceği gözlenebilme sınırınının 5-10 katı olarak alınır. Bu değere de tayin sınırı denir ve “LOQ” ile gösterilir.

2.7.3. Doğruluk

Ölçülen sonuçlar, doğal olarak “gerçek” ile aynı olmalıdır; ancak analitik işlemlerde çeşitli hataların olması sebebiyle gerçek değere ulaşmak mümkün değildir. Doğruluk, ölçülen bir değer “gerçek” değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlamaıyla bulunan ortalama değer “gerçek” değere yakınlığı olarak tanımlanır ve hata ile belirlenir. Ölçümün doğruluğu, analiz elementinin referans maddeleri kullanılarak veya bağımsız ve farklı analitik metotların uygulanmasıyla elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak belirlenir (Tunçeli, 1998).

2.7.4 Tekrarlanabilirlik

Paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliğidir. Ortalama değerden sapma şeklinde tanımlanır. Standart sapma; bağıl standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma olarak verilir. Yüzde bağıl standart sapma farklı ortalama değerleri olan verilerin karşılaştırılmasında oldukça yararlıdır (Uluözlü, 2005).

2.7.5. Güven Sınırı

Verilen sonucun yüzde kaç ihtimalle belirtilen standart sapma değerleri arasında olduğunu gösterir.

$$GS = X_{ort} \pm ts / \sqrt{N} \quad (2)$$

Eşitliği ile verilir. Burada “ X_{ort} ” ortalama değer “ t ” ölçüm sayısına bağlı olarak belirli güven aralıklarında hesaplanmış sabit “ s ” standart sapma “ N ” ölçüm sayısıdır (Uluözlü, 2005).

2.7.6. Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği ve doğruluğu S/N oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. Bu oran cihazın kalitesine ve örneklemedeki performansın niteliğine bağlıdır (Uluözlü, 2005).

2.8. Örneklerin Hazırlanması

Örneklerin alındıktan sonra analize hazır hale getirilmesine örnek hazırlama denir. Atomik absorpsiyon spektrometrisinde en fazla sulu örnekler kullanıldığından örneklerin ölçüme başlamadan önce çözünürleştirilmesi gerekir. Bunun için de yaş yakma, kuru yakma ve mikrodalga çözme teknikleri kullanılmaktadır.

2.8.1. Yaş Yakma Yöntemi

Bu yöntemde katı örnekler homojenize edildikten sonra sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur. Bir beher içersinde kurutulan örnekten belirli bir miktarda tartılarak üzerine çözünürleştirmede kullanılacak olan reaktif ilave edilir. Kullanılabilecek reaktifler genellikle inorganik asit veya karışımlarıdır. Reaktif ilavesinden sonra örneğin bulunduğu beher üzerine saat camı kapatılarak ısıtıcı üzerinde örnek çözülür. Çözünme zamanı kullanılan reaktiflere göre değişir. Çeker ocakta çözelti berraklaşınca çözünürleştirme işlemine devam edilir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti deiyonize su ile seyreltildikten sonra süzülür ve AAS ile analiz edilir (Tokman, 2007).

2.8.2. Kuru Yakma Yöntemi

En eski çözünürleştirme tekniğidir. Bu teknikte örnekteki organik kısım havada kömürleştirildikten sonra örnek, uygun bir kaba (kroze gibi) alınarak alevde veya kül fırında yakılır. Organik matriks genellikle önce kömürleşir, yanar ve kül şeklinde kalır.

Kalan bu kısım inorganik maddeleri içermektedir. Bazı örneklerde ise oluşan CO₂ gazı karbonat şeklinde kül içinde kalabilir. Bunu önlemek için örnek, oksijence zengin alevde veya saf oksijenle yakılmalıdır. Yakma işlemi sırasında gerek hızı artırmak gerekse tam oksidasyonu sağlamak amacıyla ortama bazı reaktifler eklenebilmektedir. Elementel analizlerde gayet iyi bilinmelidir ki termal olarak kararlı karbon, silisyum ve bor bileşikleri matriks elementlerine dönüşebilmektedirler. Yanma sırasındaki bu tür sorunları gidermek için yanmadan hemen önce veya yanma sırasında ortama HNO₃, H₂SO₄, NH₄NO₃, Mg(NO₃)₂ gibi yükseltgeyici reaktifler katılır. Eğer belirli bileşenlerin kaybının engellenmesi isteniyorsa kül etme esnasında ortama bazı spesifik reaktifler de eklenebilir (Başgel, 2005).

Kuru yakma yöntemi genellikle pek tavsiye edilmemektedir. Bunun nedeni ise selenyum ve civa gibi uçuculuğu yüksek olan elementlerin kayba uğramasıdır. Kuru yakmanın tam olabilmesi için gereken sıcaklık değerlerine ulaşıldığında sodyum ve potasyumda kayıplar da meydana gelebilmektedir.

2.8.3. Mikrodalga Yöntemi

Hem inorganik hem de organik numunelerin parçalanması için mikrodalga fırınların kullanılması ilk önce 1970'lerin ortalarında önerilmiş ve günümüzde numune hazırlama için önemli bir metot haline gelmiştir. Mikrodalga parçalaması hem kapalı hem de açık kapta yürütülebilir; fakat kapalı kap, daha yüksek basınçlar ve sıcaklıklar elde edilebildiği için daha çok tercih edilir (Demirel, 2005).

Bir alev veya ısıtıcı tabla kullanılarak yapılan parçalama işlemlerine göre mikrodalga parçalamasının başlıca üstünlüğü hızlı olmasıdır. Tipik olarak zor numunelerin mikrodalga parçalanması bile beş ile on dakikada tamamlanabilir. Buna karşılık, parçalanma bir alev veya ısıtıcı tabla ile ısıtılarak yapıldığında aynı sonuçlar için birkaç saat gereklidir. Mikrodalga parçalama işlemi sırasında uygulanan güç, parçalama sıcaklığı, ortamda parçalamayla oluşan basınç, zaman ve parçalama reaktifinin kimyasal gücü mutlaka kontrol edilmesi gereken kritik parametrelerdir. Mikrodalga parçalama işlemi açık ve kapalı kaplarda olmak üzere iki farklı şekilde uygulanabilmektedir. Açık

sistemlerde asit/asit karışımı ile örnek birlikte bir tüp içine alınır ve mikrodalga enerjisi gönderilerek ısıtma yapmak suretiyle çözünürleştirme yapılır. Kapalı sistemde ise asit /asit karışımı ile örnek yüksek basınç altında teflon tüp içerisinde etkileştirilir ve mikrodalga enerjisi gönderilerek ısıtma yapmak suretiyle çözünürleştirme gerçekleştirilir (Demirel, 2005; Başgel, 2005).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmalarda, spektroskopik saflıkta maddeler kullanılmıştır. Bu maddeler ve özellikleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	% Derişim	Yoğunluk (g/mL)	Molekül Kütlesi(g/mol)	Firma
HNO ₃	65	1,4	63,01	Merck
H ₂ O ₂	30	1,11	34,02	Merck
HCl	---	---	36,5	Merck
Bakır standart çözeltisi	---	---	---	Carlo Erba
Çinko standart çözeltisi	---	---	---	Carlo Erba
Demir standart çözeltisi	---	---	---	Carlo Erba
Kadmiyum standart çözeltisi	---	---	---	Carlo Erba
Kobalt standart çözeltisi	---	---	---	Carlo Erba
Krom standart çözeltisi	---	---	---	Carlo Erba
Kurşun standart çözeltisi	---	---	---	Carlo Erba
Mangan standart çözeltisi	---	---	---	Carlo Erba

3.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada kullanılan cihazlar aşağıdaki Tablo3.2.'de verilmiştir.

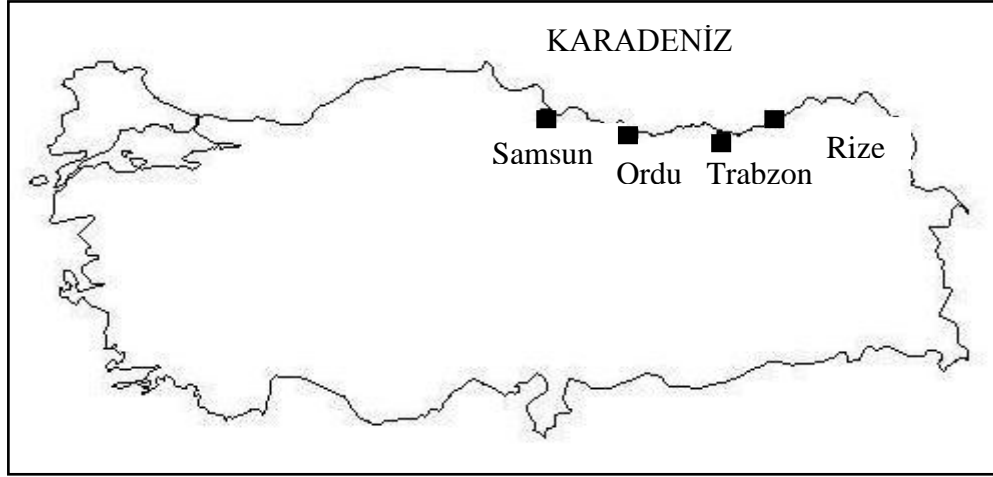
Tablo 3.2. Çalışmada kullanılan cihazlar

Kullanılan Cihaz	Modeli
Analitik terazi	Precisa XB 22A
Atomik absorpsiyon spektrofotometresi	Perkin Elmer Analyst 700
Deiyonize safsu cihazı	Aqua Max-ultra younglin İnst.
Mikrodalga çözme cihazı	Milestone Ethos D Microwave Sistemi

3.3. Örneklerin Toplanması ve Analize Hazırlanması

Örneklerin alınması ve saklanması için kullanılan bütün plastik ve cam kaplar kullanılmada önce iyice yıkanıp daha sonra %10'luk HNO₃ çözeltisinde 24 saat bekletildi ve deiyonize sudan geçirildi.

Balık numuneleri, 2008–2009 yılları arasında ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde Doğu Karadeniz'de çalışma alanı olarsak seçilen Samsun, Ordu, Trabzon ve Rize'den (Şekil 3.1.) alındı. Alınan numuneler polietilenden yapılmış numune kaplarına koyulduktan sonra laboratuara getirildi.



Şekil 3.1. Çalışma İstasyonları.

Alınan balık numunelerinin teşhisleri Yrd. Doç.Dr. Savaş YILMAZ tarafından yapıldıktan sonra (*Mullus barbatus ponticus*, *Sarda sarda*, *Trachurus trachurus*, *Merlangius merlangus*) etüvde 105 °C 'de 48 saat bekletilerek kurutuldu. Kuruyan balıklar toz haline getirildi ve polietilen kaplara konularak analize kadar vakumlu desikatörde bekletildi.

3.3.1. Katı Numunelerin Çözülmesi

Toz haline getirilen balık numunelerini çözmeden önce standart referans madde (NRCC-DORM-2 Dogfish Muscle) kullanılıp çeşitli çözme teknikleri (yaş yakma, kuru yakma, mikrodalga) ve çözücü karışımları uygulanarak, en iyi çözme yöntemi (mikrodalga) ve çözücü karışımı ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 / 6:2$) bulundu.

1 gram balık numunesi alınıp üzerine %65'lik HNO_3 'den 6 mL ve %35'lik H_2O_2 'den 2mL ilave edilerek mikrodalgada (2 dak, 250W; 2 dak, 0W; 6 dak, 250W; 5 dak, 400W; 8 dak, 550W, bekleme: 8 dak) çözüldü. Çözülen balık örneklerinin çözültisi mavi banttı süzülüp deiyonize saf su ile hacim 10 mL'ye tamamlandı.

3.4. Ölçümlerin Yapılması

Balık numunelerindeki metal konsantrasyonlarının ölçülmesi A Perkin Elmer AAnalyst 700 atomik absorpsiyon spektrofotometresinde yapıldı. Çalışma parametreleri üretici firma tarafından önerdiği gibi olup Tablo 3.3.'de verilmiştir.

Tablo 3.3. Çalışma parametreleri

FAAS için şartlar				
Element	Asetilen (L/min)	Hava (L/min)	Dalgaboyu (nm)	Slit aralığı (nm)
Fe	2,0	17,0	248,3	0,2
Cu	2,0	17,0	324,8	0,7
Zn	2,0	17,0	213,9	0,7
Mn	2,0	17,0	279,5	0,2
GFAAS için Şartlar				
Enstrümantal şartlar	Pb	Cd	Co	Cr
Argon Akışı (mL/min)	250	250	250	250
Örnek hacmi (µL)	20	20	20	20
Matriks düzenleyici(µL)	5	10	5	5
Sıcaklık ısı programı, °C (geçiş zamanı(s), bekleme zamanı(s))				
Kurutma 1	100 (5,20)	100 (5,20)	100 (5,20)	100 (5,20)
Kurutma 2	140 (15,15)	140 (15,15)	140 (15,15)	140 (15,15)
Kül etme	700 (10,20)	850 (10,20)	1400 (10,20)	1600 (10,20)
Atomlaştırma	1800 (0,5)	1650 (0,5)	2500 (0,5)	2500 (0,5)
Temizleme	2600 (1,3)	2600 (1,3)	2600 (1,3)	2600 (1,3)

4. BULGULAR

Çalışmada, Karadeniz’den (Samsun, Ordu, Trabzon, Rize) ilkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde toplanan balık (*Mullus barbatus ponticus*, *Sarda sarda*, *Trachurus trachurus*, *Merlangius merlangus*) örneklerinde atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile Fe, Zn, Pb, Cr, Mn, Cu, Cd, Co konsantrasyonları ölçülerek Karadeniz’in mevsimlere göre metal kirlenme seviyeleri incelendi. Örneklerin çözünürleştirilmesinde mikrodalga çözme tekniği ve çözücü karışımı olarakda %65’lik HNO₃ (6 mL) ve %35’lik H₂O₂ (2mL) kullanıldı. Yöntemin doğruluğu standart referans madde (NRCC-DORM-2 Dogfish muscle) ile test edildi. Sonuçlar Tablo 4.1.’de verildi.

Tablo 4.1. Standart referans maddedeki(NRCC-DORM-2 Dogfish muscle) eser element konsantrasyonu, N=4.

Element	Sertifika Değerleri (µg/g)	Bulunan Değerler (µg/g)	Bağlı Hata (%)
Fe	142	140±12,6 ^a	-1,43
Mn	3,66	3,49±2,3	-4,87
Zn	25,6	24,8±2,3	-3,23
Pb	0,065	0,066±0,005	+1,52
Cu	2,34	2,36±0,15	+0,85
Cd	0,043	0,042±0,004	-2,38
Cr	34,7	33,2±1,3	-4,52

a: Ortalama ± standart sapma

Balık örneklerindeki eser element konsantrasyonları Tablo 4.2.’de kuru ağırlık temel alınıp µg/g olarak verildi. Bulunan değerlerin standart sapmaları %10’un altında olup “±” olarak sonuçlarda gösterildi. Örneklerdeki metal konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri grafiğe geçirilip Şekil 4.1 - 4.8’de gösterildi.

Tablo 4.2. Balık türlerindeki eser element konsantrasyonu ($\mu\text{g/g}$), N=4

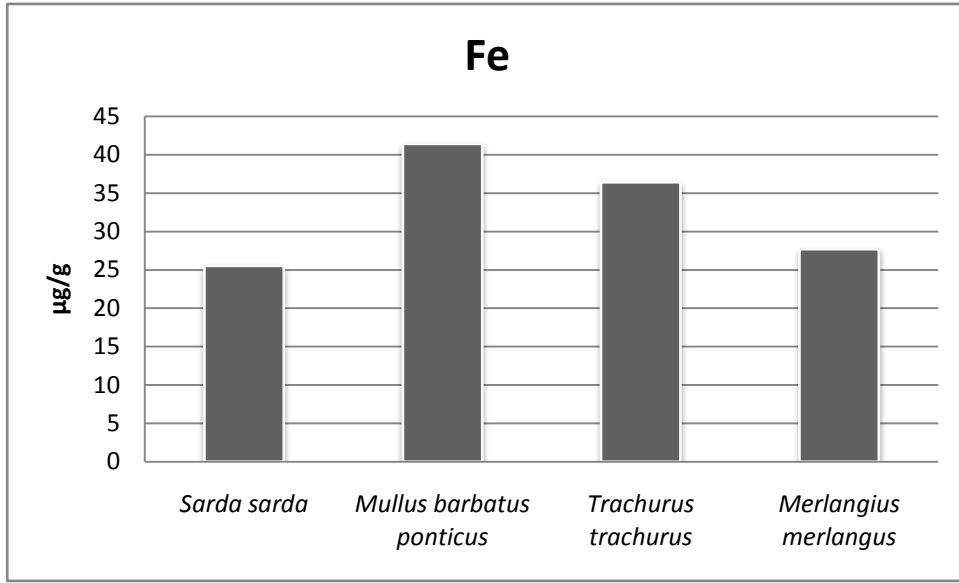
İstasyonlar	Balık Türleri	Mevsimler	Fe	Zn	Pb	Cr	Mn	Cu	Cd	Co	
Samsun	<i>Sarda sarda</i>	Yaz	27,2 \pm 2,7	16,9 \pm 1,3	0,42 \pm 0,04	0,98 \pm 0,1	3,1 \pm 0,3	2,9 \pm 0,3	0,54 \pm 0,05	0,55 \pm 0,06	
		Sonbahar	20,8 \pm 1,9	30,1 \pm 3,0	0,30 \pm 0,03	0,78 \pm 0,08	1,8 \pm 0,2	1,3 \pm 0,1	0,38 \pm 0,04	0,44 \pm 0,04	
	<i>Mullus barbatus ponticus</i>	İlkbahar	57,8 \pm 4,9	15,1 \pm 1,5	0,23 \pm 0,02	0,98 \pm 0,1	1,9 \pm 0,2	1,2 \pm 0,1	0,44 \pm 0,04	0,40 \pm 0,04	
		Yaz	107,2 \pm 9,8	16,8 \pm 1,7	0,25 \pm 0,02	1,1 \pm 0,1	3,4 \pm 0,3	1,8 \pm 0,2	0,62 \pm 0,06	0,67 \pm 0,07	
		Sonbahar	23,3 \pm 2,3	17,8 \pm 1,8	0,17 \pm 0,02	0,56 \pm 0,05	1,3 \pm 0,1	0,76 \pm 0,08	0,18 \pm 0,02	0,40 \pm 0,04	
	<i>Trachurus trachurus</i>	Kış	20,1 \pm 2,0	12,6 \pm 1,2	0,17 \pm 0,02	0,34 \pm 0,03	1,1 \pm 0,1	0,56 \pm 0,06	0,18 \pm 0,02	0,27 \pm 0,03	
		İlkbahar	32,6 \pm 3,1	14,2 \pm 1,4	0,43 \pm 0,04	1,7 \pm 0,2	2,0 \pm 0,2	2,3 \pm 0,2	0,36 \pm 0,04	0,46 \pm 0,05	
		Yaz	63,0 \pm 6,2	17,9 \pm 1,8	0,78 \pm 0,08	2,2 \pm 0,2	2,3 \pm 0,2	3,1 \pm 0,3	0,44 \pm 0,04	0,87 \pm 0,09	
		Sonbahar	25,1 \pm 2,5	22,0 \pm 2,2	0,33 \pm 0,03	0,78 \pm 0,08	1,5 \pm 0,2	2,0 \pm 0,2	0,34 \pm 0,03	0,41 \pm 0,04	
	<i>Merlangius merlangus</i>	Kış	21,6 \pm 1,9	10,5 \pm 1,0	0,24 \pm 0,02	0,55 \pm 0,06	0,73 \pm 0,07	1,8 \pm 0,2	0,34 \pm 0,03	0,27 \pm 0,03	
		İlkbahar	27,1 \pm 2,3	17,1 \pm 1,6	0,37 \pm 0,04	1,3 \pm 0,1	1,9 \pm 0,2	1,7 \pm 0,2	0,22 \pm 0,02	0,43 \pm 0,04	
		Yaz	65,2 \pm 5,9	21,1 \pm 2,1	0,67 \pm 0,07	1,7 \pm 0,2	2,8 \pm 0,3	2,3 \pm 0,2	0,24 \pm 0,02	0,44 \pm 0,04	
		Sonbahar	19,3 \pm 1,9	23,5 \pm 2,4	0,33 \pm 0,03	1,2 \pm 0,1	1,8 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1	0,20 \pm 0,02	0,39 \pm 0,04	
	Ordu	<i>Sarda sarda</i>	Kış	14,4 \pm 1,4	16,1 \pm 1,6	0,28 \pm 0,03	1,1 \pm 0,1	1,8 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1	0,14 \pm 0,04	0,33 \pm 0,03
			Yaz	32,2 \pm 3,0	18,9 \pm 1,7	0,36 \pm 0,04	0,78 \pm 0,08	1,5 \pm 0,2	2,9 \pm 0,3	0,55 \pm 0,05	0,58 \pm 0,06
		<i>Mullus barbatus ponticus</i>	Sonbahar	28,8 \pm 2,9	23,1 \pm 2,0	0,25 \pm 0,03	0,54 \pm 0,05	1,5 \pm 0,2	1,1 \pm 0,1	0,33 \pm 0,03	0,41 \pm 0,04
İlkbahar			47,3 \pm 4,1	15,1 \pm 1,5	0,47 \pm 0,05	1,3 \pm 0,1	2,2 \pm 0,1	1,5 \pm 0,1	0,18 \pm 0,02	0,33 \pm 0,03	
Yaz			51,4 \pm 5,0	15,3 \pm 1,5	0,58 \pm 0,06	1,5 \pm 0,2	2,2 \pm 0,2	1,6 \pm 0,2	0,18 \pm 0,02	0,44 \pm 0,04	
Sonbahar			27,8 \pm 2,8	16,5 \pm 1,6	0,31 \pm 0,03	1,1 \pm 0,1	2,1 \pm 0,2	1,3 \pm 0,1	0,16 \pm 0,02	0,43 \pm 0,04	
Kış			16,1 \pm 1,6	6,4 \pm 0,6	0,30 \pm 0,03	1,1 \pm 0,1	1,6 \pm 0,1	1,0 \pm 0,1	0,15 \pm 0,02	0,34 \pm 0,03	
Yaz			32,2 \pm 3,0	18,9 \pm 1,7	0,36 \pm 0,04	0,78 \pm 0,08	1,5 \pm 0,2	2,9 \pm 0,3	0,55 \pm 0,05	0,58 \pm 0,06	

Tablo 4.2'in devamı

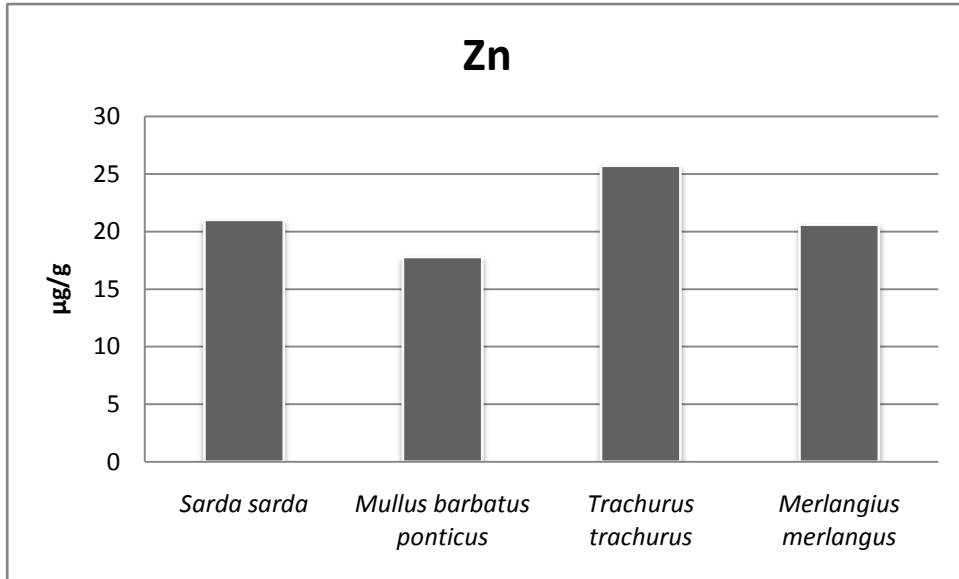
Ordu	<i>Trachurus trachurus</i>	İlkbahar	29,9±3,0	12,8±1,2	0,39±0,04	0,86±0,09	1,6±0,1	2,8±0,3	0,14±0,01	0,53±0,05
		Yaz	39,1±3,9	20,2±1,9	0,86±0,09	1,1±0,1	1,9±0,2	3,1±0,3	0,18±0,02	0,55±0,06
		Sonbahar	20,8±2,8	40,7±4,1	0,61±0,06	0,55±0,06	1,5±0,1	2,3±0,2	0,14±0,01	0,37±0,04
		Kış	18,6±1,9	10,0±1,0	0,36±0,04	0,55±0,06	0,44±0,04	1,3±0,1	0,10±0,01	0,30±0,03
	<i>Merlangius merlangus</i>	İlkbahar	39,7±3,7	23,0±2,3	0,43±0,04	0,55±0,06	6,3±0,6	2,3±0,2	0,20±0,02	0,33±0,03
		Yaz	58,6±5,8	24,3±2,3	0,50±0,05	0,69±0,07	8,7±0,9	2,8±0,3	0,25±0,03	0,39±0,04
		Sonbahar	37,7±3,5	25,9±2,6	0,45±0,05	0,56±0,06	5,7±0,5	1,8±0,2	0,20±0,02	0,21±0,02
		Kış	28,2±2,8	19,5±1,9	0,43±0,04	0,55±0,06	3,6±0,4	1,6±0,2	0,12±0,01	0,21±0,02
Trabzon	<i>Sarda sarda</i>	Yaz	17,2±1,7	15,9±1,6	0,22±0,02	0,58±0,06	2,1±0,2	2,3±0,2	0,34±0,03	0,35±0,04
		Sonbahar	16,8±1,6	23,1±2,0	0,20±0,02	0,38±0,04	1,6±0,2	1,3±0,1	0,23±0,02	0,24±0,02
	<i>Mullus barbatus ponticus</i>	İlkbahar	56,1±1,6	16,1±1,6	0,41±0,04	0,55±0,06	3,7±0,4	1,8±0,2	0,27±0,03	0,40±0,04
		Yaz	57,3±5,6	22,1±2,2	0,66±0,07	0,57±0,06	4,1±0,4	2,0±0,2	0,30±0,03	0,42±0,04
		Sonbahar	54,8±5,6	30,0±2,8	0,40±0,04	0,55±0,06	3,1±0,3	1,6±0,2	0,26±0,03	0,27±0,02
		Kış	16,4±1,4	13,4±1,2	0,33±0,03	0,41±0,04	2,5±0,2	1,3±0,2	0,22±0,02	0,18±0,02
	<i>Trachurus trachurus</i>	İlkbahar	45,3±4,5	34,4±3,4	0,67±0,07	0,55±0,06	1,5±0,1	2,8±0,3	0,22±0,02	0,34±0,03
		Yaz	65,5±6,4	41,2±4,1	1,1±0,1	1,1±0,1	1,8±0,2	3,6±0,4	0,35±0,04	0,40±0,04
		Sonbahar	41,7±4,1	52,9±5,3	0,78±0,08	0,55±0,06	1,4±0,1	2,1±0,2	0,19±0,02	0,31±0,03
		Kış	35,4±3,3	17,4±1,7	0,52±0,05	0,55±0,06	1,0±0,1	2,0±0,2	0,15±0,02	0,27±0,03
	<i>Merlangius merlangus</i>	İlkbahar	14,7±1,4	18,3±1,8	0,57±0,06	0,55±0,06	2,2±0,2	1,8±0,2	0,18±0,02	0,24±0,02
		Yaz	21,7±2,2	19,5±1,9	0,71±0,07	0,56±0,06	3,7±0,4	1,9±0,2	0,25±0,03	0,34±0,03
Sonbahar		13,9±1,4	20,5±2,1	0,50±0,05	0,55±0,06	1,9±0,2	1,5±0,2	0,18±0,02	0,18±0,02	
Kış		9,6±0,9	16,3±1,6	0,43±0,04	0,55±0,06	1,3±0,1	1,3±0,1	0,17±0,02	0,14±0,01	

Tablo 4.2'in devamı

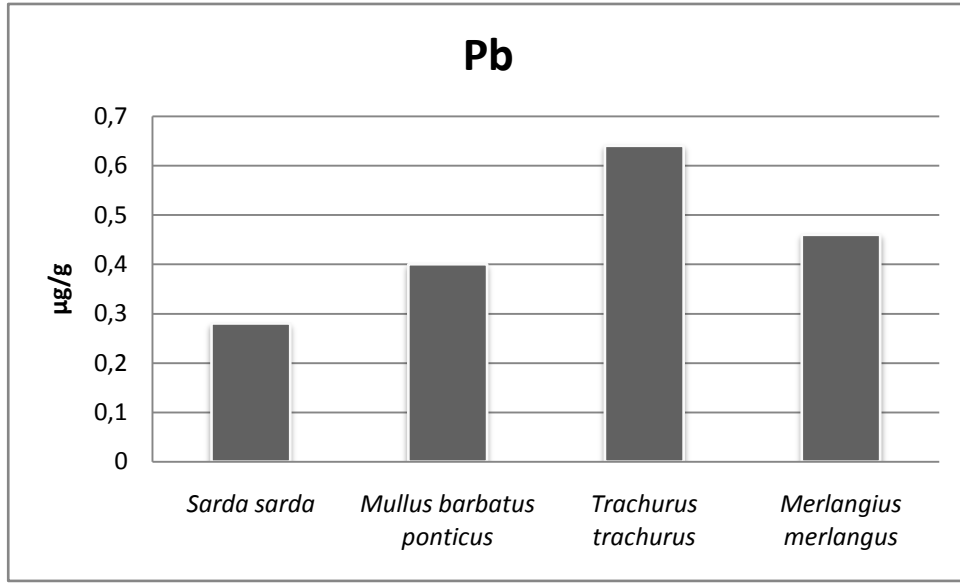
Rize	<i>Sarda sarda</i>	Yaz	37,2±3,7	18,9±1,9	0,32±0,03	0,65±0,07	2,1±0,2	1,9±0,2	0,24±0,02	0,35±0,04	
		Sonbahar	23,8±2,1	20,7±2,3	0,18±0,02	0,43±0,04	1,0±0,1	1,3±0,1	0,18±0,02	0,24±0,02	
	<i>Mullus barbatus ponticus</i>	İlkbahar	32,1±3,1	24,1±2,4	0,65±0,07	1,7±0,2	2,9±0,3	1,8±0,2	0,16±0,02	0,57±0,05	
		Yaz	33,2±3,2	24,5±2,5	0,71±0,07	1,7±0,2	3,1±0,3	1,9±0,2	0,18±0,02	0,58±0,06	
		Sonbahar	31,2±3,1	24,9±2,5	0,44±0,04	1,2±0,1	2,1±0,2	1,6±0,2	0,10±0,01	0,57±0,06	
	<i>Trachurus trachurus</i>	Kış	30,3±3,0	14,3±1,4	0,36±0,04	1,1±0,1	2,1±0,2	1,3±0,1	0,10±0,01	0,44±0,04	
		İlkbahar	41,7±4,1	30,4±3,0	0,86±0,09	1,1±0,1	0,79±0,08	2,2±0,2	0,22±0,02	0,34±0,03	
		Yaz	55,6±5,5	31,4±3,1	0,93±0,09	1,5±0,2	1,7±0,2	3,1±0,3	0,16±0,02	0,46±0,04	
		Sonbahar	27,9±2,8	36,6±3,6	0,80±0,08	0,98±0,1	0,56±0,06	1,8±0,2	0,10±0,01	0,34±0,03	
	<i>Merlangius merlangus</i>	Kış	18,1±1,8	18,6±1,9	0,54±0,05	0,55±0,06	0,55±0,06	1,8±0,2	0,10±0,01	0,21±0,02	
		İlkbahar	25,6±2,6	18,2±1,8	0,36±0,04	1,1±0,1	3,7±0,4	1,6±0,2	0,12±0,01	0,20±0,02	
		Yaz	26,1±2,6	21,3±2,1	0,58±0,06	1,1±0,1	6,6±0,7	1,7±0,2	0,15±0,02	0,24±0,02	
		Sonbahar	24,3±2,4	28,8±2,9	0,50±0,05	0,56±0,06	3,5±0,3	1,5±0,2	0,10±0,01	0,19±0,02	
			Kış	17,7±1,7	16,1±1,6	0,30±0,03	0,56±0,06	2,6±0,3	1,3±0,1	0,10±0,01	0,19±0,02



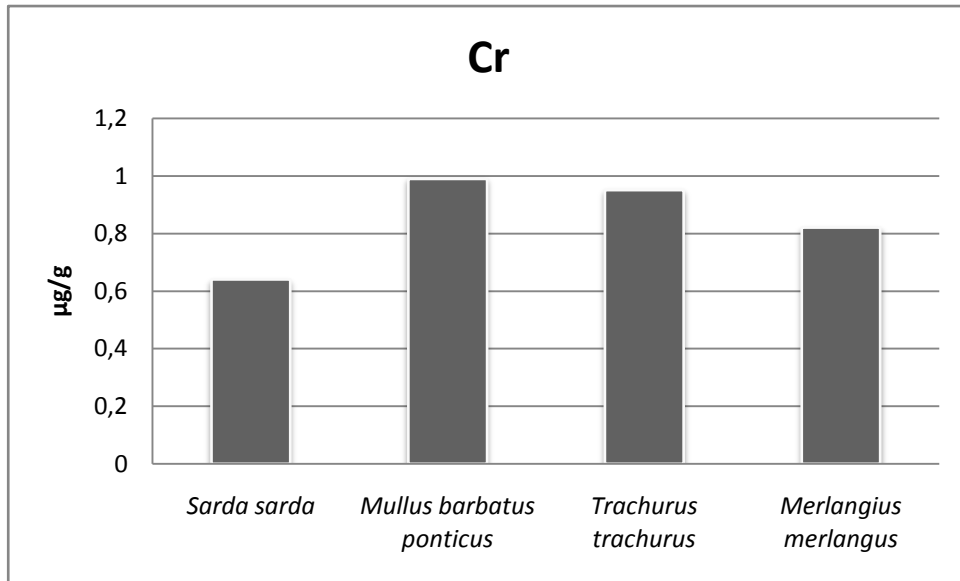
Şekil 4.1. Balık numunelerindeki Fe konsantrasyonu



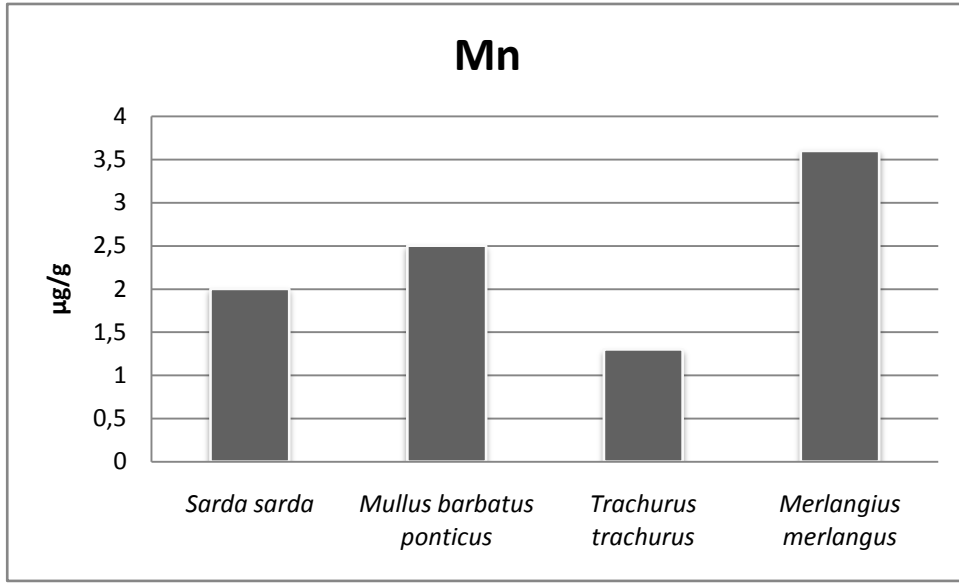
Şekil 4.2. Balık numunelerindeki Zn konsantrasyonu



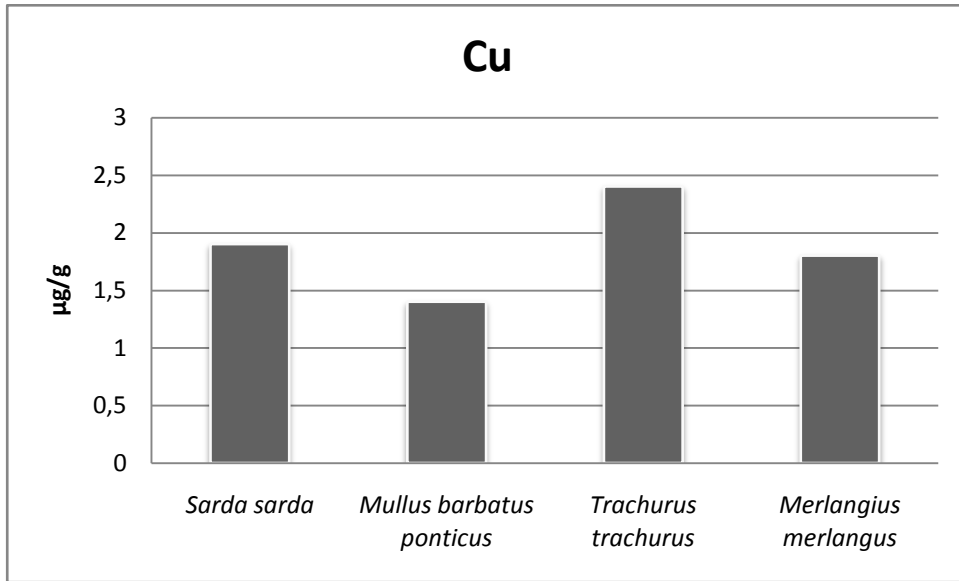
Şekil 4.3. Balık numunelerindeki Pb konsantrasyonu



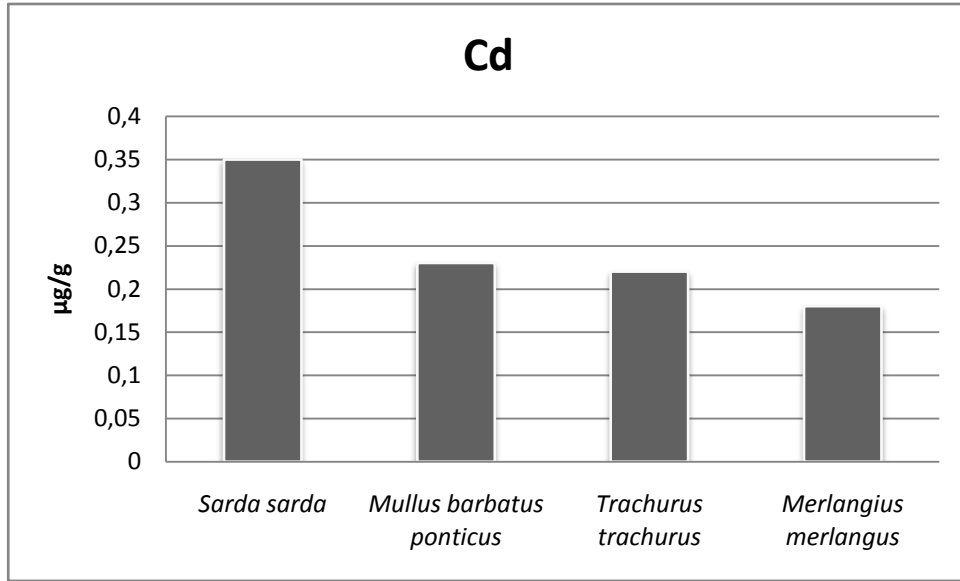
Şekil 4.4. Balık numunelerindeki Cr konsantrasyonu



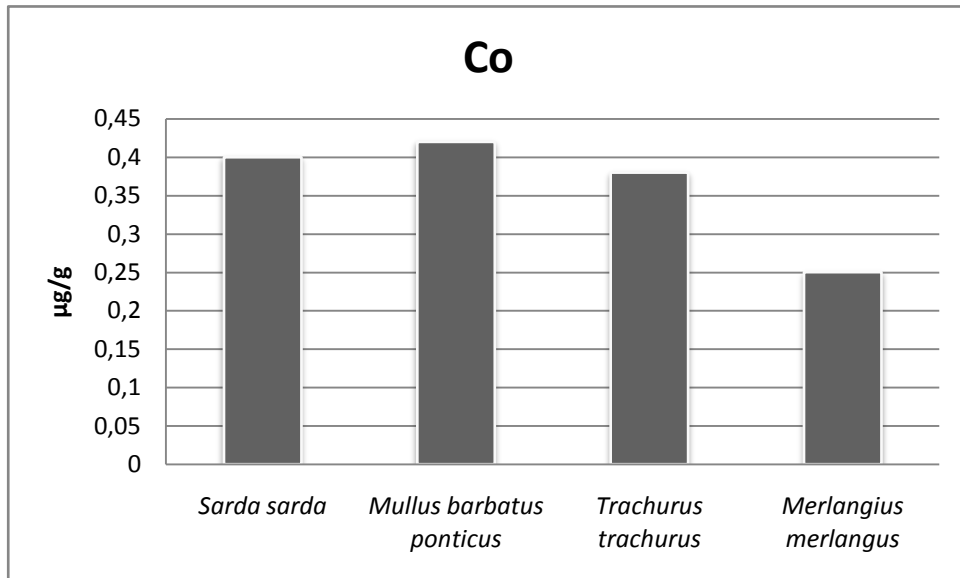
Şekil 4.5. Balık numunelerindeki Mn konsantrasyonu



Şekil 4.6. Balık numunelerindeki Cu konsantrasyonu



Şekil 4.7. Balık numunelerindeki Cd konsantrasyonu



Şekil 4.8. Balık numunelerindeki Co konsantrasyonu

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Balık örneklerindeki ortalama Demir, Çinko, Kurşun, Krom, Mangan, Bakır, Kadmiyum ve Kobalt konsantrasyonu sırasıyla 25,5–41,4; 17,8–25,7; 0,28–0,64; 0,64–0,99; 1,3–3,6; 1,4–1,9; 0,18–0,35 ve 0,25–0,42 µg/g olarak bulundu.

Bu verilere göre örneklerdeki metal konsantrasyonları büyükten küçüğe doğru sıralanırsa Fe>Zn>Mn>Cu>Cr>Pb>Co>Cd gibidir. En yüksek Fe *Mullus barbatus ponticus*, Zn ve Pb *Trachurus trachurus*, Cu ve Cd *Sarda sarda* Mn *Merlangius merlangus* türlerinde bulunmuştur. Yaz mevsimindeki Fe, Pb, Cr, Mn, Cu, Cd ve Co konsantrasyonu ve sonbahar mevsimindeki Zn konsantrasyonu diğer mevsimlerdekinden daha yüksek olduğu görülmüştür.

En yüksek demir konsantrasyonu yaz için *Mullus barbatus ponticus*'da (107,2 µg/g), en düşük demir konsantrasyonu kış için *Merlangius merlangus*'da (9,6 µg/g) bulundu. Durali ve arkadaşları, Tüzen ve Soylak farklı balık türleri için yapıları çalışmalarda ortalama demir konsantrasyonlarını sırasıyla; 7,15–16,5 ; 10,2–30,3 µg/g olarak bulmuşlardır (Dural ve ark., 2007; Tuzen ve Soylak, 2007). Bizim sonuçlarımız bu değerlerden daha yüksek çıkmıştır.

Balık numunelerindeki ortalama çinko konsantrasyonu *Mullus barbatus ponticus*'da 17,8 µg/g ve *Trachurus trachurus*'da 25,7 µg/g olarak bulundu. Bu sonuç Özden ve arkadaşlarının sonuçları (7.603–25.901 mg/kg), Bustamante ve arkadaşlarının sonuçları (9.2–33.2 mg/kg) ile uyumludur (Ozden ve ark., 2009; Bustamante ve ark., 2003). Bizim bulduğumuz çinko değerleri Türkmen ve arkadaşlarının 42,6 mg/kg olarak literatüre kaydettiği çinko değerinden daha düşüktür (Turkmen ve ark., 2007).

Analiz edilen balık numunelerindeki ortalama kurşun içeriği 0,28 µg/g - 0,64 µg/g olarak bulundu. Bu değerler literatürde verilen değerlerden daha düşüktür (Turkmen ve ark., 2005; Dural ve ark., 2007).

Balık örneklerindeki krom, mangan ve kobalt konsantrasyonu sırasıyla; 0.34-2.2 µg/g, 0.44-8.7 µg/g ve 0.14-0.87 µg/g olarak bulunmuştur. Tüzen aynı bölgede yaptığı çalışmada balık türlerindeki krom ve mangan birikimini sırasıyla 0,63–1,74 ve 2,76–9,10 µg/g olarak bulmuştur(Tuzen, 2009). Bu değerler bizim bulduğumuz değerler ile benzerdir. Fakat Türkmen ve arkadaşları bizim bulduğumuz değerlerden daha yüksek krom ve mangan değerlerini literatüre kaydetmişlerdir (Turkmen ve ark., 2007, 2009). Özden ve arkadaşları ile Nadir ve arkadaşları farklı balık türleri için kobalt değerini sırasıyla 0.111–1.062 mg/kg ve 8.4 µg/g olarak kaydetmişlerdir (Ozden ve ark., 2009; Nardi ve ark., 2009). Bizim kobalt değerlerimiz Özden ve arkadaşlarının değerlerinden daha yüksek, Nadir ve arkadaşlarının değerlerinden daha düşüktür.

Balık türlerindeki bakır değerleri 1.4-1.9 µg/g olarak bulundu. En yüksek bakır seviyesi *Sarda sarda*'da ve en düşük bakır seviyesi *Mullus barbatus ponticus* gözlenmiştir. Bulduğumuz bakır değerleri Tüzen ve Soylak'ın 2007'de yaptığı çalışmada buldukları bakır değeri ile benzer, Özkan ve arkadaşlarının değerlerinden (0.586- 3.547 mg/kg) daha düşüktür (Ozden ve ark., 2009).

Ortalama kadmiyum konsantrasyonu 0.18 ile 0.35 µg/g arasındadır. Bu değerler Mormede ve Davies, Türkmen ve arkadaşlarının kaydettiği değerlerden daha yüksektir (Mormede ve Davies, 2001; Turkmen ve ark., 2005). Durali ve arkadaşları balık türlerinde kadmiyum konsantrasyonunu 0.03 - 0.30 µg/g olarak kaydetmişlerdir (Durali ve ark., 2007). Bizim değerlerimiz bu değerlerden yüksektir.

Türk Gıda Kodeksinin balıklarda bulunmasına izin verdiği en yüksek Zn, Pb, Cu ve Cd miktarları sırasıyla; 50 mg/kg, 0.3 mg/kg, 20 mg/kg ve 0,10 mg/kg'dır (Anonim, 2008). Bizim bulduğumuz Zn ve Cu değerleri Türk Gıda Kodeksinin izin verdiği değerlerden daha düşük, Pb ve Cd değerleri ise yüksek olarak bulunmuştur.

İlkbahar, yaz, sonbahar ve kış mevsimlerinde alınan balık numunelerinde ölçülen eser element miktarının en yüksek değer sonbahar ve yaz sezonunda kaydedilmiştir. Bunun nedeni sonbaharda artan yağış oranı ile birlikte kirlilik yaratan elementlerin daha fazla etkili olmasıdır. Bölgedeki fabrikaların yaz aylarında tam kapasite ile çalışmaları ve

atıklarını akarsu yataklarına vermesi de kirlenmenin artmasına neden olmaktadır. Ayrıca tarımsal ilaçların ve kimyasal gübre kullanımının da bu sezonlarda artması kirlenmeyi arttırdığı tahmin edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Akgüç, N., 2007. Muğla İli'nde Ağır Metal Kirliliğinin Tespiti İçin *Pyracantha Coccinea* Roem. (Rosaceae)'nın Biyomonitör Olarak Kullanılması. (Yüksek lisans tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, İstanbul.
- Anonim, 2009a. Balık Türleri. http://www.sadikoğlu.info/Balık_tur_lo.htm. (Ağustos 2009)
- Anonim, 2009b. Food-info. <http://www.food-info.net/tr/metal/intro.htm> (Eylül 2009).
- Anonim, 2009c. Çinko fazlalığı ve Çinkonun Zararları. <http://bitkimarketim.blogcu.com/cinko-fazlaligi-ve-cinkonun-zararlari/6451413>. (Aralık 2009)
- Anonim, 2009d. Tübitak Bilim ve Teknik Dergisi – Periyodik Tablo. www.biltek.tubitak.gov.tr/bilgipaket/periodik/kullanim (Nisan 2009)
- Anonim, 2009e. Biyo Elementler II. www.aof.edu.tr/kitap/EHSM/1222/unite17.pdf (Şubat 2009)
- Anonim, 2009f. Yerüstü Suları ve Kirliliği. http://www.cevreorman.gov.tr/su_02.htm. (Eylül 2009)
- Anonim, 2009g. İstanbul Akvaryum Kulübü. www.akvaryumkulubu.org. (Şubat 2009)
- Anonim, 2008. Gıda maddelerindeki belirli kirleticileri için ayarlanan maksimum seviyenin düzenlenmesi. Resmi Gazete, 17 Mayıs, 2008, Sayı:26879.
- Anonim, 2002a. Su Ürünleri Kanunu ve Su Ürünleri Yönetmeliği, Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Ankara.
- Anonim, 2002b. Gıda maddelerindeki belirli kirleticileri için ayarlanan maksimum seviyenin düzenlenmesi. Resmi Gazete, 16 Ekim, 2002, Sayı:24908.
- Anonim, 1997. TGK. “ Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği”, Dünya Yayıncılık, İstanbul.
- Anonim, 1996. WHO (World Health Organization), “Trace Elements in Human Nutrition and Health”, Geneva.
- Aydın, E. M. ve Yıldız, S., 2004. Konya Ana tahliye kanalında ağır metal kirliliğinin ICPAES tekniği ile incelenmesi, I. Ulusal Çevre Kongresi, Konya.
- Bakırcıoğlu, Y., 2005. Bazı Eser Elementlerin DETA (Dietilentriamin) Polimeri Üzerinde Zenginleştirilerek Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile Tayini. (Doktora lisans tezi), Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Edirne.

- Başgel, S., 2005. Çeşitli Şifalı Bitkilerde Eser Element Ve Bazı Önemli Polifenollerin Tayini. (Yüksek lisans tezi), İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Malatya.
- Bat, L. ve Raffaelli, D., 1998. Sediment toxicity testing: A bioassay approach using the amphipod *Corophium volutator* and the polychaete *Arenicola marina*. *J.exp. Mar. Biol. Ecol.*, 217-239 s.
- Baykut, F. Aydın, Baykut, S., 1987. Çevre Kirlenme ve Koruma, Mühendislik Fakültesi yayınları, İstanbul.
- Bustamante, P., Bocher, P., Cherel, Y., Miramand, P., Caurant, F., 2003. Distribution of trace elements in tissues of benthic and pelagic fish from the Kerguelen Islands. *Sci. Total Environ.* 313, 25–29.
- Ciminli, C.S., 2005. Gölbaşı Gölü'nde Su ve Bazı Canlı Organizmalarda Ağır Metal Birikimi. (Yüksek lisans tezi), Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalı, Antakya.
- Çalışkan, E., 2005. Asi Nehri'nde su, sediment ve Karabalık (*Clarias gariepinus* Burchell, 1822)'ta ağır metal birikiminin araştırılması. (Yüksek lisans tezi), Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalı, Hatay.
- Çetinbas, A., 2003. 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, Ankara.
- Demirel, Ş., 2005. Bazı Gıda Maddelerinde Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Eser Metal Tayini. (Yüksek lisans tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Tokat.
- Dökmeci, İ., 1988. Toksikoloji. Nobel Tıp Kitabevi, İstanbul.
- Dural, M., Göksu, M.Z.L., Ozak, A.A., 2007. Investigation of heavy metal levels in economically important fish species captured from Tuzla lagoon. *Food Chem.* 102, 415–421.
- Erçal, E., 2007. Kuzey Kıbrıs Güzelyurt, Girne ve Mağusa Körfezlerinde Ağır Metal Kirliliğinin İzlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Gündüz, T., 1997. Kantitatif Analiz Ders Kitabı, Ankara.

- Gündüz, T., 1990. *Instrumental Analiz*, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- Güray, Ç., 1999. *Çeşitli gıda maddelerinde ağır metallerin incelenmesi*. (Yüksek lisans tezi), Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Kahvecioğlu, Ö.; Kartal, G.; Güven, A.; Timur, S., 2004. *Metallerin Çevresel Etkileri- I*, İTÜ Metalurji Mühendisliği, İstanbul.
- Kamalak, F., 2006. *Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu ve Kaynak Sularındaki Kurşun, Kadmiyum ve Bakırın Birlikte Çöktürme/Özenginleştirme ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini*. (Yüksek lisans tezi), Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.
- Köse, E., 2007. *Enne Barajı'nda Yaşayan Balıklarda Ağır Metal Birikiminin Araştırılması*. (Yüksek lisans tezi), Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalı, Kütahya.
- Mendil, D., Uluözlü, Ö.D., Hasdemir, E., Tüzen, M., Sarı H., Suiçmez M., 2005. *Determination Of Trace Metal Levels In Seven Fish Species In Lakes In Tokat, Turkey*. *Food Chemistry* pp.175-179.
- Mendil, D., Uluözlü, Ö.D., 2007. *Determination of trace metal levels in sediment and five fish species from lakes in Tokat, Turkey*. *Food Chemistry* 101(2), 739-745.
- Mormede, S., Davies, I.M., 2001. *Trace elements in deep-water fish species from the Rockall Through*. *Fish. Res.* 51, 197–206.
- Nardi, E.P., Evangelista, F.S., Tormen, L., Saint'Pierre, T.D., Curtius, A.J., Souza, S.S., Barbosa, Jr.F., 2009. *The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples*. *Food Chemistry*, 112(3), 727-732.
- Nuhoğlu, Y. ve Öymen, T., 1993. *Doğu Karadeniz Bölgesi (Bölümü) Su Kaynakları Kirliliği İle Balık Popülasyonları Arasındaki İlişkinin İncelenmesi*. *Ekoloji*, 6. Sayı (Ocak-Şubat-Mart), 28-33.
- Özkan, T., 2007. *Kahramanmaraş Bölgesindeki Akarsu ve Kaynak Sularındaki Demir, Nikel, Kobalt ve Kromun Birlikte Çöktürme/Özenginleştirme ve Alev Atomik Absorpsiyon Spektrometresiyle Tayini*. (Yüksek lisans tezi), Kahramanmaraş

- Sütçü İmam Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.
- Özden, O., Erkan, N., Deval, M.C., 2009. Trace mineral profiles of the bivalve species *Chamelea gallina* and *Donax trunculus*. Food Chemistry, 113(1), 222-226.
- Radjaei, A., 2006. Kuzey Marmara Denizi'ndeki Karagöz İstavrit Balığında (*Trachurus trachurus* L., 1758) Bazı Ağır Metal Birikimleri. (Yüksek lisans tezi), Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalı, İstanbul.
- Sunlu, U., 1990. Ağır Metallerin Su Ürünlerine Olan Etkileri. Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Temel Bilimler Bölümü, İzmir.
- Tokman, N., 2007. Çeşitli Örneklerde Eser Element Analizinde Farklı Çözme Tekniklerinin Karşılaştırılması. (Yüksek lisans tezi), Marmara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Tosun, F., 1992. Bitki Yetiştiriciliğinin Fizyolojik Esasları, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Ziraat. Fakültesi Ders Notu No: 5, Samsun.
- Tuna, A.L.; Yağmur, B.; Akerlerler, H.; Kılınç, R.; Yokaş, İ.; Bürün, B., 2005. Muğla Bölgesindeki Termik Santrallerden Kaynaklanan Kirlilik Üzerine Araştırmalar, Muğla Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Kesin Raporu, Muğla.
- Tunçeli, A., 1998. Altın, Gümüş ve Palladyumun Amberlit XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini. (Doktora tezi), Gazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.
- Türkmen, M., Türkmen, A., Tepe, Y., Tare, Y., Ateş, A., 2009. Determination of metals in fish species from Aegean and Mediterranean seas. Food Chemistry, 113(1), 233-237.
- Türkmen, M., Türkmen, A., Tepe, Y., 2007. Metal contamination in five species from Black, Marmara, Aegean and Mediterranean seas, Turkey. J. Chil. Chem. Soc., 52, 1314-1318.
- Turkmen, A., Turkmen, M., Tepe, Y., Aykut, I., 2005. Heavy metals in three commercially valuable fish species from Iskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey. Food Chem. 91, 167-172.
- Tüzen, M., 2009. Toxic and essential trace elemental contents in fish species from the Black Sea, Turkey. Food and Chemical Toxicology, 47(8), 1785-1790.

- Uluözlü, .D., 2005. Tokat Yöresi Bazı Sulama Gletlerinin Suyunda ve Balıklarında Eser Element Tayini. (Yüksek lisans tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Tokat
- nsal, M., Doğan, M., Ataç, ., Yemenicioğlu, S., Akdoğan, S., Kayıkçı, Y., Aktaş, M., 1992. Orta ve Doğu Karadeniz’de Ekonomik nemi Olan Deniz Organizmalarında İz Elementlerin Belirlenmesi, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı Trabzon Su rnleri Araştırma Enstitüsü, Proje No: DEBAG-18/G, 52s., Erdemli.
- nsal, M., 1995. Orta ve Doğu Karadeniz’de Ağır Metal Kirliliğinin Karasal Kaynaklarının Belirlenmesi, Proje No: DEBAG 21/G, Mersin.

ÖZGEÇMİŞ

Zafer DEMİRCİ, 1978 Yılında Trabzon'un Of ilçesinde doğdu. İlkokulu Çukurkent Köyü İlkokulu, Ortaokulu Balaban Ortaokulu, Liseyi Trabzon Fatih Lisesi'nde tamamladı. 1999–2000 eğitim öğretim yılında Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesinden Kimya Öğretmeni unvanıyla mezun oldu. 2007–2008 eğitim öğretim yılında Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.